

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGIA "Prof. Jorge A. Sabato"

ISTD 02/99

Estudio de la Formación de Fases a Alta Temperatura en los Sistemas Zr-Al₂O₃ y Zr(Nb)- Al₂O₃*.

por Mag. Claudio Ariel Danón

Director

Dra. Delia Arias

(*) Tesis para optar al título de *Doctor en Ciencia y Tecnología-mención Materiales*

República Argentina

1999

A mi esposa Aurora

*A los que aquí encuentren
una pequeña señal
que haga más claro el camino.*

Resumen

En la presente Tesis se aborda el problema de la interacción metal-cerámico desde el punto de vista de las transformaciones de fase y procesos de difusión reactiva en estado sólido que tienen lugar a partir de dicha interacción.

La configuración experimental elegida para ello fue la de cuplas o pares difusionales, con placas de Zr o aleaciones Zr(Nb) como componente metálico y placas de Al_2O_3 como componente cerámico. Dichos pares fueron tratados térmicamente en un rango de temperaturas comprendido entre 1030 y 1300 °C durante tiempos variables. Como resultado de la reacción de estado sólido entre el metal y el cerámico se observó el desarrollo de una compleja zona de difusión, que incluyó la formación de una secuencia de fases de distinto carácter: compuestos intermetálicos y soluciones sólidas formados a alta temperatura, fases precipitadas durante los enfriamientos. Las características de esta secuencia fueron dependientes de la temperatura y tiempo de tratamiento.

La zona de reacción-difusión fue caracterizada mediante técnicas de microscopía óptica y electrónica de barrido, difracción de rayos X y microanálisis cuali y cuantitativo. En el caso del microanálisis cuantitativo la presencia de O en el sistema obligó a introducir métodos diseñados para el análisis de películas delgadas sobre sustratos. Asimismo, el estudio de la influencia de la topografía del borde de la placa metálica en las composiciones medidas recibió particular atención.

Los resultados obtenidos abarcan:

1. Aspectos particulares, referidos a cada tipo de estructura encontrada dentro de la zona de difusión. De este modo, se realizó un estudio del comportamiento del O y el Nb como aleantes minoritarios en el sistema de compuestos intermetálicos Zr-Al, que arrojó datos sobre tendencias de solubilidad de esos elementos en el mencionado sistema. Asimismo, se postuló un mecanismo celular de transformación en el caso de la llamada zona precipitada en aleaciones Zr-Al-O y se observó la influencia del Nb sobre dicho mecanismo.
2. Información experimental que, convenientemente evaluada, aporta al conocimiento de varios diagramas ternarios o cuaternarios: Zr-Al-O, Zr-Nb-Al-O, Zr-Nb-O, en la región rica en Zr. En los casos Zr-Al-O y Zr-Nb-O se encontraron discrepancias con la información existente en la literatura.

Abstract

In the present work we consider the problem of metal-ceramic interaction from the point of view of the phase transformations and reaction-diffusion processes which take place in such an interaction.

The experimental approach chosen was that of diffusion couples, with Zr or Zr(Nb) alloy plates as metallic component and Al_2O_3 plates as the ceramic ones. The couples were heat-treated in a temperature range from 1030 to 1300 °C during different periods of time. As a result of the metal-ceramic solid state reaction, a complex diffusion zone was observed which included a sequence of phases of different characteristics: intermetallic compounds, solid solutions formed at high temperatures, and phases precipitated during cooling. The features of this sequence were both time and temperature-dependent.

The reaction-diffusion zone was characterized by means of optical microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction and electron probe microanalysis. In the case of quantitative microanalysis, we have used methods designed for thin-film on substrates analysis due to the presence of O in the system. The study of the influence of the topography on the compositions measured in the metallic edge received particular attention as well. Observations with a transmission electron microscope were also carried out on a Zr-Al-O alloy especially prepared.

The results obtained include:

1. Particular aspects, referred to each type of structure found in the couples. Thus, we have studied the behavior of Nb and O as minor alloying elements in the system of Zr-Al intermetallic compounds; this study showed the solubility trends of those elements in that system. Likewise, we have postulated a cellular transformation mechanism in the case of the precipitated zone in Zr-Al-O alloys and observed the influence of Nb on that mechanism.
2. Experimental information which, suitably assessed, contributes to the knowledge of many ternary or quaternary equilibrium diagrams: Zr-Al-O, Zr-Nb-O, Zr-Nb-Al-O, in their Zr-rich region. In the cases of Zr-Al-O and Zr-Nb-O isothermal sections we have found discrepancies with previous reported work.

Índice

Introducción.....1

Capítulo I: Fundamentos y antecedentes

I.1 Consideraciones sobre termodinámica de pares difusivos.....5

 I.1.1 Morfología en pares difusivos.....5

 I.1.2 Fases formadas en pares difusivos comparadas con el diagrama de fases

 I.1.2.1 Caso de pares binarios.....6

 I.1.2.1.a Nucleación.....7

 I.1.2.1.b Crecimiento.....9

 I.1.2.2 Caminos difusivos en sistemas ternarios.....12

I.2 El sistema Zr-Al₂O₃

 I.2.1 El circonio.....15

 I.2.2 La alúmina.....15

I.3 Diagramas de equilibrio asociados al sistema Zr-Al₂O₃

 I.3.1 Sistema binario Zr-Al.....15

 I.3.2 Sistema binario Zr-O.....17

 I.3.3 Antecedentes en el estudio de la combinación Zr-Al₂O₃ y diagrama ternario

 Zr-Al-O18

I.4 Diagramas de equilibrio asociados al sistema Zr(Nb)-Al₂O₃

 I.4.1 El niobio.....20

 I.4.2 Sistema Zr-Nb.....20

 I.4.3 Sistema Zr-Nb-Al.....21

 I.4.4 Sistema Zr-Nb-O.....22

 Referencias24

Capítulo II: Trabajo experimental

II.1 Procedimiento experimental

 II.1.1 Materiales de partida.....26

 II.1.2 Realización de las experiencias.....26

II.2 Técnicas de análisis

 II.2.1 Metalografía y microscopía óptica y electrónica de barrido.....28

 II.2.2 Difracción de Rayos X.....29

 II.2.3 Microanálisis cuali y cuantitativo.....29

Referencias31

Capítulo III: Resultados. Aspectos generales

III.1 Morfología y composición de la zona de reacción–difusión en el
componente metálico.....32

III.2 Difracción de Rayos X.....36

 III.2.1 El método de Rietveld.....38

Referencias41

Capítulo IV: Microanálisis cuantitativo en el sistema Zr-Al-O y caracterización de la banda intermetálica

Introducción.....42

IV.1 Corrección de las intensidades medidas de Rayos X

 IV.1.1 Efectos de matriz.....42

 IV.1.2 Factores ZAF en microanálisis.....43

 IV.1.3 Tipos de esquemas de corrección.....44

IV.2 Casos especiales: el caso de películas delgadas sobre sustratos.....46

 IV.2.1 Condiciones para la utilización de un programa de película delgada.....46

IV.3 Estimación de la composición y espesor de la película de óxido superficial

 IV.3.1 Antecedentes.....48

 IV.3.2 Determinación del espesor de la película de óxido nativo.....50

IV.4 Evaluación crítica de las composiciones medidas.....52

 IV.4.1 Efectos geométricos: evaluación del total analítico.....53

IV.5 Contenido de O de los compuestos intermetálicos en el sistema Zr-Al

 IV.5.1 Variación del contenido de O en los compuestos Zr-Al.....60

 IV.5.2 Identificación de las fases formadas en pares difusionales.....66

 IV.5.3 Discusión.....68

IV.6 Aleaciones metálicas en presencia de elementos intersticiales

 IV.6.1 Antecedentes.....69

 IV.6.2 Teoría de Clark y Wu para la disolución de H en compuestos
intermetálicos Zr-Al.....71

 IV.6.3 Solubilidad del O en compuestos intermetálicos Zr-Al. Discusión.....72

IV.7 Conclusiones generales.....76

Referencias77

Capítulo V: Caracterización de la zona precipitada y zona de solución sólida

V.1 Introducción.....	80
V.2 Variación de la morfología para distintos tratamientos térmicos.....	80
V.3 Mediciones con microsonda electrónica dentro y en las proximidades de la zona precipitada.....	84
V.3.1 Muestra tratada a 1050 °C, 64 horas.....	85
V.3.2 Muestra tratada a 1050 °C, 428 horas.....	88
V.3.3 Muestra tratada a 1030 °C, 42 horas.....	89
V.3.4 Muestra tratada a 1200 °C, 4 horas.....	90
V.3.5 Muestra tratada a 1300 °C, 2.5 horas.....	91
V.3.6 Composiciones promedio.....	93
V.3.7 Discusión de las medidas de composición.....	94
V.4 Interpretaciones previas de la morfología encontrada en la zona precipitada.....	96
V.5 El fenómeno de precipitación celular o discontinua: fundamentos y antecedentes.....	97
V.6 Observaciones con microscopio electrónico de transmisión.....	100
V.7 Discusión: mecanismo de formación de la zona precipitada.....	102
V.8 Zona de solución sólida binaria α -Zr (O)	
V.8.1 Microestructura y perfiles de concentración.....	103
V.8.2 Contenidos de O.....	104
V.9 Región rica en Zr del diagrama ternario Zr-Al-O.....	105
V.10 Conclusiones generales.....	108
Referencias	109

Capítulo VI: Interacción Zr(Nb) – Al₂O₃

Introducción.....	111
VI.1 Zona cuaternaria Zr-Nb-Al-O	
VI.1.1 Zonas intermetálicas	111
VI.1.1.1 Contenido de O y Nb de los compuestos intermetálicos	112
VI.1.1.2 Evaluación cuantitativa de los contenidos de Nb y O. Identificación de compuestos intermetálicos Zr-Nb-Al-O.....	117
VI.1.1.3 Discusión.....	119
VI.1.2 Zona precipitada o de solución sólida	
VI.1.2.1 Morfología.....	120
VI.1.2.2 Microanálisis.....	122
VI.1.2.3 Discusión.....	124
VI.1.3. Diagrama ternario Zr-Nb-Al.....	126

VI.2 Zona ternaria Zr-Nb-O

 VI.2.1 Metalografía y microanálisis.....127

 VI.2.2 Diagrama de equilibrio Zr-Nb-O. Discusión.....131

VI.3 Conclusiones generales.....135

Referencias136

Resumen final y conclusiones137

Apéndice I: Barridos lineales por pasos142

**Apéndice II: Evaluación de los factores de error en las concentraciones
 medidas por microsonda electrónica157**

Introducción

La aparición de materiales compuestos, en los que una matriz metálica, cerámica o polimérica se refuerza con inclusiones (fibras o partículas cerámicas o metálicas), ha dado otro enfoque al problema del continuo mejoramiento de las propiedades termomecánicas de componentes o piezas metálicas bajo condiciones extremas de servicio (altas solicitaciones mecánicas, altas temperaturas, ciclos térmicos, ambientes corrosivos o combinación de éstas). Similares consideraciones se pueden efectuar acerca de los recubrimientos, en la forma de películas gruesas (decenas de micrones) o finas (decenas a miles de Å).

En ambos casos, el rol de la interfase metal-cerámico o cerámico-cerámico es crucial en la determinación de las propiedades de interés. Algunas de estas propiedades se muestran en la Figura 1.

APLICACIONES	MATERIALES POTENCIALES	PROPIEDADES IMPORTANTES
Motores	SiC-SiC, C-CHf, SiC con Si ₃ N ₄ ó Al ₂ O ₃	Resistencia a la corrosión en alta temperatura, resistencia mecánica, tenacidad.
Componentes sujetos a desgaste	Ni/CTi, película de diamante, CW-Co, SiC con Al ₂ O ₃	Dureza, tenacidad, resistencia al choque térmico.
Intercambiadores de calor	SiC, SiC-Al ₂ O ₃ , Si ₃ N ₄ , compuestos de ZrO ₂	Resistencia al choque térmico, resistencia a la corrosión.
Recubrimientos	Película de diamante, mullita, compuestos de alúmina, SiC, TiC, BN	Dureza, resistencia a la temperatura, resistencia química
Productos médicos	Compuestos basados en alúmina, hidroxil apatita, compuestos de base fosfatos	Resistencia, tenacidad, resistencia a la corrosión

Figura 1: Propiedades importantes de algunos materiales potenciales para aplicaciones avanzadas

Estas razones, entre otras, han impulsado una gran cantidad de estudios en posibles combinaciones metal-cerámico tanto desde el punto de vista básico como aplicado. Así, las aproximaciones al tema han surgido desde campos tan diversos de la ciencia de materiales como propiedades mecánicas, difusión (estudio de cuplas o pares difusivos), transformaciones de fase, estructura de interfases y relaciones cristalográficas, fuerzas de adhesión (calculadas en base a primeros principios), etc.

Con esta Tesis se inicia en nuestro laboratorio el estudio de la interacción metal-cerámico, desde el punto de vista de las transformaciones de fase y procesos de difusión reactiva que ocurren en pares difusivos formados con esos materiales.

Numerosos son los trabajos que han abordado el problema con una aproximación similar. En particular, varias de las investigaciones existentes en sistemas reactivo-difusivos metal-metal o metal-cerámico han sido motivadas por razones de índole tecnológica en el campo específico de la metalurgia nuclear. Entre ellas, podemos mencionar:

- El estudio de la interacción pastilla combustible-vaina en reactores nucleares de potencia tipo LWR (Light Water Reactor), en condiciones de accidente. Dicho estudio implica el análisis del comportamiento de pares difusivos UO_2 -Zircaloy 4, esto es, pares formados por la pastilla cerámica y la aleación metálica base Zr utilizada en la fabricación de las vainas para elementos combustibles. Esta línea se ha desarrollado teórica y experimentalmente, y ha sido orientada a la evaluación de daños severos en el elemento combustible —es decir, alteraciones en la geometría y/o propiedades del mismo— debidos a excursiones en temperatura durante períodos de tiempo suficientes para producir tal daño⁽¹⁻³⁾.
- El estudio de la interacción vaina-pastilla en barras absorbedoras para reactores tipo BWR (Boiling Water Reactor) o FBR (Fast Breeder Reactor) bajo las mismas condiciones de accidente. En este caso los sistemas metal-cerámico de interés se componen de acero inoxidable (vaina) y B_4C (pastilla o polvo absorbedor) o bien Zircaloy-4 y B_4C ⁽⁴⁻⁵⁾.
- El análisis de la formación de fases líquidas como resultado de la interacción química entre vainas de Zircaloy y grillas espaciadoras de Inconel⁽⁶⁾ en reactores LWR.
- Las investigaciones acerca de los procesos de interdifusión reactiva en pares combustible-vaina bajo condiciones normales de servicio, para reactores de tipo IFR (Integral Fast Reactor). Este tipo de reactores utiliza combustibles metálicos U-Pu-Zr y vainas de acero inoxidable. Así, se han realizado estudios en varios sistemas U-Zr/aleaciones Fe-Ni-Cr⁽⁷⁻⁸⁾

En los casos arriba enumerados se ha puesto énfasis en diferentes aspectos de la formación y desarrollo de las zonas de difusión reactiva: identificación de las fases formadas, cinética del crecimiento de las distintas capas difusivas, obtención de distintos tipos de coeficientes de difusión, análisis de caminos difusivos en sistemas ternarios o cuaternarios, obtención y evaluación de información experimental relativa a los diagramas de equilibrio involucrados. Asimismo, en algunos casos^(2,6) se han desarrollado modelos de predicción de los fenómenos de formación y crecimiento de fases mencionados.

Los sistemas propuestos para el inicio de esta investigación fueron $\text{Zr-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Zr(Nb)-Al}_2\text{O}_3$, en la forma de pares difusivos. El circonio es un metal altamente reactivo; entre sus aleaciones, las que incorporan Nb como aleante han sido vastamente estudiadas dado su interés en la industria nuclear. La alúmina es un cerámico de propiedades conocidas⁽⁹⁾ que,

por añadidura, se usa en la construcción de barras absorbedoras en algunos reactores de potencia, en combinación con el tetraboruro de carbono (B_4C).

En el Capítulo I se exponen consideraciones teóricas en el estudio de pares difusivos y antecedentes relativos a los materiales y diagramas de equilibrio involucrados en esta Tesis.

En el Capítulo II se reseña el trabajo experimental y se introducen las técnicas de caracterización utilizadas.

En el Capítulo III se realiza una presentación general de la zona de difusión y de los resultados de difracción de rayos X. Dada la complejidad de las estructuras encontradas en dicha zona de difusión, los siguientes capítulos abordan el estudio de cada región o banda en forma particular.

Así, en el Capítulo IV se exponen los resultados relativos a compuestos intermetálicos Zr-Al. Asimismo, se describen detalladamente los procedimientos utilizados para la técnica del microanálisis cuantitativo.

En el Capítulo V se estudia la formación de la llamada zona precipitada y las zonas de solución sólida.

Finalmente, el Capítulo VI se reserva al estudio de dichas estructuras diferenciadas (bandas intermetálicas, zona precipitada y zonas de solución sólida) en el caso de la interacción Zr (Nb) – Al_2O_3 .

En vista de la índole temática de los Capítulos IV, V y VI, se incluye una sección de resultados, otra de discusión y otra de conclusiones para cada uno de ellos.

Referencias

- (1) P. Hofmann, H. Uetsuka, E.A. García, A. Denis, "New Determination of the UO_2 /Zircaloy Reaction Kinetics and Calculation of the Oxygen Diffusion Coefficients", Kernforschungszentrum Karlsruhe, KFK 4253-CNEA NT-33/86 (1987)
- (2) P. Hofmann, H.J. Neitzel, E. A. García, "Chemical Interactions of Zircaloy-4 Tubing with UO_2 Fuel and Oxygen at Temperatures between 900 and 2000 °C (Experiments and PECLOX Code)", Kernforschungszentrum Karlsruhe, KFK 4422-CNEA NT-36/87 (1988)
- (3) P. Hofmann, D. K. Kerwin-Peck, " UO_2 /Zircaloy-4 Chemical Interactions and Reaction Kinetics from 1000 to 1700 °C under Isothermal and Transient Temperature Conditions", J. Nucl. Mat., **124**, 80-105 (1984)
- (4) P. Hofmann, M. Markiewickz, J. Spino, "Reaction Behaviour of B_4C Absorber Material with Stainless Steel and Zircaloy in Severe LWR Accidents", Kernforschungszentrum Karlsruhe, KFK 4598-CNEA NT-10/89 (1989)
- (5) H.J. Heuvel, P. Höller, P. Dünner, "Absorber Material Cladding Chemical Interaction in Vented FBR Absorber Pins", J. Nucl. Mat., **130**, 517-523 (1985)

- (6) E.A. García, P. Hofmann, A. Denis, "Analysis and Modelling of the Chemical Interactions between Inconel Grid Spacers and Zircaloy Cladding of LWR Fuel Rods; Formation of Liquid Phases due to Chemical Interactions", Kernforschungszentrum Karlsruhe, KFK 4921-CNEA NT-1/91 (1992)
- (7) D.D. Keiser Jr., M.A. Dayananda, "Interdiffusion between U-Zr Fuel and Selected Fe-Ni-Cr Alloys", J. Nucl. Mat., **200**, 229-243 (1993)
- (8) M. C. Petri, L. Leibowitz, M. H. Mueller, J. W. Richardson Jr., D. D. Keiser Jr., "Phase Identification in a U-Zr/Ni-Cr Diffusion Couple using Synchrotron Radiation", J. Mater. Res., **11**, 2, 332-340 (1996)
- (9) D.W. Budworth, "An introduction to ceramic science", Pergamon Press, primera edición, (1970)

Capítulo I: Fundamentos y antecedentes

I.1 Consideraciones sobre termodinámica de pares difusivos

Cuando dos materiales se ponen en contacto a una temperatura suficientemente alta, ocurre interdifusión. Dependiendo de la naturaleza de los materiales de partida, la temperatura y el tiempo de tratamiento, se establece una nueva distribución de concentraciones de los elementos. Si los materiales son completamente miscibles a esa temperatura, los perfiles de concentración son más o menos suaves y sin discontinuidades. Si, en cambio, son parcialmente miscibles o reaccionan para formar nuevas fases, aparecerán discontinuidades en esos perfiles que estarán relacionadas con el diagrama de fases del sistema.

En un par difusivo binario, por ejemplo, el perfil exacto en las diferentes fases formadas no se puede predecir, a menos que se conozcan los coeficientes de interdifusión como una función de la composición. Sin embargo, los valores de las concentraciones en las interfases pueden ser tomados del diagrama de fases **si se puede asegurar que las condiciones de equilibrio se alcanzan en esas interfases.**

I.1.1 Morfología en pares difusivos

La aparición de interfases planas con saltos fijos de concentración en pares difusivos binarios polifásicos se puede explicar a partir de consideraciones termodinámicas básicas. En efecto, de la regla de las fases se deduce que en tales pares sólo pueden formarse regiones monofásicas, porque se necesitan tres grados de libertad para fijar la temperatura y la presión y variar la concentración. Las regiones bifásicas (precipitados o interfases no planas) están, en consecuencia, prohibidas porque sólo se dispone de dos grados de libertad. Fijadas la temperatura y la presión, no hay posibilidad de variación de la concentración en una zona bifásica.

Para interdifusión en un sistema ternario a temperatura y presión fijas, el número de grados de libertad es tres menos el número de fases. Esto implica que en regiones monofásicas puede variar la concentración (fracción) de dos componentes, mientras que en regiones bifásicas la concentración de un componente puede variar pero las otras están fijas. En consecuencia, en un sistema ternario las regiones bifásicas están permitidas; razonando del mismo modo que en el caso binario, deben excluirse las regiones trifásicas.

Puede agregarse, por último, que la presencia de rugosidades iniciales o pequeñas fluctuaciones en el transporte causadas por cambios en la temperatura o la presencia de defectos pueden introducir perturbaciones que, si se amplifican con el tiempo, conducen al desarrollo de morfologías irregulares en una interfase inicial plana.

I.1.2 Fases formadas en pares difusivos comparadas con el diagrama de fases

I.1.2.1 Caso de pares binarios

La posibilidad de que se formen una o varias fases intermedias en pares difusionales binarios, a partir de componentes puros A y B o bien de compuestos A_xB_y depende tanto de las condiciones de nucleación para esas fases como de la cinética de crecimiento de las mismas. En el examen de estos problemas seguiremos en líneas generales el análisis realizado por Philibert ⁽¹⁾:

Consideremos un diagrama de equilibrio AB y una isoterma T_0 , esto es, una línea recta horizontal que atraviesa los diferentes campos de fases (Figura I.1); sean α , β campos monofásicos correspondientes a soluciones sólidas. Si se trata térmicamente un par AB (el componente puro A en contacto con el componente puro B a través de una superficie plana) a la temperatura T_0 y se corta una sección metalográfica en forma paralela a la dirección de difusión, se observarán -en principio y de acuerdo con lo expuesto en la sección anterior- bandas paralelas correspondientes a las fases α , β , etc., esto es, se observará *una banda por cada campo monofásico en el diagrama*.

La concentración de B en la solución sólida α crece en función del tiempo -debido a la difusión de B- hasta el valor $c_{\alpha\beta}$, que corresponde al punto en donde la isoterma T_0 corta a la línea de solvus $\alpha/\alpha+\beta$. Del mismo modo, la solución sólida β se enriquece en A, en función del tiempo, hasta que su concentración alcanza el valor $c_{\beta\alpha}$. Si existe equilibrio en la interfase α/β , la regla de las fases requiere un salto abrupto en la concentración desde $c_{\alpha\beta}$ hasta $c_{\beta\alpha}$ al atravesarla; precisamente esa interfase representa en el par binario el campo bifásico $\alpha + \beta$ del diagrama. Esta situación se muestra esquemáticamente en la Figura I.1 para un instante t fijo.

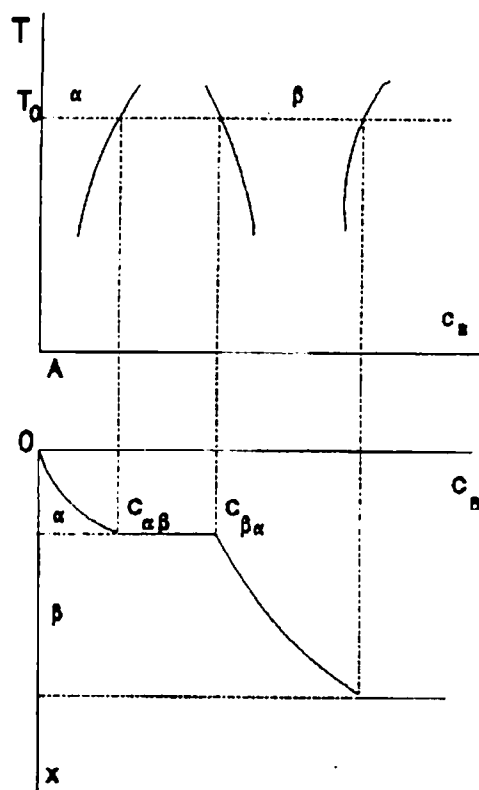


Figura I.1: Diagrama de equilibrio binario A-B y perfil de concentraciones en el par difusional, a tiempo fijo (x : distancia desde la interfase A/ α)

Si se permite que el proceso de difusión continúe durante el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio, la muestra debería constar de no más de dos bandas, constituidas por las fases que resultasen de aplicar la regla de la palanca a la línea conodal (línea que une las concentraciones de fases conjugadas en equilibrio) que cruzara la composición global de la muestra. Si la composición global cayera en un campo monofásico, sólo se tendría una fase como resultado final.

I.1.2.1.a Nucleación

Supongamos ahora que α y β son soluciones sólidas terminales y que dos fases ζ y η , intermedias entre ellas, pueden existir a la temperatura bajo consideración, siendo $c_{\alpha\zeta}$ el valor de la concentración en la solución sólida α en equilibrio con ζ , $c_{\alpha\zeta} < c_{\alpha\beta}$ ⁽¹⁾ (Figura I.2).

La solución sólida α está sobresaturada en el componente B con respecto a ζ , y esta fase intermedia podría precipitar.

Sin embargo, el proceso de nucleación de la fase ζ puede ser diferente del de nucleación clásico en una solución sólida homogénea α . En primera aproximación, consideraremos un "núcleo" inicial como una delgada capa de la fase a formar.

Sea γ_1 la energía interfacial por unidad de área de la interfase inicial $\alpha|\beta$, sean γ_2 y γ_3 las energías interfaciales por unidad de área de las dos interfases creadas ($\alpha|\zeta$ y $\zeta|\beta$) por la

formación de una capa de espesor ξ de la nueva fase ζ respectivamente. El cambio en la energía libre de Gibbs del sistema por unidad de área estará dado por

$$\Delta G = \xi \Delta g_v + \Delta \gamma$$

con $\Delta \gamma = \gamma_2 + \gamma_3 - \gamma_1$, donde Δg_v es la fuerza impulsora (la energía libre de formación por unidad de volumen) para la transformación. El significado de esta cantidad se muestra en la Figura I.2, donde Δg_v en el caso de la fase ζ está indicado como $\Delta g_{v\zeta}$:

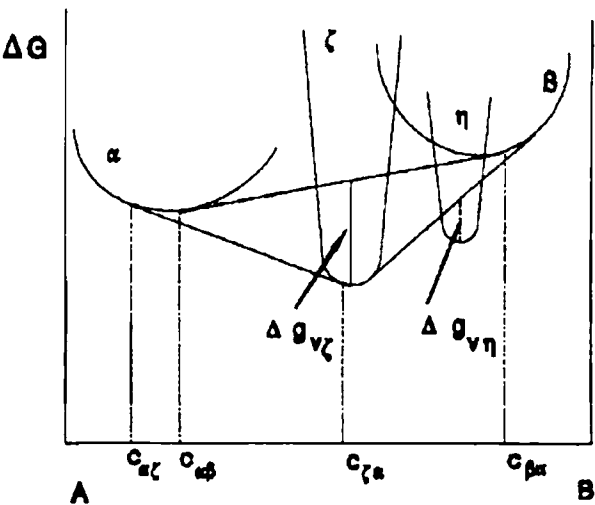


Figura I.2: Energía libre vs. composición para diferentes fases en el sistema A-B

Como $\Delta g_{v\zeta} < 0$, se tiene que

- Si $\Delta \gamma < 0$, ΔG es negativo y decrece continuamente a medida que ξ crece; no hay condición crítica para la nucleación.
- Si $\Delta \gamma > 0$, existe un espesor crítico $\xi^* = \Delta \gamma / |\Delta g_{v\zeta}|$, por debajo del cual $\Delta G > 0$. Si este espesor crítico es muy pequeño (del orden de la distancia interatómica), se está en la práctica en el caso anterior.
- Si, por el contrario, $\Delta \gamma > 0$ y ξ^* es mayor que la distancia interatómica (esto es, $|\Delta g_{v\zeta}|$ es bastante pequeño), puede existir un proceso de nucleación para la nueva fase. Este podría ser un proceso heterogéneo, con los núcleos localizados en ciertos sitios de la interfase.

A su vez, los diferentes volúmenes específicos de cada fase introducen un término extra, de energía elástica, en la ecuación de balance para la energía libre de Gibbs. El signo de este término es opuesto al signo de $\Delta g_{v\zeta}$; en consecuencia hay un incremento en ξ^* y una tendencia aún mayor hacia un proceso controlado por la nucleación.

Estos problemas de nucleación pueden afectar el orden en el cual aparecen varias fases intermedias, y explican porqué las fases que predice el diagrama de equilibrio no siempre

están presentes en un par difusivo. Una vez que la fase ζ se forma, es posible que la “energía libre impulsora” $\Delta g_{v\eta}$ para la formación de la fase η se torne muy pequeña, como se aprecia en el ejemplo de la Figura I.2. Este pequeño valor de energía libre significa un valor alto para ξ^* y eventualmente una dificultad para la nucleación de la fase η , que puede no aparecer, o aparecer sólo después que la temperatura es incrementada lo suficiente.

I.1.2.1.b Crecimiento

Tres razones explican la complejidad de las cinéticas de crecimiento de fases intermedias en el tipo de sistema que se está considerando:

1. El crecimiento de una fase está gobernado por la difusión a través de esta fase y por las reacciones químicas en las dos interfaces: estos tres procesos están en serie, a priori, sin importar cuál de los tres pueda constituir el proceso limitante.
2. El crecimiento de una fase depende igualmente de las velocidades de difusión en sus vecinas: las ecuaciones cinéticas estarán entonces acopladas.
3. Los dos componentes pueden tener difusividades no despreciables.

Podemos escribir la siguiente ecuación para la evolución temporal del espesor ξ de una fase intermedia AB que crece entre dos componentes puros A y B⁽¹⁾ (Figura I.3):

$$\frac{d\xi}{dt} = \left(\frac{1}{K'} + \frac{\xi}{D'} \right)^{-1} \quad (1)$$

en donde D' contiene al coeficiente de difusión de A en AB (que suponemos independiente de la composición y mucho mayor que el coeficiente de difusión de B en AB) y K' contiene a la constante (función de la temperatura) de la reacción química A (difundente en AB) + B $\rightarrow$ AB que se produce en la interfase AB/B.

En D' y K' están incluidos, además, el volumen molar de AB por átomo de A y la diferencia de concentraciones ($c' - \langle c'' \rangle$) entre las interfaces A/AB y AB/B ($\langle c'' \rangle$ es la concentración *de equilibrio* en la interfase AB/B, y c'' es la concentración fuera del equilibrio en dicha interfase). Otra hipótesis necesaria para el planteo de esta ecuación es que la reacción en la interfase A/AB no resulta un proceso limitante. Integrando (1), resulta:

$$\frac{\xi^2}{2D'} + \frac{\xi}{K'} = t - t_0 \quad (2)$$

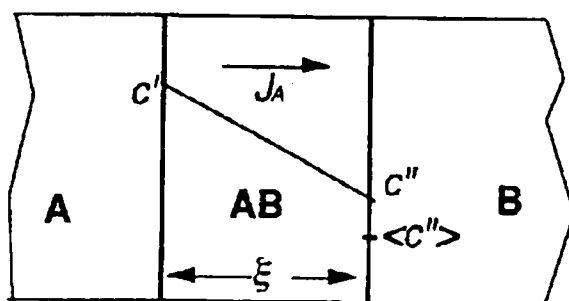


Figura I.3: Par difusivo A-B y fase intermedia en crecimiento AB

Una cinética dominada por la reacción interfacial dependerá linealmente del tiempo, mientras que si el mecanismo limitante es la difusión, ella seguirá una ley parabólica, esto es, en $t^{1/2}$. En los casos intermedios, se observa en el transcurso del tiempo un régimen lineal seguido de un régimen parabólico.

Consideremos ahora las ecuaciones para el crecimiento de **dos** fases intermedias A_2B y AB. Si se plantean dos ecuaciones de tipo (1) deberán tenerse en cuenta *tres* constantes de reacción química $K_{1,2,3}$ (correspondientes a cada una de las tres interfases A| A_2B , A_2B |AB y AB|B), resultando un sistema de dos ecuaciones acopladas en los espesores ξ_1 (de la fase A_2B) y ξ_2 (de la fase AB). Para un sistema enteramente gobernado por la difusión -esto es, despreciando los términos correspondientes a las reacciones interfaciales- dichas ecuaciones toman la forma ⁽¹⁾

$$\frac{d\xi_1}{dt} = \frac{D_1'}{\xi_1} - \frac{D_2'}{\xi_2} \quad (3)$$

$$\frac{d\xi_2}{dt} = 2 \frac{D_2'}{\xi_2} - \frac{D_1'}{\xi_1} \quad (4)$$

D_1' y D_2' contienen en este caso los coeficientes de difusión de A en A_2B y AB respectivamente. Un gráfico que representa ξ_2 vs. ξ_1 permite la discusión cualitativa de este sistema de ecuaciones (Figura I.4.a). Se observan tres regímenes de crecimiento, limitados por las líneas que representan las siguientes ecuaciones:

$$d\xi_1/dt = 0 \quad (\text{o bien } \xi_2 / \xi_1 = D_2' / D_1') \text{ y}$$

$$d\xi_2/dt = 0 \quad (\text{o bien } \xi_2 / \xi_1 = 2 D_2' / D_1')$$

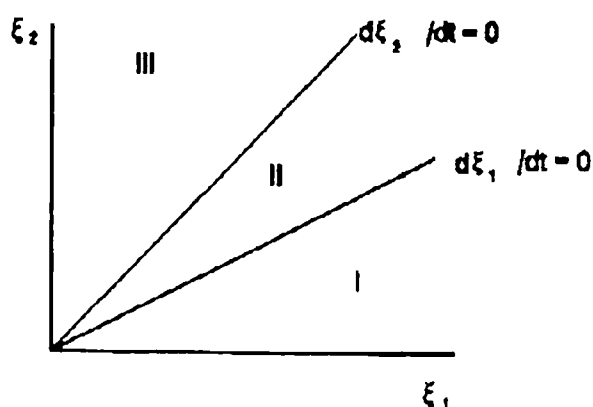


Figura I.4.a: Regiones limitadas por relaciones fijas entre los espesores de fases en crecimiento

El crecimiento simultáneo de las dos fases sólo es posible en la región situada entre esas dos líneas. En las dos regiones restantes, una fase crece a expensas de la otra. Debe notarse que, de acuerdo con las ecuaciones (3) y (4), la velocidad de crecimiento debería diverger para espesores muy pequeños. En realidad, en ese caso, el crecimiento está regido por la reacción interfacial, y no por la difusión.

Si se tiene en cuenta el efecto de las constantes de reacción química $K_{1,2,3}$ el esquema mostrado en la Figura I.4.a no se modifica esencialmente; simplemente, se desplaza el origen⁽¹⁾ (Figura I.4.b):

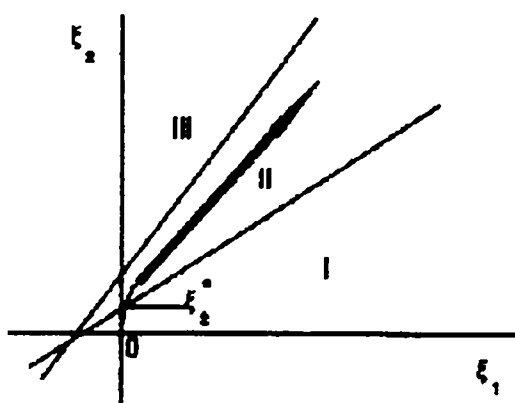


Figura I.4.b: Idem Figura I.4.a cuando se consideran los procesos de reacción química.

Si, por ejemplo, nos encontramos en el instante inicial en la región I, el compuesto 2 comienza a crecer; el compuesto 1 sólo comienza a desarrollarse cuando el compuesto 2 alcanza un espesor crítico ξ_2^* . Después de un transitorio las dos fases crecen simultáneamente de manera que el cociente de los incrementos de espesor permanece constante:

$$\Delta \xi_1 / \Delta \xi_2 = \text{cte } (D'_1 / D'_2) \propto (D_1 / D_2)$$

I.1.2.2 Caminos difusivos en sistemas ternarios

Otra consecuencia de la aparición de un grado de libertad extra en sistemas ternarios es que la relación entre la composición de las distintas fases en la zona de difusión y el diagrama de fases se torna mucho más complicada. En un trabajo clásico, Kirkaldy y Brown⁽²⁾ formularon un número de reglas (teoremas en la denominación de los autores) que relacionan la composición de la zona de difusión con el diagrama de fases, empleando para ello el concepto de **camino de difusión**: una línea –no necesariamente recta- en la isoterma ternaria que representa el lugar de las composiciones promedio en planos paralelos a la interfase original, a través de la zona de difusión. Casi al mismo tiempo, Clark⁽³⁾ incluyó parte de estas reglas en un conjunto de convenciones relativas al dibujo de los caminos de difusión. Para ilustrar este concepto, en primer lugar se presentará un ejemplo de las morfologías observables en un par difusivo junto con un diagrama hipotético (Figura I.5)

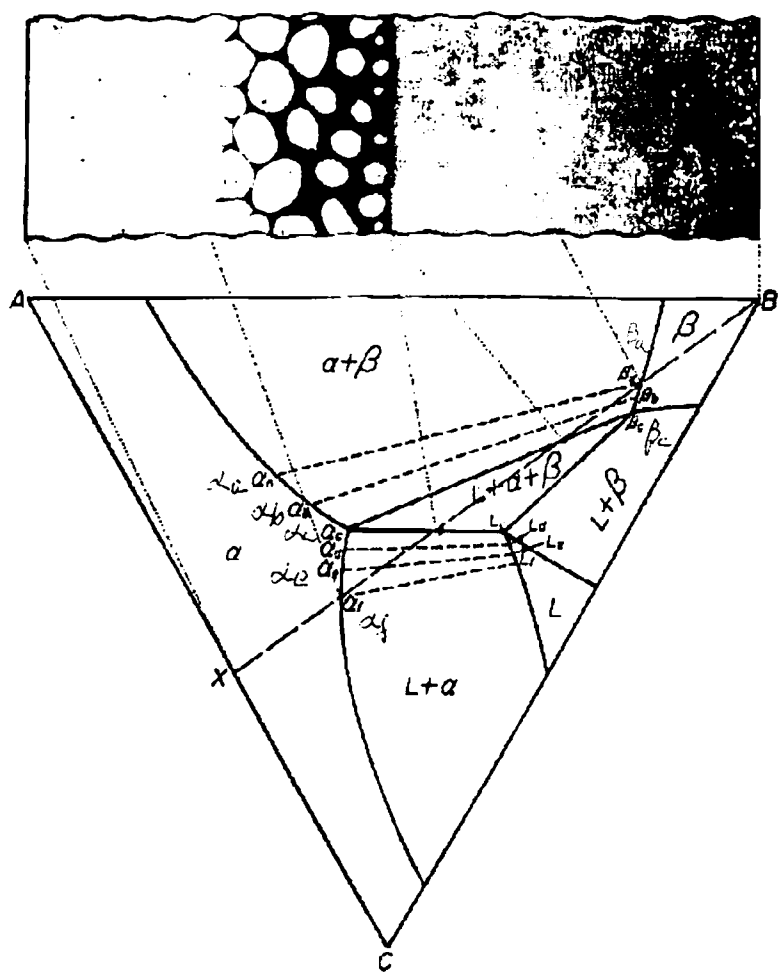


Figura I.5: Esquema representativo de la relación entre la estructura de un par de difusión ternario y el diagrama de fases, ambos hipotéticos.

Un bloque de una aleación de composición X ha permanecido en contacto con un bloque del metal B, a la temperatura de la isoterma, hasta observar el desarrollo de las capas de difusión. Para simplificar, se asumirá que el camino de difusión es una recta que conecta

las composiciones X y B. Se sabe que esta hipótesis es errónea, pero el objeto es brindar un ejemplo de la relación anteriormente mencionada. La línea XB cruza los campos α , $L + \alpha$, $L + \alpha + \beta$, $\alpha + \beta$ y β . Presumiblemente, la capa α varía en composición desde X hasta α_f y la capa β desde β_a hasta B. La fase α en el campo $L + \alpha$ debe entonces variar en composición desde α_f hasta α_c , y el líquido conjugado desde L_f hasta L_c , mientras que en la capa $\alpha + \beta$ α y β deben variar entre α_c , α_a y β_c , β_a respectivamente. La región $L + \alpha + \beta$ está representada en la muestra de difusión por la interfase entre las zonas $L + \alpha$ y $\alpha + \beta$.

Este tipo de razonamiento puede ayudar a entender cualitativamente la naturaleza de las estructuras de difusión ternarias, pero no predice ni la secuencia ni las composiciones correctas de las distintas fases. En efecto, cuando las velocidades de difusión de los tres componentes difieren marcadamente, el camino de difusión se aparta radicalmente de la línea que une las composiciones iniciales. La principal condición de contorno es entonces la ley de conservación de la masa: no puede perderse ni crearse material. Esto fuerza al camino de difusión a cruzar al menos una vez esa línea, y significa también que los espesores de las capas de las distintas fases están interrelacionados.

En el siguiente ejemplo se ilustran las convenciones adoptadas por Clark⁽³⁾ para dibujar caminos difusivos en pares ternarios multifásicos en relación con las correspondientes isoterma de un diagrama de fases ternario. Junto con las mismas se incluyen algunos de los teoremas formulados por Kirkaldy y Brown, a saber, aquellos que pueden ser útiles en la interpretación de las microestructuras observadas en el presente trabajo. Debe tenerse en cuenta que dichos teoremas han sido establecidos para pares semiinfinitos y cortes isotérmicos ternarios.

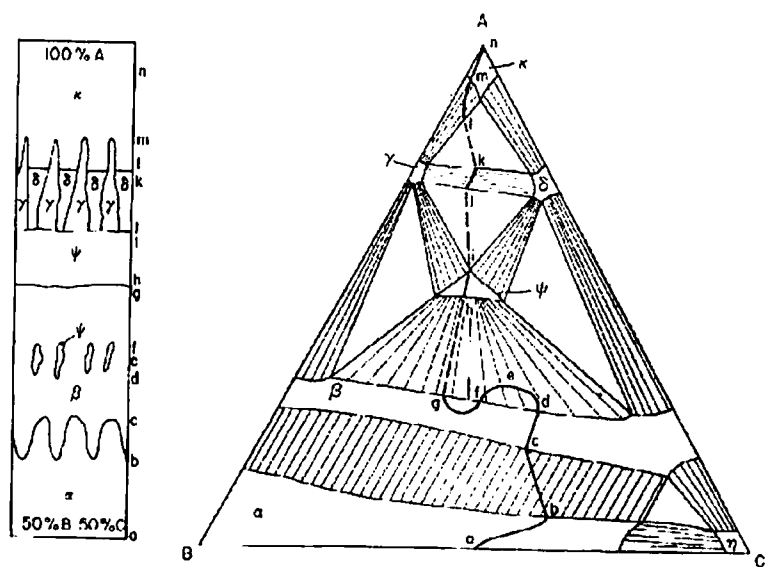


Figura 1.6: Diagrama esquemático para ilustrar las convenciones propuestas en el dibujo de caminos difusivos. El camino de difusión en la estructura hipotética de capas del par 100 % A / 50 % B, 50 % C se dibuja en la isoterma del diagrama de fases A-B-C. Las letras minúsculas relacionan la estructura de capas de difusión con las composiciones apropiadas en la isoterma.

- 1) Una línea sólida que cruza un campo monofásico (a-b en el campo α , Figura I.6) denota la existencia de una capa de esa fase en el par difusivo.
- 2) Una línea de puntos que cruza un campo de dos fases paralela a las líneas conodales de equilibrio (por ejemplo, la línea g-h en el campo $\beta + \psi$) representa una interfase entre las dos fases, con las composiciones interfaciales dadas por los extremos de dicha línea. Kirkaldy y Brown enuncian una regla similar de la siguiente manera: un camino de difusión que pase a través de una región de dos fases coincidente con una línea conodal contiene una interfase plana, cuya especificación de equilibrio local está dada por dicha conodal.
- 3) Una línea sólida que cruce un campo de dos fases cortando líneas conodales (por ejemplo, las líneas b-c, campo $\alpha + \beta$ o j-k, campo $\gamma + \delta$) representa una capa columnar bifásica localmente equilibrada.
 - (i) Una línea sólida que entra en el campo de dos fases *desde* un campo monofásico y *hacia* otro campo de una fase (por ejemplo, la línea b-c) denota una capa bifásica consistente en columnas interpenetrantes de fases que se expanden en los campos monofásicos adjuntos. Según Kirkaldy y Brown, la morfología de la capa bifásica en este caso puede ser columnar o columnar con precipitación aislada.
 - (ii) Una línea sólida que entra y sale de un campo de dos fases via campos de tres fases (línea j-k) representa una capa bifásica limitada o bien por capas monofásicas de fases diferentes o bien por capas bifásicas con una fase común, o una combinación de ambas posibilidades.
- 4) Una línea de trazo cortado que cruza un campo de tres fases (líneas i-j o k-l) representa una interfase en la estructura de difusión, con equilibrio (*local*, de acuerdo con Kirkaldy y Brown) entre tres fases: o bien una capa bifásica adyacente a una capa monofásica de una fase diferente (interfase ij), o bien dos capas bifásicas adyacentes con una fase en común (interfase k|l, fase en común: γ). Los caminos difusivos en regiones trifásicas deben señalarse con línea de trazos, puesto que no pueden existir regiones trifásicas en un par de difusión ternario.
- 5) Una línea sólida que penetra en un campo de dos fases desde un campo monofásico, en un camino curvo —esto es, cortando líneas conodales— para retornar al mismo campo, representa una región de precipitación aislada en una capa monofásica (por ejemplo, línea def, que señala la precipitación de la fase ψ en la fase β).

I.2 El sistema Zr-Al₂O₃

I.2.1 El circonio

El circonio es un elemento de transición perteneciente al grupo IV A de la tabla periódica, junto con el titanio y el hafnio. Presenta una transformación alotrópica ($\alpha\text{Zr} \leftrightarrow \beta\text{Zr}$) a 863 °C⁽⁴⁾.

La fase estable a baja temperatura (αZr) posee una estructura hexagonal compacta (hcp) y la de alta temperatura (βZr), una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc). El punto de fusión del circonio es 1855 °C.

I.2.2 La alúmina

El corindón o $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es sólo una de las variedades polimórficas identificadas con la misma estequiometría. Su estructura cristalina está basada en un apilamiento hexagonal compacto de iones oxígeno, con iones aluminio en los dos tercios de los intersticios octaedrales. Este tipo de ocupación origina un patrón de iones Al en cada plano que es el mismo que presentan los átomos de carbono en las capas del grafito, esto es, anillos hexagonales con los centros vacíos⁽⁵⁾. Desde el punto de vista del enlace atómico, la alúmina es un cristal iónico, y presenta por ello baja conductividad electrónica a temperaturas bajas pero buena conductividad iónica a temperaturas altas⁽⁶⁾.

I.3 Diagramas de equilibrio asociados al sistema Zr-Al₂O₃

I.3.1 Sistema binario Zr-Al

La revisión más completa del diagrama de equilibrio Zr-Al (Figura I-7) ha sido realizada por Peruzzi, Abriata y Murray⁽⁷⁾, quienes propusieron, en base a la evaluación de la información experimental disponible, las siguientes regiones:

1. El líquido
2. La solución sólida terminal bcc $\beta\text{-Zr}$, en la que el Al tiene una solubilidad máxima de 26 % at. a 1350 °C
3. La solución sólida terminal hcp $\alpha\text{-Zr}$, que muestra una solubilidad máxima del 10.5 % at. Al a 940°C
4. El compuesto intermedio Zr_3Al con estructura cúbica tipo Cu_3Au , estable hasta la temperatura peritectoide de 988 °C
5. El compuesto intermedio Zr_2Al con estructura hexagonal tipo Ni_2In , estable hasta la temperatura peritectoide de 1250 °C.

6. El compuesto tetragonal Zr_5Al_3 , isoestructural con W_5Si_3 , estable en el rango de temperatura desde ~ 1000 a 1400 $^{\circ}C$, a la que descompone peritéticamente
7. El compuesto tetragonal Zr_3Al_2 , estable hasta la temperatura peritética de 1480 $^{\circ}C$
8. El compuesto hexagonal Zr_4Al_3 , estable hasta la temperatura peritectoide de ~ 1030 $^{\circ}C$,
9. El compuesto hexagonal Zr_5Al_4 , tipo Ti_5Ga_4 , estable desde ~ 1000 $^{\circ}C$ hasta 1550 $^{\circ}C$, temperatura a la que funde congruentemente
10. El compuesto intermedio $ZrAl$, con estructura ortorrómbica tipo B_{Cr} , estable hasta la temperatura peritectoide de 1275 $^{\circ}C$,
11. El compuesto ortorrómbico Zr_2Al_3 , que se descompone peritéticamente a 1590 $^{\circ}C$
12. El compuesto intermedio $ZrAl_2$, hexagonal tipo $MgZn_2$, estable hasta la temperatura de fusión congruente de 1660 $^{\circ}C$
13. El compuesto tetragonal $ZrAl_3$, que funde congruentemente a 1580 $^{\circ}C$
14. La solución sólida terminal fcc (Al), con una solubilidad máxima de 0.083 % at. Zr a la temperatura peritética de 660.8 $^{\circ}C$.

El diagrama fue posteriormente actualizado por Okamoto⁽⁸⁾, en base a nuevos trabajos de Peruzzi⁽⁹⁾. Los rangos de homogeneidad son bastante restringidos para todas las fases intermedias, y las composiciones reales corresponden en forma muy próxima a lo que indican sus respectivas fórmulas químicas. El diagrama de la Figura I.7⁽⁸⁾ es el que se utilizará en el presente trabajo y contiene algunas discrepancias con respecto al trabajo de la referencia ⁽⁷⁾.

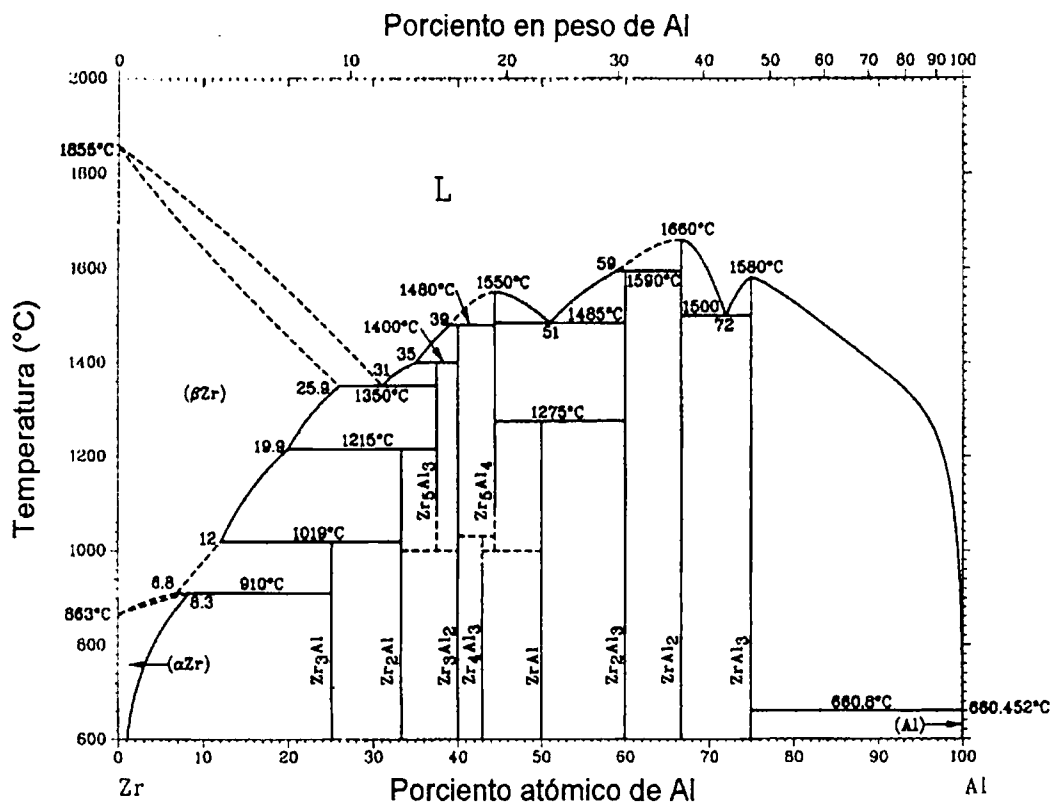


Figura I.7: Diagrama de equilibrio Zr-Al, según referencia (8)

Un comentario particular merece el compuesto intermedio Zr_5Al_3 , formado a través de la reacción peritética $L + Zr_3Al_2 \rightarrow Zr_5Al_3$ a 1395 °C. McPherson y Hansen⁽¹⁰⁾ y Potzschke y Schubert⁽¹¹⁾ confirmaron que esta fase se vuelve metaestable a bajas temperaturas a causa de la reacción eutectoidea $Zr_5Al_3 \rightarrow Zr_2Al + Zr_3Al_2$ a 1000 °C.

Asimismo, existe una discrepancia concerniente a la estructura cristalina del Zr_5Al_3 . Wilson y col.⁽¹²⁾ sugirieron una estructura hexagonal tipo Mn_5Si_3 para este compuesto. Edshammar y Andersson⁽¹³⁾ y Potzschke y Schubert⁽¹¹⁾ coincidieron en atribuir la estructura tetragonal al mismo, y probaron que la contaminación con impurezas intersticiales (O por ejemplo) estabiliza la estructura hexagonal. Más recientemente, Schuster y col.⁽¹⁴⁾ confirmaron la estructura tetragonal para la fase a temperaturas mayores a 800 °C pero propusieron la estructura hexagonal para temperaturas menores. La estructura hexagonal tipo Mn_5Si_3 sería, entonces, una forma metaestable de baja temperatura del compuesto Zr_5Al_3 . Por su parte Clark y Wu⁽¹⁵⁾ lograron establecer la dependencia de los parámetros de red del Zr_5Al_3 con la contaminación de oxígeno. Finalmente, cabe agregar que es ésta la única fase sobre la que se dispone de información en cuanto a la capacidad de disolver ese elemento.

I.3.2 Sistema binario Zr-O

Los primeros trabajos sobre este sistema datan del año 1954. En 1986, Abriata, Garcés y Versaci⁽¹⁶⁾ revisaron la bibliografía existente sobre el tema y propusieron un diagrama, para una presión de 1 bar, cuyas fases de equilibrio son (Figura I.8):

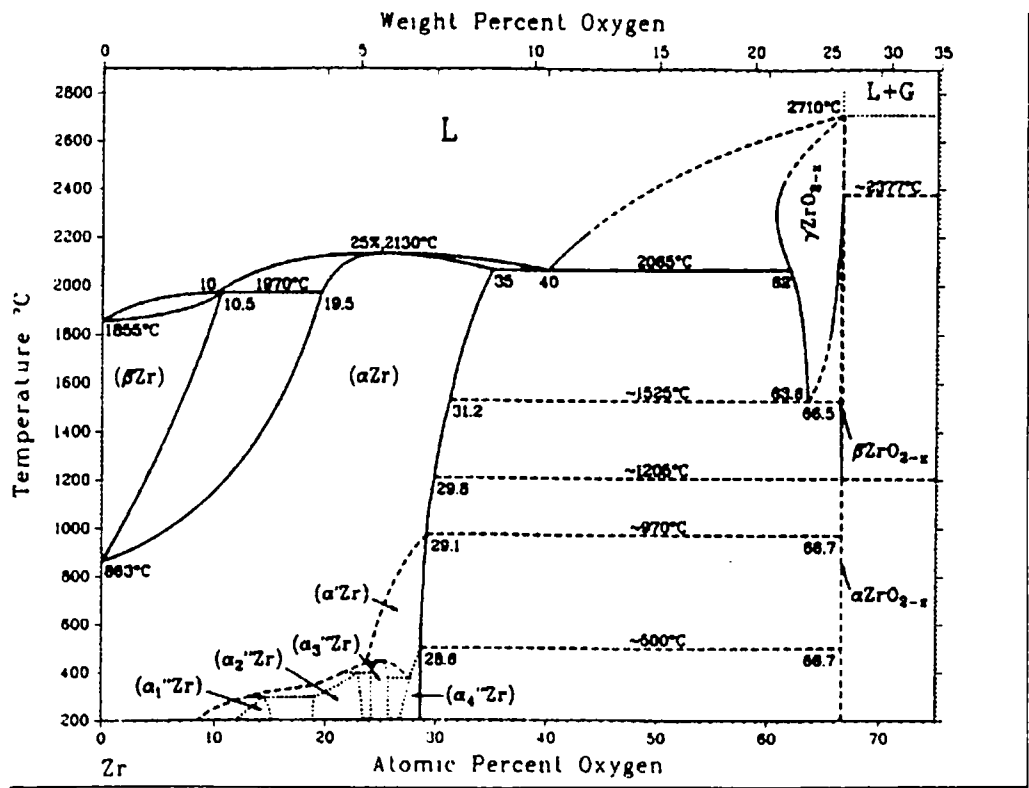


Figura I. 8 : Diagrama de equilibrio Zr-O, según referencia (16)

1. El líquido
2. La solución sólida terminal bcc β -Zr. La solubilidad máxima de O en esta fase es 10.5 % at. a la temperatura de reacción peritética $L + \alpha\text{Zr} \leftrightarrow \beta\text{Zr}$ (1970 °C)
3. La solución sólida terminal hcp α -Zr. La solubilidad máxima del O en esta fase es 35% at. a 2065 °C. Posee un punto de fusión congruente en el 25 % at. O a 2130 °C. A bajas temperaturas presenta estructuras ordenadas, α' -Zr y α'' -Zr.
4. El compuesto no estequiométrico ZrO_{2-x} , donde $0 \leq x \leq 0.44$. Este compuesto existe en tres formas cristalográficas: (i) la estructura monoclinica de baja temperatura, denotada α - ZrO_{2-x} ; (ii) la estructura tetragonal, correspondiente a temperaturas intermedias, β - ZrO_{2-x} , y (iii) la estructura cúbica de alta temperatura tipo CaF_2 , llamada γ - ZrO_2 , que funde congruentemente a $x = 0$ y 2710 °C.
5. El gas. Dentro del rango de temperaturas de la Figura 1.8, este consiste prácticamente en O puro.

I.3.3 Antecedentes en el estudio del par Zr- Al_2O_3 y diagrama ternario Zr-Al-O

La revisión bibliográfica llevada a cabo arrojó como resultado la existencia de esencialmente dos trabajos vinculados al sistema que nos ocupa.

En el primero de ellos (subdividido en tres partes), Gukelberger y Steeb ⁽¹⁷⁻¹⁹⁾ estudiaron sucesivamente y por medio de pares difusionales, la interacción entre el Zr y aleaciones de Zr-Al, entre el Zr y la Al_2O_3 y entre aleaciones de Zr-Al y Al_2O_3 o ZrO_2 en el rango de temperaturas comprendido entre 1000 y 1300 °C. Las técnicas que emplearon fueron metalografía, difracción de rayos X y, principalmente, microanálisis. Los resultados más importantes referidos a la combinación Zr- Al_2O_3 pueden resumirse en lo siguiente:

a) El Zr descompone a la Al_2O_3 y se forma una zona de difusión-reacción entre ambos materiales. De acuerdo con las medidas de estos autores en la misma se forman fases que no contienen, con una excepción, Al y O en forma conjunta. De esta observación concluyen que ambas especies migran por separado, siendo el O la que difunde más rápidamente.

b) La zona de reacción incluye capas mono y bifásicas. En dichas capas midieron composiciones correspondientes a varios compuestos intermetálicos Zr-Al, óxido de Zr (ZrO_2), y dos soluciones sólidas. Una de ellas tiene estructura β a alta temperatura y disuelve Al y una pequeña cantidad de O. La otra posee estructura α y disuelve sólo O.

c) La zona de reacción completa crece en forma parabólica a 1130 °C, 1200 °C y 1300 °C. A 1000 °C, en lapsos cortos de recocido crece más lentamente que en tiempos más prolongados. Esto se debe al comportamiento de la zona de solución sólida α , que es dominante a esa temperatura. Los autores atribuyen la etapa de crecimiento lento (tiempos cortos de tratamiento) a que los contenidos de O disuelto en la capa α -Zr no alcanzan el valor

de saturación correspondiente al borde de fase $\alpha/\alpha+\beta$. El crecimiento rápido (para tiempos mayores) se produciría una vez que la concentración llega a dicho valor. A temperaturas superiores las capas restantes demuestran tener un crecimiento considerablemente mayor y tornan irrelevante este efecto. El crecimiento de dichas capas en la zona de reacción (incluyendo las bifásicas) sigue también una ley parabólica cuando se las considera en forma individual.

d) La formación y crecimiento de las distintas capas en la zona de reacción no muestra cambios si se utiliza alúmina monocristalina en lugar de alúmina sinterizada. Esto permite excluir la difusión en borde de grano y la superficial en ese material.

Como una de las conclusiones de su trabajo, los autores formulan dos cortes isotérmicos en el sistema ternario Zr-Al-O (ver más abajo).

El segundo informe es debido a Hofmann, Markiewicz y Spino⁽²⁰⁾, quienes analizaron las interacciones químicas entre la Al_2O_3 y el Zircaloy-4 hasta 1500 °C. Según estos autores, dichas interacciones pueden ser descritas por leyes de cinética tipo parabólica, siendo la difusión de oxígeno en el Zircaloy el paso que controla aquella cinética. La secuencia de fases observada hasta 1400 °C en su trabajo es parecida a la anteriormente citada⁽¹⁷⁻¹⁹⁾.

Los autores describen una extendida fase “eutéctica” Zr-Al (~23-36 % at. Al) que contiene algo de oxígeno y con apariencia estructural β -templada, aún a 1200 °C. Para explicar la aparente contradicción con el diagrama binario Zr-Al, que sitúa la temperatura eutéctica (para el rango de concentraciones analizado) en 1350 °C, sugieren que la presencia del Sn podría hacer descender ese valor (si bien el contenido promedio que encuentran en la fase en cuestión es de ~0.8 atómico).

Con respecto al diagrama ternario Zr-Al-O, en la Figura I.9 se presentan los dos cortes isotérmicos propuestos en la referencia⁽¹⁹⁾.

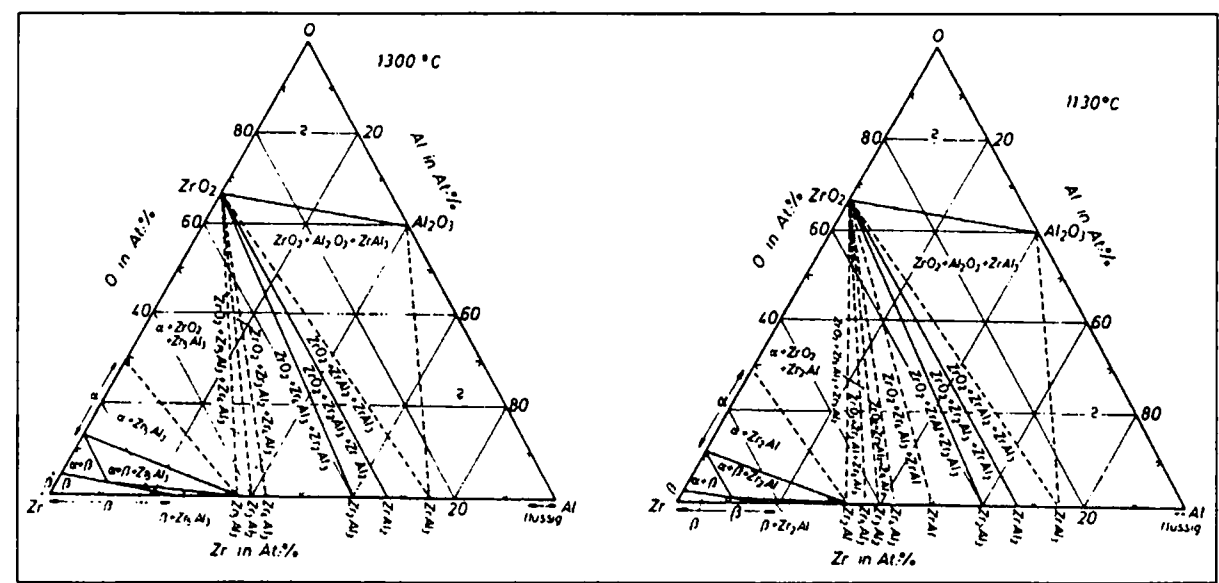


Figura I. 9: Cortes isotérmicos en el diagrama Zr-Al-O, propuestos en la referencia (19)

Los puntos principales a señalar en ellos son:

i) No existen compuestos ternarios en este sistema. Ello está en acuerdo con la información disponible sobre el diagrama $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, esto es, un sistema eutéctico simple con muy limitada solubilidad mutua⁽²¹⁾.

ii) Con trazo continuo los autores indicaron las líneas conodales correspondientes a equilibrios bifásicos que pudieron ser observados experimentalmente. Con trazo discontinuo, las conodales correspondientes a equilibrios bifásicos probables.

iii) La única región que admite un rango de solubilidad ternaria es la solución sólida β .

I.4 Diagramas de equilibrio asociados al sistema $\text{Zr(Nb)-Al}_2\text{O}_3$

En principio, se debe considerar un sistema cuaternario Zr-Nb-Al-O . Los antecedentes existentes en el sistema ternario Zr-Al-O han sido tratados en la sección anterior. En esta sección se introducen los diagramas de equilibrio Zr-Nb-Al y Zr-Nb-O .

I.4.1 El niobio

El niobio es un elemento de transición perteneciente al grupo VB de la tabla periódica. Presenta estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) y funde a $2473\text{ }^\circ\text{C}^{(4)}$.

I.4.2 Sistema Zr-Nb

La revisión del diagrama de equilibrio Zr-Nb fue efectuada por Abriata y Bolcich⁽²²⁾. Las fases de equilibrio son (Figura I.10):

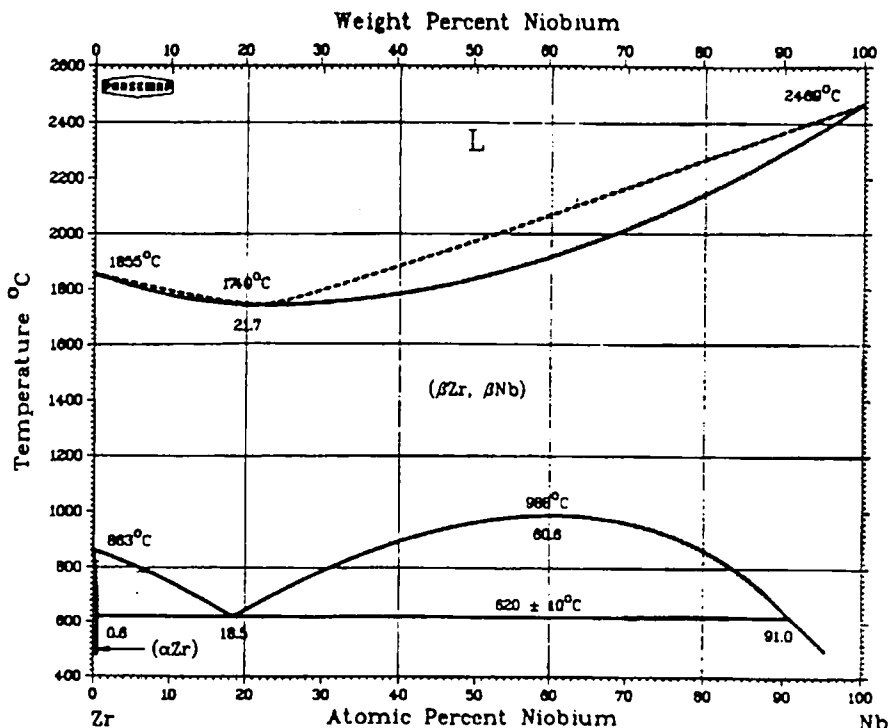


Figura I. 10: Diagrama de equilibrio Zr-Nb evaluado en la referencia (22)

- Una fase β (bcc). A temperatura suficientemente alta se extiende desde el 0 al 100 % at. de Nb; a temperaturas menores exhibe un punto crítico con un gap de miscibilidad (β Zr) + (β Nb)
- Una reacción monotectoidea (β Zr) $\leftrightarrow$ (α Zr) + (β Nb) resulta en la coexistencia de las fases Zr (hcp) y Nb (bcc) hasta temperaturas bajas.
En el estado líquido hay miscibilidad completa, y la fase β funde congruentemente en un punto mínimo.

I.4.3. Sistema Zr-Nb-Al

El corte isotérmico más completo encontrado en la revisión efectuada se debe a Hansen y Raman⁽²³⁾, quienes identificaron mediante la técnica de difracción de rayos X distintas fases ternarias, relacionando algunas de ellas con extensiones de fases binarias existentes en el diagrama Zr-Al. Precisamente estas extensiones son las que ofrecen mayor interés para este trabajo, si bien es necesario aclarar que estos investigadores trabajaron a la temperatura de 925 °C.

En el diagrama que sigue, los números indican una clave para identificar la composición de las diferentes aleaciones preparadas por los autores; los círculos llenos corresponden a campos monofásicos, los círculos vacíos a campos bifásicos y los triángulos a campos trifásicos.

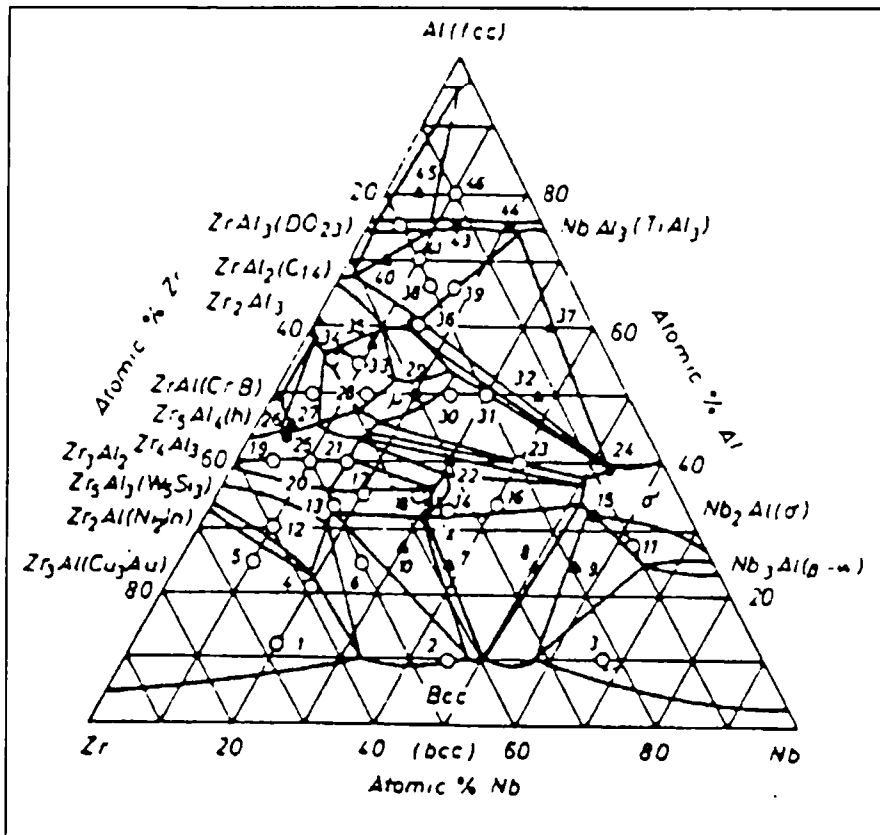


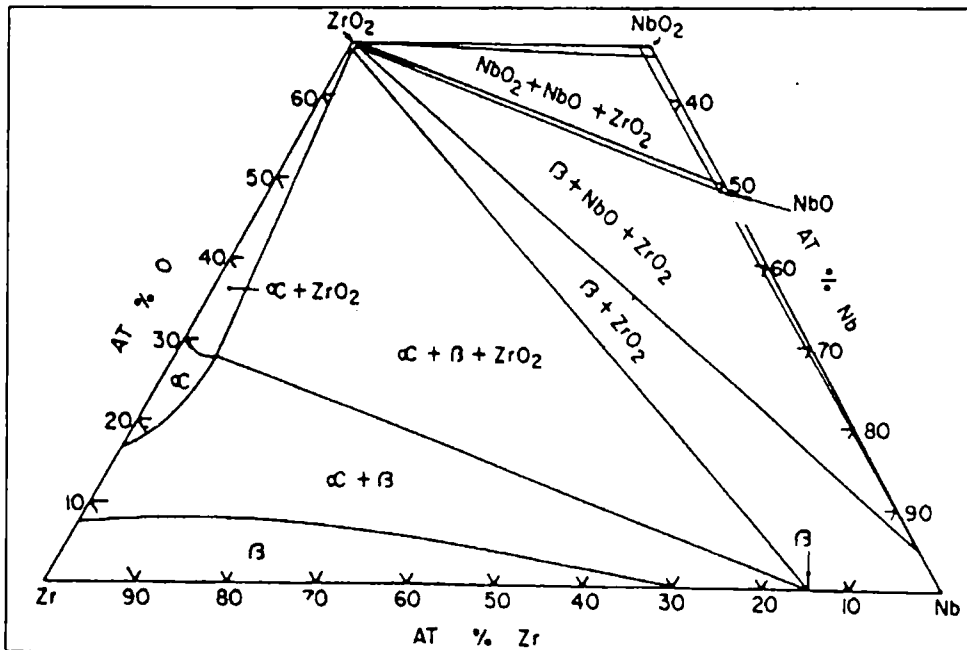
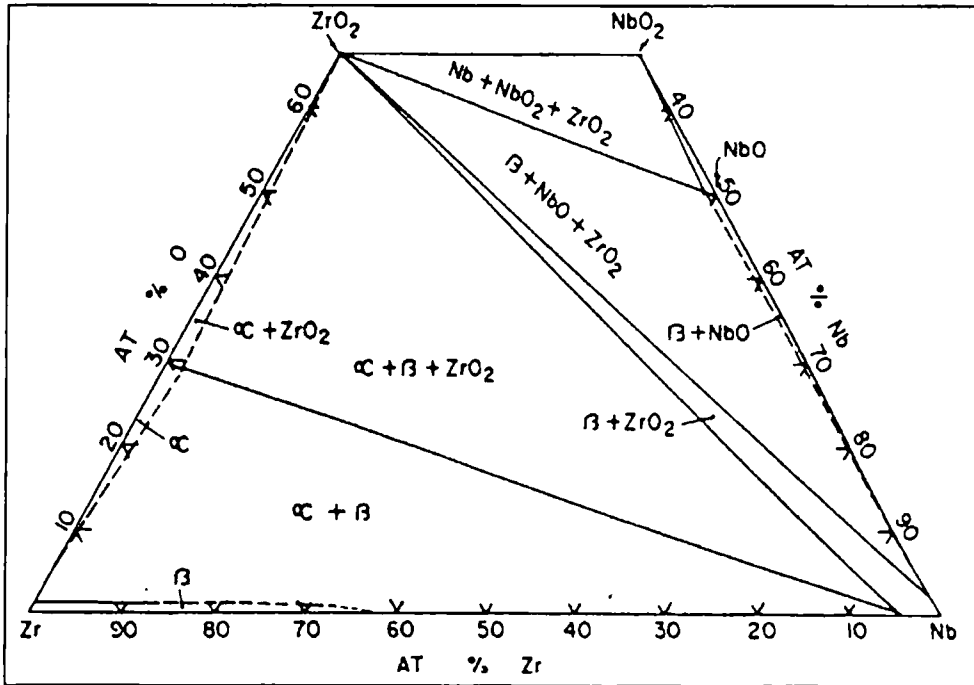
Figura I. 11: Corte isotérmico en el diagrama Zr-Nb-Al a 925 °C, propuesto en la referencia (23)

Interesa destacar algunos de los resultados obtenidos en el trabajo de referencia:

- 1) Las fases binarias del sistema Zr-Al, Zr_4Al_3 , Zr_5Al_3 (W_5Si_3) y Zr_2Al (Ni_2In) tienen una extensión considerable dentro del sistema ternario. Los compuestos Zr_5Al_3 y Zr_4Al_3 disuelven un máximo del 16 % at. de Nb. El campo de fase del Zr_2Al se extendió tentativamente hasta la composición $Zr_{58}Nb_{19}Al_{23}$.
- 2) Las fases $ZrAl$, Zr_3Al_2 y Zr_3Al probablemente disuelven muy pequeñas cantidades de Nb.
- 3) La solución sólida (Zr, Nb) (bcc) probablemente disuelve alrededor del 10 % at. Al y se presenta en equilibrio con las fases Zr_3Al , Zr_2Al (Nb), $Zr(Nb)_5Al_3$, X, σ y $Nb(Zr)_3Al$.

I.4.4 Sistema Zr-Nb-O

Este diagrama ha sido revisado por M.K. Asundi y colaboradores⁽²⁴⁾, quienes, en base a la evaluación de los trabajos existentes propusieron los siguientes cortes isotérmicos para las temperaturas de 1000 °C y 1500 °C:



Figuras I.12 y I.13: Cortes isotérmicos del diagrama Zr-Nb-O a 1000 (arriba) y 1500 °C (abajo) propuestos en la referencia (24)

La propuesta de los autores implica la existencia de un amplio campo bifásico $\alpha + \beta$ para todas las temperaturas comprendidas entre 1000 °C y 1500 °C.

Referencias

- (1) J. Philibert, "Atom Movements, Diffusion and Mass transport in Solids", Les Éditions de Physique, 2ª edición, París, 1991.
- (2) J.S. Kirkaldy, L.C. Brown, "Diffusion Behaviour in Ternary, Multiphase Systems", Can. Metall. Q., 2, 1, 89-115, Ene-Mar 1963
- (3) J.B. Clark, "Conventions for Plotting the Diffusion Paths in Multiphase Ternary Diffusion Couples on the Isothermal Section of a Ternary Phase Diagram", Trans. AIME, 227, 1250-1251 (1963)
- (4) "Binary Phase Diagrams", T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennet, H.Baker eds., American Society for Metals (1986)
- (5) D.W. Budworth, "An introduction to ceramic science", Pergamon Press, primera edición, (1970)
- (6) W.D. Kingery, "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, seg. Edición (1963)
- (7) A.Peruzzi, J.P. Abriata, J. Murray, "The Al-Zr System", J. Phase Equilibria, 13, 3, 277-291 (1992)
- (8) H. Okamoto, "Al-Zr" (update), J. Phase Equilibria, 14, 2, 259-260 (1993)
- (9) A.Peruzzi, "Reinvestigation of the Zr-rich end of the Zr-Al Equilibrium Phase Diagram", J. Nucl. Mat., 186, 89-99 (1992)
- (10) D.J. McPherson, M. Hansen, "The System Zr-Al", Trans. ASM, 46, 354-374 (1954)
- (11) M. Potzschke, K. Schubert, "On the Construction of some T^4B^3 Homologous and Quasihomologous Systems. II The Ti-Al, Zr-Al, Hf-Al, Mo-Al and some Ternary Systems", Z. Metallkd., 53, 8, 548-561 (1962)
- (12) C.G. Wilson, D. Sams, T.J. Renouf, "The Crystal Structure of Zr_5Al_3 ", Acta Crystallogr., 12, 947-948 (1959)
- (13) L. Edshammar, S. Andersson, "Studies on the Zr-Al and Hf-Al Systems", Acta Chem. Scand., 14, 1, 223-224 (1960)
- (14) J.C. Schuster, J. Bauer, J. Debuigne, "Investigation of Phase Equilibria related to Fusion Materials: I. The Ternary System Zr-Al-N", J. Nucl. Mat., 116, 131-135 (1983)
- (15) N.J. Clark, E. Wu, "Hydrogen Absorption by M_5X_3 Phase Zr-Al Compounds", J. Less Common Met., 142, 145-154 (1988)
- (16) J.P. Abriata, R. Versaci, J. Garcés, "The O-Zr System", Bull. Alloy Phase Diagr., 7, 2, 116-124 (1986)
- (17) A.Gukelberger, S. Steeb, "Diffusion Weldings within the Zr-Al-O Ternary System at Temperatures between 1000 and 1300 °C. Part 1. Zr-Zr₂Al₃ Couple", Z. Metallkd., 69, 4, 255-260 (1978)
- (18) Idem anterior, "Part 2. Zr-Al₂O₃ Couple", Z. Metallkd., 69, 6, 385-393 (1978)
- (19) Idem anterior, "Part 3. Compatibility of the Couples Al₂O₃-(Zr-Al) alloys, ZrO₂-(Zr-Al) alloys and Al₂O₃-ZrO₂", Z. Metallkd., 69, 7, 462-469 (1978)
- (20) P. Hofmann, M. Markiewickz, J. Spino, "Chemical interactions between Al₂O₃, which is used in burnable poison rods, and Zircaloy-4 up to 1500 °C", J. Nucl. Mat., 166, 287-299 (1989)
- (21) G.R.Fischer, L.J. Manfredo, R. N. McNally, R. C. Doman, "The Eutectic and Liquidus in the Al₂O₃-ZrO₂ System", J. Mat. Science, 16, 3447-3451 (1981)

- (22) J.P. Abriata, J.C. Bolcich, "The Nb-Zr System", Bull. of Alloy Phase Diagrams, **3**, 34-44 (1982)
- (23) R.C. Hansen, A. Raman, "Alloy Chemistry of σ (β -U)-related Phases. III. σ -Phases with non Transition elements", Z. Metallkd., **61**, 2, 115-120 (1970)
- (24) M.K. Asundi, S.P. Garg, P. Mukhopadhyay, G. P. Tiwari, A. Saroja, "The Niobium-Oxygen-Zirconium System", J. Alloy Phase Diagrams (India), **2**, 2, 141-148 (1986)

Capítulo II: Trabajo experimental

II.1 Procedimiento experimental

II.1.1 Materiales de partida

Los materiales de partida usados fueron circonio y aleaciones Zr-Nb de pureza nuclear y alúmina sinterizada ALUSIK-99ZA, provista por Schunk Ingenieur Keramik, en el estado en que se la recibió.

Antes de cada tratamiento térmico las placas de metal fueron decapadas con una solución de $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3:\text{HF}$ en las proporciones 50:45:5 y la totalidad de los elementos constitutivos del par desengrasados con éter dietílico caliente. En la Tabla II.1 se muestran las características de estos materiales.

Material	Condición inicial	Pureza	Principales impurezas
Zr	Laminado en fleje	99.8	O(1110 ppm máx.); Fe (562ppm máx.)
Zr 2.5 % p.Nb ¹	Laminado en fleje	99.8	O (~1000 ppm máx.)
Zr 5 % p. Nb	Laminado en fleje	99.8	O (~1000 ppm máx.)
Zr 15 % p. Nb	Laminado en fleje	99.8	O (~1000 ppm máx.)
Zr 20 % p. Nb	Laminado en fleje	99.8	O (~1000 ppm máx.)
Al ₂ O ₃	Sinterizada	99.7	OCa + OMg + OSi (0.3%)

Tabla II.1: Materiales de partida utilizados

II.1.2 Realización de las experiencias

Los pares metal-cerámico fueron preparados en una geometría plana y configuración tipo "sandwich" cerámico-metal-cerámico. Se utilizaron bloques de alúmina de 10 x 10 x 4 mm y placas laminadas de Zr o aleaciones Zr(Nb) de 10 x 10 x 1 mm, aproximadamente. Las placas cerámicas fueron utilizadas en el estado en que se las recibió, esto es, las superficies de contacto no fueron preparadas, mientras que el único tratamiento aplicado a las superficies metálicas fue el decapado anteriormente mencionado.

Se aplicó presión sobre estos pares mediante un mecanismo simple (dos placas de tantalio o acero inoxidable sujetadas por dos tornillos pasantes). A su vez se colocaron placas separadoras de alúmina entre las superficies metálicas de la prensa y las del par a tratar. Este

¹ Las equivalencias entre por ciento en peso y por ciento atómico para las aleaciones Zr (Nb) utilizadas en este trabajo son: 2.5 % p = 2.46 % at., 5 % p. = 4.91 % at., 15 % p. = 14.77 % at., 20 % p. = 19.7 % at.

mecanismo, si bien es de implementación extremadamente sencilla, posee la desventaja de no proveer presiones medibles y, por tanto, reproducibles.

Los dispositivos así formados fueron envueltos en hojas de Ta y encapsulados en vidrio de sílice. Las cápsulas fueron evacuadas hasta una presión del orden de 10^{-6} Torr, purgadas con argón puro y finalmente selladas bajo una presión de ese gas tal que se obtuviera un valor ligeramente superior a 760 Torr a la temperatura del experimento. Los tratamientos térmicos fueron efectuados en hornos de tubo, con bobinado de alambre de Khantal para las experiencias de hasta 1100 °C y con elementos calefactores de Glocal para las experiencias de 1200 °C y 1300 °C. La temperatura fue medida y controlada con termocuplas de Pt-Pt10%Rh. Los reguladores de temperatura utilizados fueron de tipo proporcional y on-off. Las velocidades de subida y bajada utilizadas oscilaron entre 5 y 10 °C/min., excepto en las experiencias a 1200 °C y 1300 °C, en que se eligió extraer la cápsula del horno y enfriarla al aire.

Después de los tratamientos térmicos las muestras exhibieron distintos comportamientos con respecto a la adhesión metal-cerámico. Aquellas en que hubo un desprendimiento de una o las dos placas cerámicas sirvieron para practicar difracción de rayos X sobre las superficies expuestas. Después de estos análisis, fueron incluidas y pulidas (al igual que el resto) en la forma de secciones transversales para su examen por microscopía óptica y electrónica de barrido y microanálisis. La Tabla II.2 resume las experiencias realizadas.

Material	Tiempo	Temperatura	Atmósfera	Adhesión
Al ₂ O ₃ /Zr	1 h	1030 °C	Argón	Ninguna
Al ₂ O ₃ /Zr	42 h	1030 °C	Argón	Parcial
Al ₂ O ₃ /Zr	3 h	1050 °C	Argón	Ninguna
Al ₂ O ₃ /Zr	64 h	1050 °C	Argón	Ninguna
Al ₂ O ₃ /Zr	428 h	1050 °C	Argón	Total
Al ₂ O ₃ /Zr	4 h	1200 °C	Argón	Total
Al ₂ O ₃ /Zr	2.5 h	1300 °C	Argón	Parcial
Al ₂ O ₃ /Zr 2.5 % p. Nb	4 h	1200 °C	Argón	Parcial
Al ₂ O ₃ /Zr 5 % p. Nb	4 h	1200 °C	Argón	Ninguna
Al ₂ O ₃ /Zr 15 % p. Nb	4 h	1200 °C	Argón	Ninguna
Al ₂ O ₃ /Zr 20 % p. Nb	4 h	1200 °C	Argón	Parcial

Tabla II.2: Materiales y tratamientos térmicos efectuados

II.2 Técnicas de análisis

II.2.1 Metalografía y microscopía óptica y electrónica de barrido

Como se mencionó, las secciones transversales de los pares formados (desprendidos o no) fueron logradas incluyendo las placas metálica y cerámica en una resina endurecible de fraguado lento. La inclusión se realizó siempre en vacío, con el fin de que la resina pudiera penetrar en los poros, fisuras o cavidades formadas durante el tratamiento térmico, protegiendo durante el proceso de pulido la zona reaccionada. Después del fraguado algunas muestras fueron cortadas con un disco de diamante, siempre en forma perpendicular a la interfase metal-cerámico, para poder asegurar el estudio del fenómeno en el interior del material y no sólo en el borde del mismo.

El pulido se realizó exclusivamente con pasta de diamante de 30, 15, 6, 3 y 1μ de tamaño de grano, para tratar de minimizar la formación de escalones debidos a las diferentes durezas de las partes metálicas y cerámicas. Este requisito es fundamental para la obtención de buenos resultados en las medidas de composición con microsonda electrónica. Aún así, no se consiguió evitar el redondeo de las partes más “externas” de las componentes del par (esto es, los bordes del metal y del cerámico que estuvieron en contacto mutuo). Este punto se abordará detalladamente en el Capítulo IV.

En muchos casos el procedimiento anterior permitió el revelado tenue de la microestructura formada; sin embargo los detalles de la misma sólo pueden apreciarse mediante el ataque químico. Este se realizó con dos soluciones diferentes:

Reactivo 1) H_2O (12,5 ml), H_2O_2 100 vol. (12,5 ml), HNO_3 (25 ml) y HF ($< 1\text{ml}$)

Reactivo 2) H_2O (25 ml), HNO_3 (22,5 ml), HF (2,5ml)

ambas aplicadas por frotamiento con un isopo de algodón.

Cabe acotar que no se logró un ataque que mostrara satisfactoriamente las distintas zonas de reacción **al mismo tiempo**, debiéndose recurrir al Reactivo 1 y al Reactivo 2 en forma separada para poner de manifiesto cada una de ellas. El estudio metalográfico de las muestras se realizó en un banco Reichert-MEV, con iluminador adecuado para trabajar con luz polarizada, fuente de mercurio y facilidad para tomar fotografías sobre placas planas.

Las muestras también fueron observadas en un microscopio electrónico de barrido Phillips PSEM-500; debiendo ser recubiertas con una película de oro o grafito para hacer conductoras las partes cerámicas.

II.2.2 Difracción de rayos X

Los estudios se llevaron a cabo en un difractómetro automático marca Phillips, modelo PW3710, utilizando radiación $\text{CuK}_{\alpha 1}$ y $\text{CuK}_{\alpha 2}$ con monocromador. Se tomaron picos ubicados entre 10 y 120 °(2 θ) en pasos de 0.02°. Sólo se practicó difracción sobre superficies planas.

La identificación de fases se realizó tanto utilizando las rutinas de comparación de picos disponibles en el equipo como por inspección de los picos experimentales y cotejado con la información existente sobre el sistema Zr-Al-O. En algunos casos se utilizó el método de Rietveld⁽¹⁾ para el tratamiento de los espectros obtenidos; los resultados con respecto a este punto se discuten en el Capítulo III.

II.2.3 Microanálisis cuali y cuantitativo

Se llevó a cabo en un equipo CAMECA-SX50, operando normalmente a una tensión de aceleración de 20kV y con una corriente de haz de 50 nA. En este caso se eligió depositar la película conductora a partir de grafito, para obtener imágenes de electrones retrodifundidos con mejor definición. Las radiaciones utilizadas fueron O $\text{K}\alpha$, Al $\text{K}\alpha$, Zr $\text{L}\alpha$ y Nb $\text{L}\alpha$; los materiales utilizados como standards de calibración fueron Zr y Nb puros y Al_2O_3 para el Al y el O. Además se realizaron algunas series de mediciones usando un patrón de Al puro.

Se realizaron perfiles cuali y cuantitativos de concentración de los elementos de cada sistema estudiado, en regiones de interés. La condición metalográfica de las muestras analizadas fue el pulido con pasta de diamante de hasta 1 μm en la gran mayoría de los casos.

Las intensidades obtenidas para el análisis cuantitativo fueron corregidas por tiempo muerto y fondo, aplicándose además la corrección $\phi(\rho z)$ -basada en el modelo de Pouchou y Pichoir⁽²⁾- por medio del software GMRFILM⁽³⁾. Este punto se analiza en detalle en el Capítulo IV.

Durante el transcurso de la tesis de maestría⁽⁴⁾ la colección de la línea O $\text{K}\alpha$ se había realizado por medio de un cristal monocromador ODPB. Esto implicó la necesidad de medir en diferentes modalidades (diferencial, integral y por diferencia) a fin de resolver el problema planteado por la superposición de las líneas Al $\text{K}\beta$ de orden 3 y Zr $\text{L}_{\alpha 1}$ de orden 4 con el pico O $\text{K}\alpha$.

En este trabajo dichas mediciones pudieron efectuarse por medio de un cristal monocromador multicapa de W-Si (PC1), especialmente diseñado para anular la interferencia de líneas de alto orden de elementos pesados con la mencionada O $\text{K}\alpha$. La siguiente figura da cuenta de la mejora sustancial lograda con este dispositivo:

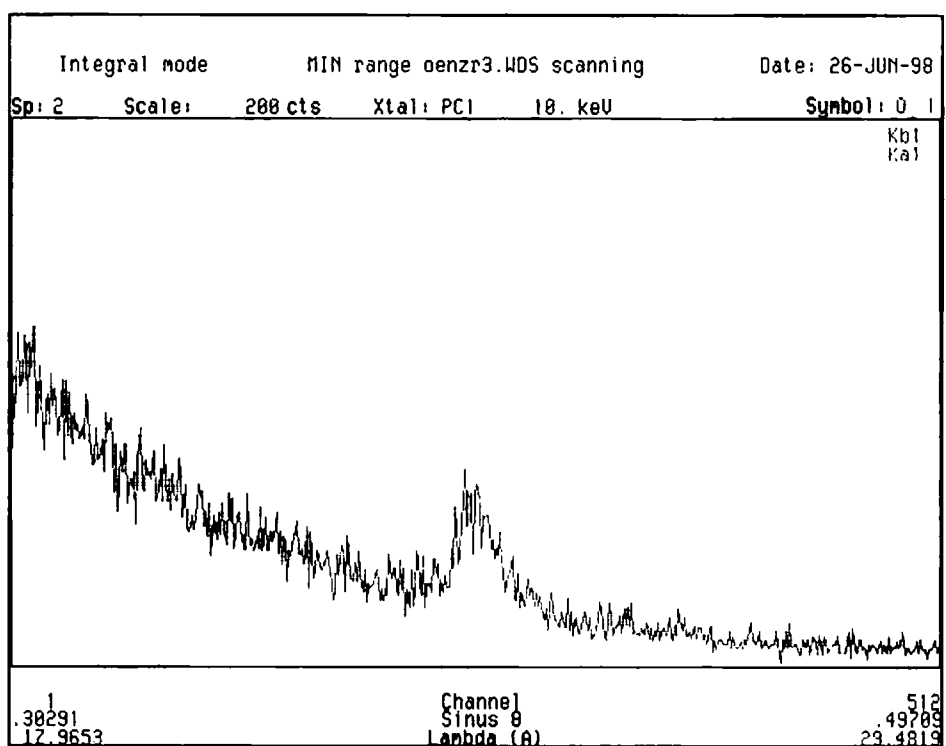
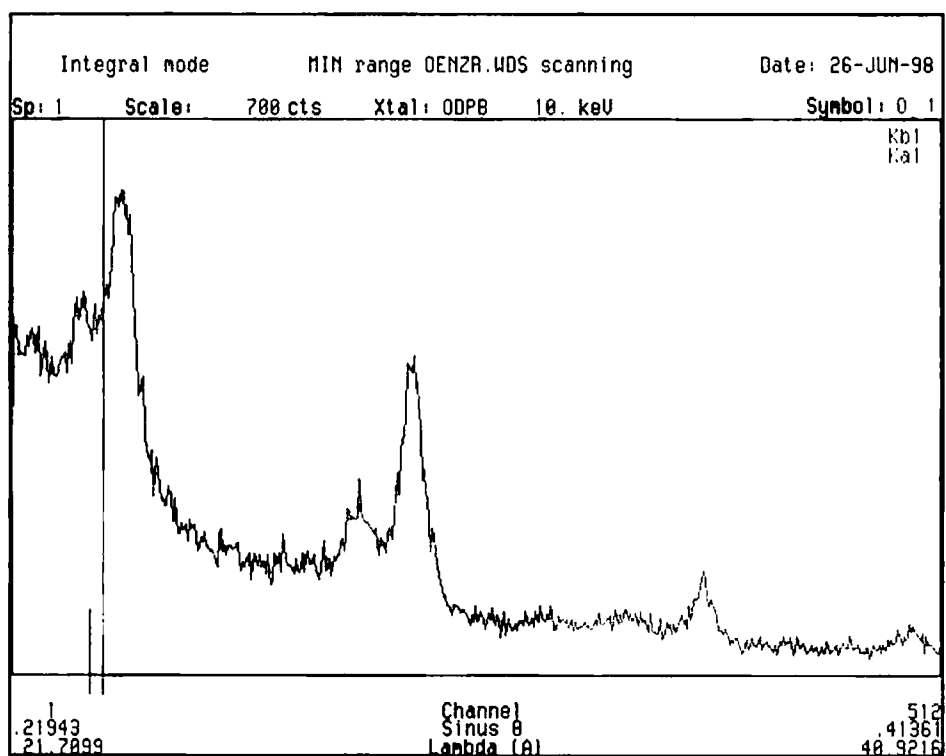


Figura II.1: Espectros WDS sobre Zr puro en la región del pico O K α para los cristales ODPB (arriba) y PC1(abajo). La línea marrón indica la posición del pico O K α ; la línea verde, la posición del pico O K β . En el caso del cristal ODPB se observa una gran cantidad de líneas de alto orden de Zr difractadas. En el caso del cristal PC1 el pico observado corresponde a la película de óxido nativo presente sobre el metal puro.

Como se aprecia, el cristal monocromador ODPB difracta gran cantidad de líneas espurias provenientes del espectro del Zr (líneas de alto orden). El barrido en posición angular correspondiente al cristal PC1, por el contrario, sólo presenta el pico O K α proveniente de la película de óxido nativo existente en el patrón de Zr utilizado.

Referencias

- (1) L. Lutterotti y P. Scardi, "A Computer Program for Simultaneous Refinement of Material Structure and Microstructure", J. Appl. Cryst, **25**, 459-462 (1992)
- (2) J. L. Pouchou, F. Pichoir, Scanning, **12**, 212- (1990)
- (3) R.A. Waldo, "An Iteration Procedure to Calculate Film Compositions and Thicknesses in Electron Probe Microanalysis", Microbeam Analysis, 310-314, D.E. Newbury ed. (1988)
- (4) C. A. Danón, Tesis de Maestría, UNSAM - IT (CNEA), 1995

Capítulo III: Resultados. Aspectos generales

III.1. Morfología y composición de la zona de reacción–difusión en el componente metálico

La morfología observada en cada muestra consistió en una secuencia de capas de reacción. Esta secuencia no es uniforme a lo largo de la muestra, lo que significa que el espesor de la zona afectada por la reacción y esta misma tampoco lo son. Observaciones de este tipo han sido hechas con anterioridad⁽¹⁾. De acuerdo a lo puntualizado en el Capítulo I, las capas pueden ser mono y bifásicas (en el caso del sistema ternario Zr-Al-O) o mono, bi y trifásicas (en el caso del sistema cuaternario Zr-Nb-Al-O). Tomando el caso más sencillo (Zr-Al-O), estas capas podrían corresponder a compuestos binarios Zr-Al o Zr-O, estequiométricos o no, (con O disuelto o no en el caso Zr-Al), o bien soluciones sólidas Zr(Al), Zr(O) o Zr(Al, O).

En gran parte de las muestras analizadas se observó además inestabilidad morfológica, esto es, pronunciados apartamientos de la condición de rugosidad inicial en las superficies metálica y cerámica, debido a la formación de "protuberancias".

La siguiente serie de figuras presenta los aspectos básicos de morfología y composición observados en las muestras después de la interacción metal-cerámico. Las micrografías se han dispuesto de tal manera de mostrar la evolución de la microestructura para diferentes temperaturas (1050 °C y 1200 °C) y diferentes tiempos a una misma temperatura (1050 °C a 3, 64 y 428 horas) en el caso del par Zr-Al₂O₃.

En todos los casos la información obtenida con las técnicas de metalografía y microanálisis cuantitativo permitió comprobar la formación de una secuencia de capas de reacción-difusión con los siguientes constituyentes:

- Oxidos de circonio
- Un conjunto de compuestos intermetálicos pertenecientes al sistema Zr-Al (o Zr-Nb-Al en el caso de las aleaciones Zr-Nb), con eventual incorporación de O
- Soluciones sólidas ternarias Zr (Al, O) o cuaternarias Zr (Nb, Al, O), con apariencia metalográfica α o β -transformada² en ambos casos.
- Estructuras de precipitación formadas o bien durante el recocido o bien durante el enfriamiento del par; algunas de ellas también clasificables como β - transformadas.

² Se entiende por β transformada a una fase cuyo aspecto metalográfico permite inferir una transformación desde la estructura β (bcc) de alta temperatura a la estructura α (hcp) observable a baja temperatura, que ocurre *durante el enfriamiento*.

La disposición de estos constituyentes es función de la temperatura, el tiempo y la composición inicial del componente metálico del par. Sin embargo, como característica central de esta secuencia debe mencionarse además *la no homogeneidad a lo largo de la interfase en cada una de las muestras mencionadas*, esto es, para dadas condiciones de tratamiento térmico (temperatura y tiempo) no se encuentra una microestructura fija a lo largo de la interfase. Por el contrario, las distintas capas exhiben un desarrollo no uniforme, presumiblemente por diferencias locales en las condiciones de contacto del par metal cerámico que redundan a su vez en los mecanismos de reacción y difusión. La no uniformidad se refiere tanto al espesor de las capas como a la longitud de una determinada capa a lo largo de la interfase. Este aspecto queda ilustrado en el espesor de la banda intermetálica que se exhibe en la Figura III.1 abajo.

Para el análisis microestructural que se expone en los Capítulos IV, V y VI se eligieron siempre las zonas de la muestra que presentaran la secuencia de capas más desarrollada en los dos aspectos citados.

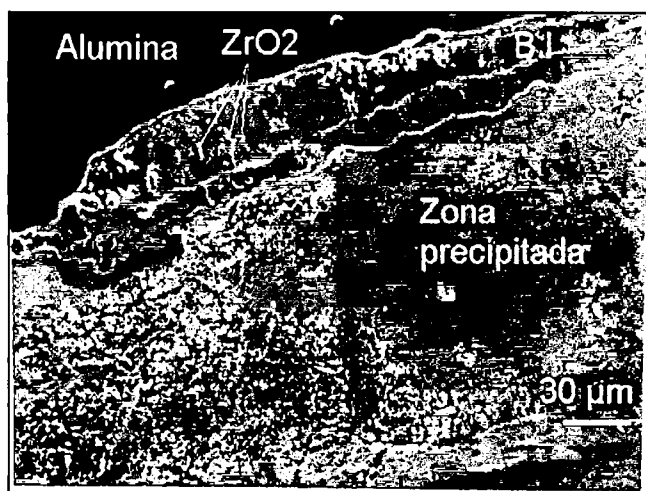


Figura III.1: Aspecto de la microestructura en la muestra tratada a 1200 °C, 4 horas. B.I: Banda intermetálica. Las dos capas que comprende esta última son bifásicas. Aumento: ~ 400 X, M.E.B.

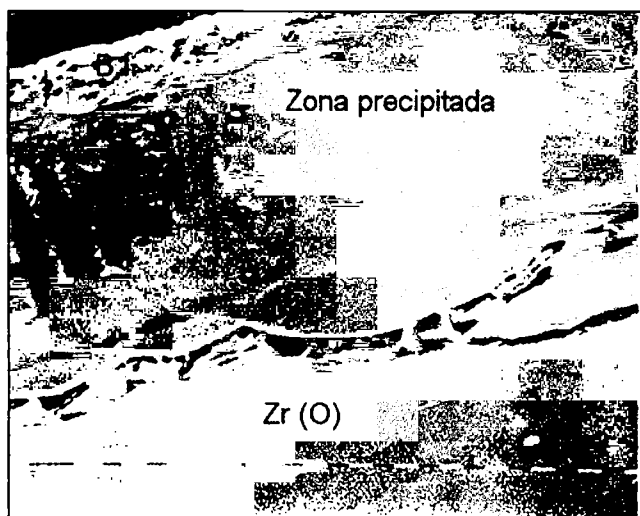


Figura III.2: Aspecto de la microestructura en la muestra tratada a 1050 °C, 3 horas. B.I: Banda intermetálica. Se observa una fractura en el metal. Guión: 10 μm. Aumento: ~ 200 X, M.E.B.

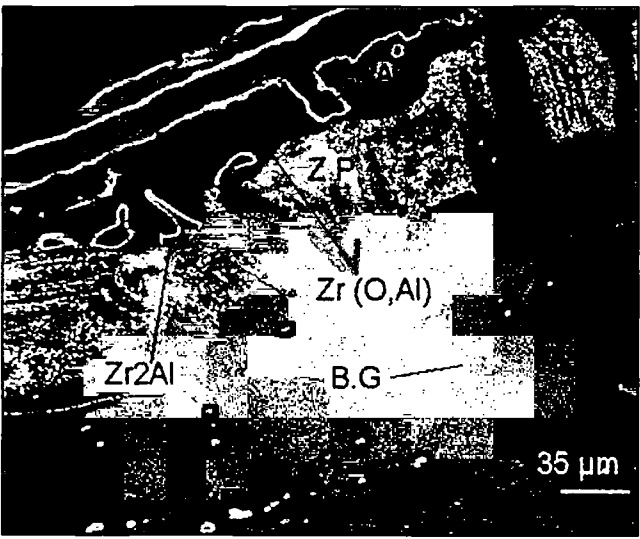


Figura III.3: Aspecto de la microestructura en la muestra tratada a 1050 °C, 64 horas. B.I: banda intermetálica. La capa intermetálica más interna (Zr_2Al) presenta una protuberancia. Z.P.: zona precipitada, B.G.: borde de grano. Aumento: ~200 X. M.E.B.

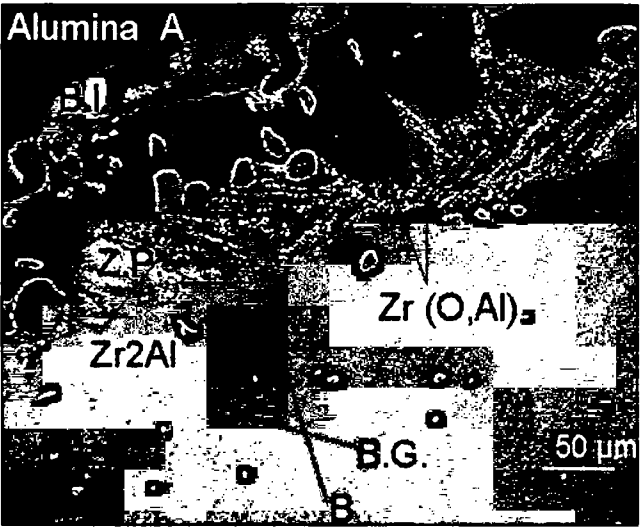


Figura III.4: Aspecto de la microestructura en la muestra tratada a 1050 °C, 428 horas. B.I, Z.P. y B.G: idem anterior. Aumento: ~200 X. M.E.B.

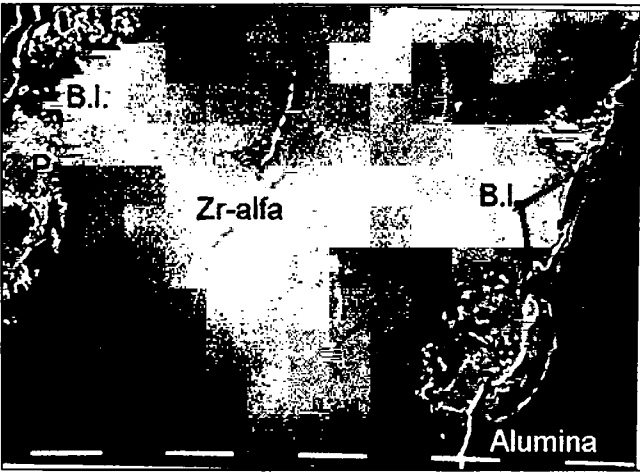


Figura III.5: Aspecto general de la muestra tratada a 1050 °C, 428 horas. B.I, Z.P.: idem anterior. Aumento: ~100 X. Guión: 100 μ M.E.B.

La secuencia de compuestos intermetálicos se denominará de aquí en adelante “banda intermetálica” y podrá comprender, eventualmente, varias “capas” o “zonas” intermetálicas. El conjunto de estructuras formadas por precipitación, fuera de esta banda intermetálica,

recibirá el nombre de “zona precipitada”. A continuación se resumen las principales características de las regiones mostradas:

1. El óxido de Zr formado presentó diferentes morfologías de acuerdo con la temperatura y tiempo de tratamiento. En las experiencias realizadas a 1200 y 1300 °C el compuesto ZrO_2 aparece en la forma de precipitados aislados entre la banda intermetálica externa (más próxima al cerámico) y el cerámico, o bien incluido en dicha capa intermetálica (Figura III.1). Inversamente, en las experiencias a 1030 °C pudo apreciarse una capa continua, en algunos casos desprendida del metal y coexistiendo con un compuesto intermetálico Zr-Al.
2. La banda intermetálica exhibió capas claramente bifásicas a 1200 y 1300 °C. La Figura III.1 exhibe un ejemplo de ello, con dos capas intermetálicas bifásicas. A 1050 °C se observó el crecimiento de capas monofásicas con incipiente precipitación de un compuesto adicional dentro de ellas. La muestra tratada a 1050 °C durante 428 horas mostró capas monofásicas sumamente desarrolladas y con una secuencia reducida a dos o tres compuestos en el sistema Zr-Al (Figura III.4).
3. Por su parte, la zona precipitada varía en disposición y distancia a la interfase también de acuerdo con las variables temperatura y tiempo. A 1200 y 1300 °C, se ubica inmediatamente a continuación de la banda intermetálica (Figura III.1), e igual comportamiento observa a 1050 °C, 3 horas. En cambio, en las experiencias realizadas a esta última temperatura durante 64 y 428 horas, dicha zona se encuentra -en sectores de la muestra- inmersa en una matriz de apariencia metalográfica α -Zr y bordeada por precipitados considerablemente desarrollados de la fase Zr_2Al (Figuras III.3 y III.4).
4. Finalmente, las zonas de solución sólida α y β -transformada mostraron también diferencias microestructurales para distintas condiciones de tratamiento térmico. Así, las experiencias a 1200 °C, 1300 °C, 1050 °C 64 horas y 1050 °C 428 horas se caracterizaron por el crecimiento de granos de apariencia metalográfica α -Zr y gran tamaño, en el seno de la probeta y a continuación de la zona precipitada (Figuras III.3, III.4 y III.5). En cambio, la muestra tratada a 1050 °C durante 3 horas exhibió una secuencia, en términos de aspecto metalográfico, β -transformada / α (de tamaño de grano menor que el mencionado en 3.) / α + β -transformada (Figura III.2).

A modo de breve presentación de los resultados del microanálisis cuantitativo y como correlato de la descripción ofrecida en las Figuras III.1 a III.5, la Figura III.6 muestra un perfil de concentración obtenido en forma perpendicular a la interfase metal-cerámico para la muestra tratada térmicamente a 1050 °C durante 428 horas, en una línea como la denotada AB en la Figura III.4

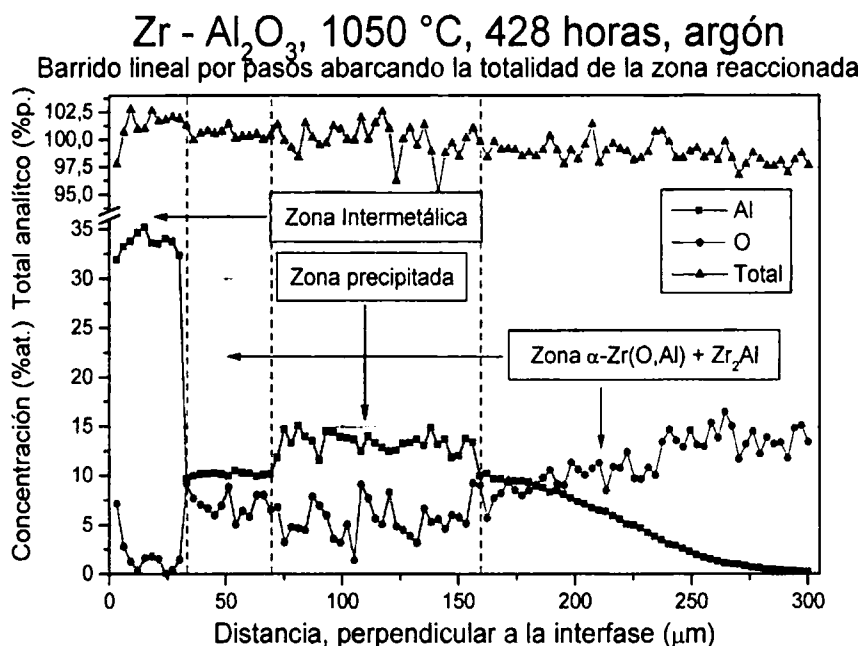


Figura III.6: Perfil completo de concentraciones de Al y O, en forma perpendicular a la interfase metal-cerámico (confrontar Figuras III.4 y III.5).

Este tipo de gráfico da una idea global del desarrollo de las distintas capas en la zona de difusión y fue construido para la mayor parte de las muestras.

III.2 Difracción de Rayos X

Como se expresó en el Capítulo II, el análisis por difracción de Rayos X se realizó sobre las superficies expuestas de pares en los que no se logró adhesión. La asignación de picos por comparación de espaciados interplanares experimentales con espaciados aceptados para las distintas fases resultó sumamente dificultosa debido a la gran cantidad de fases presentes en el sistema Zr-Al-O. El diagrama binario Zr-Al incluye 10 compuestos intermetálicos y existe además una gran cantidad de variedades alotrópicas de los óxidos Al₂O₃ y ZrO₂. Así, existen regiones angulares con considerable superposición de picos, especialmente a alto ángulo. La Tabla III-1 presenta algunas de esas regiones. Las coincidencias abarcan fases producto entre sí o bien fases producto con fases de partida.

d	Intensidad	Compuesto	d	Intensidad	Compuesto
2.7199	80	ZrAl	2.573	32	Zr
2.7179	50	Zr ₂ Al ₃	2.57	100	Zr ₃ Al ₂
2.714	75	Zr ₄ Al ₃	2.408	100	Zr ₃ Al ₂
2.685	60	Zr ₃ Al ₂	2.4051	100	Zr ₂ Al ₃
2.679	70	Zr ₅ Al ₃	1.966	10	Zr ₅ Al ₃
2.675	100	Zr ₂ Al	1.964	2	α-Al ₂ O ₃
2.574	13	ZrO ₂ (t)	1.9611	6	Zr ₂ Al ₃

Tabla III-1: Algunas regiones con superposición de picos, en términos de espaciado interplanar d.

Tampoco resulta sencillo trabajar con las intensidades, puesto que se trata de muestras polifásicas y muy posiblemente texturadas (por ejemplo, el metal de partida presenta textura por estar laminado; además pueden producirse texturas durante el crecimiento de capas por difusión⁽²⁾). Como resultado, las intensidades relativas medidas en cada fase pueden no estar de acuerdo con las intensidades relativas correspondientes a la fase pura. La Tabla III.2 da cuenta de este fenómeno para el caso más sencillo, esto es, el del Zr de partida.

P.D.F. ³	d (exp.)	Dif. d	I (PDF)	I (Exp)	I/Iexp	Hkl
2.798	2.7689	0.0291	33	1.3	25.38	100
2.573	2.5546	0.0184	32	100	0.32	002
2.459	2.4404	0.0186	100	19.8	5.05	101
1.894	1.8859	0.0081	17	12.2	1.39	102
1.616	1.6088	0.0072	17	0.8	21.25	110
1.463	1.4592	0.0038	18	22.6	0.796	103
1.399	1.3935	0.0055	3	0.3	10	200
1.368	1.3649	0.0031	18	2.7	6.66	112
1.35	1.3467	0.0033	12	0.4	30	201
1.287	1.2842	0.0028	4	8.8	0.45	004
1.229	1.2259	0.0031	4	0.6	6.66	202
1.084	1.0833	0.0007	4	1.2	3.33	203
1.036	1.0351	0.0009	6	0.1	5.45	211
0.9783	0.9777	0.0006	2	0.6	3.33	212
0.966	0.9652	0.0008	4	7.4	0.54	105
0.9327	0.9315	0.0012	3	0.1	30	300

Tabla III-2: Espaciados interplanares d e intensidades experimentales para el metal (Zr) de partida (fleje laminado) y valores aceptados (P.D.F.- orientación al azar)

De los resultados mostrados en la Tabla III-2 es posible evaluar la textura mencionada en el caso del Zr de partida utilizado en las experiencias.

El único caso en que puede realizarse una asignación algo más confiable se produce cuando se consideran, para las superficies cerámicas, los picos que resultan de eliminar el sustrato, esto es, los picos no asignables a la alúmina. Así, en los difractogramas realizados sobre las superficies cerámicas de las distintas muestras se identificaron sin ambigüedad algunos picos correspondientes al óxido de circonio (ZrO₂) en su variedad monoclinica, registrándose además el siguiente comportamiento en cuanto a su intensidad (Tabla III.3):

³P.D.F: Powder Diffraction File, archivo de fases inorgánicas

Pico ZrO_2 (espaciado interplanar)	Intensidad ZrO_2 puro	Intensidad 1030 °C, 1h., argón	Intensidad 1030°C, 42 hs., argón (Metal)	Intensidad 1030°C, 42 hs., argón
3.6941	18	1.7	13.2	0.7
3.1618	100	7.6	100	5.8
2.839	64	4.7	63.2	2.7
2.621	22	4.5	31.2	1.9

Tabla III.3: Intensidades relativas de picos de ZrO_2 , no superpuestos con picos de Zr ni Al_2O_3 , para distintas muestras (superficie irradiada: cerámico). Nota: se agregan los datos correspondientes al metal a 1030°C con fines comparativos

Puede verse que las intensidades relativas a 1030 °C, 42 hs. en el lado metálico prácticamente corresponden a las aceptadas para la fase pura, es decir, la capa de óxido se ha desarrollado hasta alcanzar un espesor comparable a la penetración típica de los rayos X en ZrO_2 . Esto se corresponde con las observaciones metalográficas efectuadas, hasta tiempos de tratamiento medios (~40 hs.); esto es, la capa de ZrO_2 crece con el tiempo **en ese rango de tiempos**. Cabe destacar que éste es el único caso en que la información obtenida de los difractogramas permitió establecer una comparación de tal naturaleza.

Los datos experimentales en la Tablas III-2 y III-3 fueron obtenidos con el software Phillips-APD, asociado al equipo utilizado.

III.2.1 El método de Rietveld

En un intento por atacar el problema de la identificación de fases sobre el lado metálico de los pares difusivos con técnicas de mayor alcance, se utilizó el método de Rietveld, versión de Luterotti y Scardi⁽³⁾. Los parámetros refinados para cada una de las fases propuestas fueron: desplazamiento de la muestra, error en la posición angular origen, parámetros de red, porcentaje de fase, parámetros de textura, tamaño de dominio de difracción y microdeformaciones. Asimismo, se consideraron 5 parámetros de fondo. Los datos cristalográficos de las fases Al_2O_3 , ZrO_2 y compuestos intermetálicos Zr-Al, utilizados como datos iniciales en el proceso de iteración, fueron tomados de la compilación realizada por Pearson⁽⁴⁾.

En líneas generales, se repitió el resultado encontrado para el método anteriormente mencionado, esto es, una buena identificación para el caso de la superficie cerámica y un ajuste no satisfactorio -desde el punto de vista cuantitativo- para el caso de la superficie metálica. En particular, esto significa que varios conjuntos posibles de fases intermetálicas en el sistema Zr-Al llevan a un resultado similar en los parámetros estimadores de la bondad del ajuste. De este modo, la identificación por este método tampoco resulta unívoca.

Zr - Al_2O_3 , 1050 °C, 3 horas, argón (cerámico)

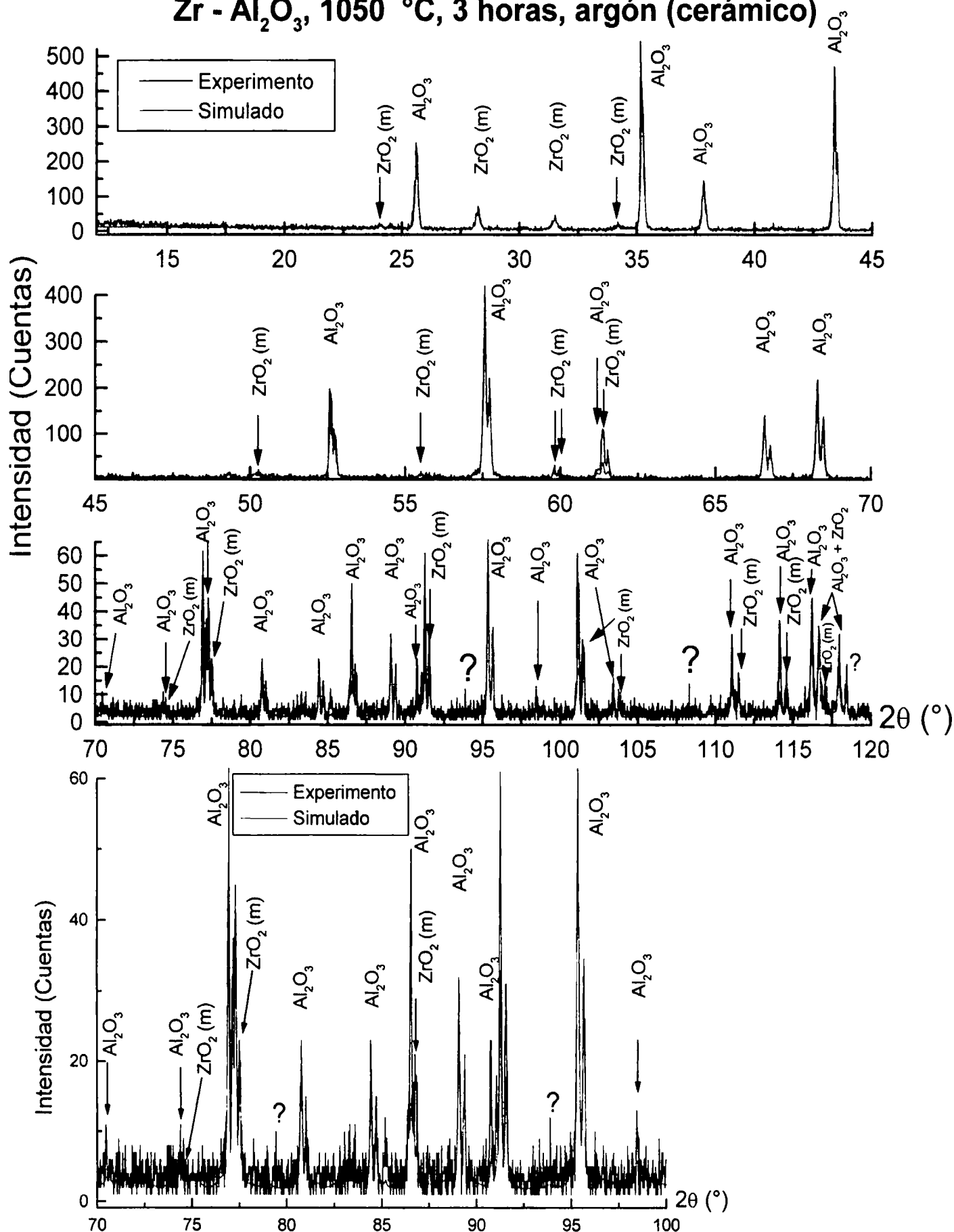


Figura III.7: Difractograma y simulación Rietveld sobre superficie cerámica para la muestra Zr- Al_2O_3 tratada a 1050 °C, 3 horas; detalle para la región angular 70-100 ° (2θ)

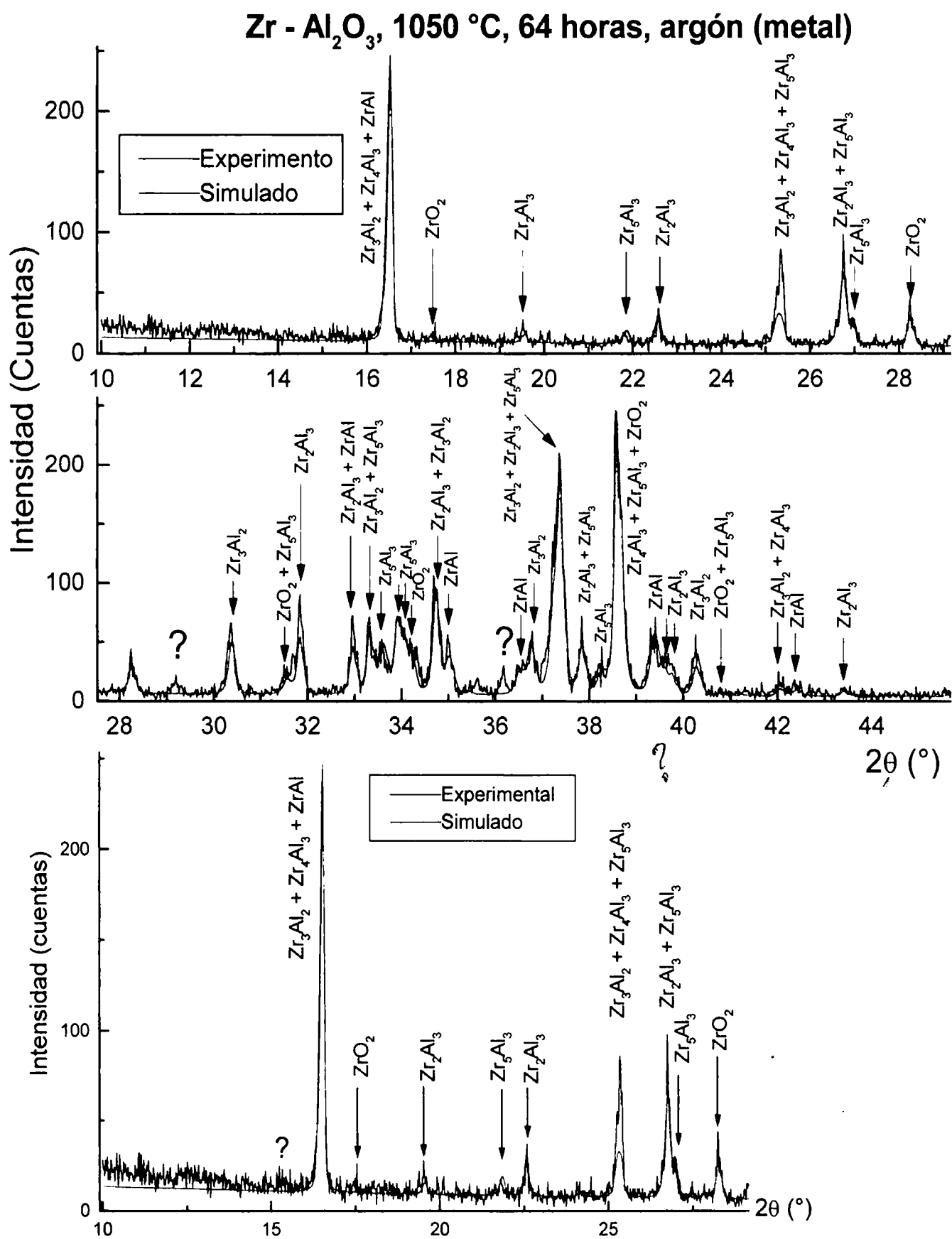


Figura III.8: Difractograma y simulación Rietveld sobre superficie metálica correspondiente a la muestra Zr-Al₂O₃ tratada a 1050 °C, 64 horas; detalle para la región angular 10-30 ° (2θ).

Sin embargo, debe mencionarse que la introducción de parámetros de textura para las fases intermetálicas produjo mejoras casi invariablemente en una determinada etapa del refinamiento, lo cual confirmaría la aparición de este tipo de efectos en capas crecidas por difusión. Asimismo, se observó que el refinamiento era sensible a variaciones en los parámetros de red aceptados para las distintas fases involucradas, lo cual daría cuenta de la situación de no equilibrio del sistema.

Como ejemplo de los ajustes realizados, en las Figuras III.7 y III.8 se muestran los espectros de rayos X experimental y simulado para dos muestras, una sobre el lado metálico y otra sobre el lado cerámico. En ambos casos pueden reconocerse reflexiones experimentales que no han sido identificadas.

Los resultados aquí mostrados permiten concluir que, **en las condiciones experimentales elegidas**, no puede realizarse una identificación conclusiva de todas las fases presentes utilizando únicamente la técnica de difracción de rayos X.

Para finalizar, cabe destacar que dado el objetivo del presente trabajo - el estudio de la interacción metal-cerámico enfocado hacia las transformaciones de fase en la interfase- y la diversidad de situaciones experimentales planteadas no se intentó una aproximación general a las experiencias desde el punto de vista de la teoría de la difusión reactiva ternaria o cuaternaria. Por el contrario, se decidió profundizar particularmente en el análisis de cada una de las zonas enumeradas. Como se expuso en la Introducción, la descripción detallada de la banda intermetálica y de los métodos necesarios para su caracterización desde el punto de vista de la composición se realiza en el Capítulo IV de esta tesis. El Capítulo V queda reservado para el estudio de la zona precipitada. En el Capítulo VI, finalmente, se muestran los principales resultados referidos a la interacción $\text{Zr(Nb)}\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Referencias

- (1) G.V. Kidson y G.D. Miller, "A Study of the Interdiffusion of Aluminum and Zirconium", J. Nucl. Mat., **12**, 1, 61-69 (1964)
- (2) G.F. Bastin, F.J.J Van Loo y G. D. Rieck, "On the Texture in the $\delta(\text{Fe-Zn})$ Layer formed during Hot Dipping Galvanizing", Z. Metallkd., **67**, 10, 694-698 (1976)
- (3) L. Lutterotl y P. Scardi, "A Computer Program for Simultaneous Refinement of Material Structure and Microstructure", J. Appl. Cryst., **25**, 459-462 (1992)
- (4) Villars, P.: Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, 2ª. Edición, (1991)

Capítulo IV: Microanálisis cuantitativo en el sistema Zr-Al-O y caracterización de la banda intermetálica

Introducción

La caracterización de la llamada banda de compuestos intermetálicos o banda intermetálica desde el punto de vista de la composición hizo necesaria la aplicación de procedimientos especiales dentro de la técnica del microanálisis cuantitativo.

Dada la importancia que adquirió el análisis con microsonda electrónica en el contexto de esta Tesis, se incluye en el presente Capítulo una breve reseña de los principios básicos del mismo. Seguidamente, se describen dichos procedimientos especiales, se exponen los resultados obtenidos y se analiza el comportamiento del Al y el O en esta zona.

IV.1 Corrección de las intensidades medidas de rayos X

IV.1.1 Efectos de matriz

La determinación de la composición química en un punto de una muestra se basa en la comparación de las intensidades de rayos X característicos medidas para ese punto con las obtenidas a partir de standards o patrones de los elementos considerados. Como fue notado por Castaing por primera vez en 1951, las intensidades primarias *generadas* son aproximadamente proporcionales a las respectivas fracciones en masa del elemento emisor. Esta observación da lugar a la llamada **primera aproximación** al análisis cuantitativo: el cociente entre las concentraciones de un elemento en una incógnita y un standard es igual al cociente entre las intensidades de rayos X característicos medidas en ambos casos. Este último cociente es llamado “valor k” o “razón k”, y es la magnitud experimental fundamental que subyace todo el microanálisis cuantitativo de rayos X.

Sin embargo, un cuidadoso trabajo de medición sobre especímenes multicomponentes de composición conocida comparados con standards de elementos puros muestra claramente que no puede aplicarse una regla de proporcionalidad directa para calcular las concentraciones en la muestra debido a que la emisión de rayos X característicos se ve afectada por los llamados **efectos de matriz**. Estos efectos se deben a que los entornos de los átomos emisores en la muestra y en el standard, respectivamente, son distintos. Así, las intensidades *medidas* en la incógnita y los standards necesitan ser corregidas por las diferencias en la retrodispersión de electrones, densidad, sección eficaz de ionización, pérdida de energía de los

electrones y absorción de los rayos X dentro del sólido, para llegar a las intensidades generadas y, en consecuencia, a las concentraciones.

Por razones conceptuales y de cálculo, se dividen los efectos de matriz en aquellos debidos al número atómico, Z_i , absorción de rayos X, A_i , y fluorescencia de rayos X, F_i .

Teniendo en cuenta entonces estos efectos de matriz, la forma más simple de la ecuación de corrección es

$$C_i / C_{(i)} = [ZAF]_i I_i / I_{(i)} = [ZAF]_i k_i$$

en donde C_i es la fracción en peso del elemento i de interés en la muestra y $C_{(i)}$ es la fracción en peso de i en el standard. Z , A y F deben ser calculados y aplicados separadamente para cada elemento. El efecto combinado de ZAF determina la corrección de matriz total.

IV.1.2. Factores ZAF en microanálisis

El efecto del número atómico se manifiesta en el hecho de que el volumen de generación de rayos X decrece con el aumento del número atómico, para la misma energía inicial E_0 del haz de electrones. Esta disminución se debe a un incremento en la dispersión elástica de electrones, que desvía el camino del electrón de la dirección inicial del haz, y a un incremento de la energía crítica de excitación E_c , que disminuye el sobrevoltaje U ($U = E_0/E_c$) con el número atómico. La disminución del sobrevoltaje disminuye la fracción de la energía electrónica inicial disponible para la producción de rayos X característicos y el rango de energía sobre el que pueden ser producidos los rayos X.

En términos cuantitativos, el **factor Z de corrección por número atómico** se expresa entonces como el cociente de los factores (R/S) para la muestra y el standard, siendo R el coeficiente de corrección por retrodispersión de electrones y S el poder de frenado o tasa de pérdida de energía del electrón en el blanco por dispersión inelástica. Ambas cantidades dependen fuertemente del número atómico del blanco, pero sus efectos tienden a ir en direcciones opuestas y por lo tanto a cancelarse. De esta manera, la principal variable que influye sobre el factor de corrección por número atómico es la diferencia entre el número atómico promedio de la muestra y el del standard.

El **factor de corrección por absorción** aparece debido a que los rayos X generados en el material son emitidos a alguna profundidad distinta de 0 (superficie de la muestra) y deben por lo tanto atravesar una cierta longitud de material en su camino al detector, sufriendo entonces eventos de absorción fotoeléctrica. Es importante destacar que aquellos fotones que *no* sufren absorción pasan por el espécimen con su energía inalterada, por lo que siguen siendo característicos.

El coeficiente A que da cuenta de esta interacción se escribe $A = f(\chi) / f(\chi)^*$, con $f(\chi) = f[(\mu/\rho) \csc \psi, E_0, E_c, \langle Z \rangle, \langle A \rangle]$, en donde la función con el asterisco se refiere a la muestra, la función sin el asterisco se refiere al standard y μ/ρ es el coeficiente másico de atenuación (para la línea de rayos X y el material considerados), E_0 es la energía del haz de electrones incidente, E_c es la energía de excitación de la línea de rayos X considerada, Ψ es el ángulo de emergencia de los fotones X y $\langle Z \rangle$, $\langle A \rangle$ son el número atómico y peso atómico promedio en la muestra, respectivamente.

Si la energía E de un pico característico del elemento *j* en un espécimen es mayor que la energía E_c de excitación del elemento *i*, entonces debe introducirse un **factor de corrección por fluorescencia característica** en el cómputo de la concentración para el elemento *i*, puesto que los rayos X emitidos por el elemento *j* pueden producir emisiones secundarias de rayos X de *i*. La corrección se torna despreciable, sin embargo, si $(E - E_c)$ es mayor que 5 keV. La expresión matemática para este coeficiente de corrección es $F_i = 1 / (1 + \sum I_{ij}^f / I_i)^*$, en donde se relaciona la intensidad de la línea *i* producida por fluorescencia del elemento *j* con la intensidad de esa misma línea producida por la excitación electrónica y el asterisco se refiere nuevamente al standard. Esta expresión vale para standards puros o para standards multicomponentes en los que el elemento *i* no es excitado por rayos X de los otros componentes.

IV.1.3. Tipos de esquemas de corrección

Desde la aparición de las primeras microsondas se han desarrollado numerosos **esquemas de corrección**, basados en modelos más o menos rigurosos de los distintos procesos que tienen lugar en la interacción electrón - matriz y la posterior emisión de rayos X. Estos esquemas de corrección comprenden un **método de corrección**, que -como el método ZAF o el método $\phi(\rho z)$, descrito más abajo- determina los correspondientes factores de corrección y un **procedimiento de iteración** para arribar a las concentraciones buscadas. La necesidad de este procedimiento de iteración aparece debido a que los factores de corrección, estrictamente, son funciones de la concentración antes que de *k* (razón de las intensidades medidas), siendo la concentración precisamente la incógnita.

Los modelos propuestos se complementan con un conjunto de información experimental disponible, como coeficientes de retrodispersión, distribuciones de energía electrónica, coeficientes másicos de absorción, etc.

El **método $\phi(\rho z)$** se basa en la descripción detallada de la función del mismo nombre, siendo ρ la densidad del material y *z* la profundidad a partir de la superficie del mismo. Esta función mide la intensidad de rayos X de una línea característica generados a una profundidad ρz (llamada *espesor másico*) en el espécimen; usualmente esta intensidad es normalizada dividiéndola por la intensidad generada en una capa aislada del material, lo suficientemente

finas como para que no ocurra dispersión elástica de los electrones (por ejemplo, menor que 10 nm).

La distribución en profundidad de los rayos X generados, esto es, la curva $\phi(\rho z)$ vs. ρz , tiene el aspecto que muestra la Figura IV.1:

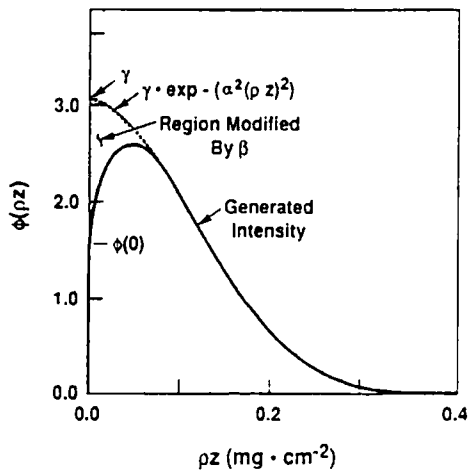


Figura IV.1: Aspecto de una curva genérica $\phi(\rho z)$ vs. ρz

La producción de rayos X está relacionada con la cantidad de scattering elástico, la energía inicial del haz electrónico, y la energía de la línea de rayos X de interés. La curva presenta un máximo ϕ_m a una cierta profundidad ρR_m , después de la cual la producción de rayos X comienza a decrecer hasta anularse a la profundidad $\rho z = \rho R_x$. Este comportamiento puede explicarse teniendo en cuenta el juego entre dos factores: la cantidad de electrones disponibles en una cierta capa para producir ionizaciones (en donde deben contabilizarse tanto los electrones que ingresan al sólido como los que provienen de haber sido retrodispersados a profundidades mayores; estos a su vez ya no podrán interactuar a profundidades superiores a la de retrodispersión) y la energía de estos electrones, que será menor cuanto mayor sea la distancia recorrida en el material, con ocurrencia de eventos de scattering inelástico. En particular, la producción de rayos X en la superficie ϕ_0 es mayor que 1 debido a que los electrones retrodispersados excitan rayos X al dejar la muestra.

El método $\phi(\rho z)$ hace uso de una base de datos de varios cientos de curvas $\phi(\rho z)$ determinadas experimentalmente para desarrollar ecuaciones generalizadas que permitan predecir la curva $\phi(\rho z)$ generada para cualquier energía del haz y cualquier composición del blanco. El área debajo de la curva $\phi(\rho z)$ es proporcional a la intensidad total de rayos X generados *incluyendo los efectos de retrodispersión y poder de frenado*, de tal manera que la **expresión de $\phi(\rho z)$ directamente incorpora una corrección por número atómico Z** , mientras que las correcciones A y F pueden ser obtenidas de esa expresión.

IV.2. Casos especiales: el caso de películas delgadas sobre sustratos

De particular interés para este trabajo resultan los procedimientos desarrollados para el caso de películas delgadas sobre sustratos. Esta área dentro del microanálisis cuantitativo ha cobrado un fuerte impulso en los últimos años⁽¹⁾, puesto que permite extender la utilización de la técnica a algunos tipos de estudios de superficies (entendiendo por ésta a las primeras decenas de Å del material). En nuestro caso, la medición del contenido de oxígeno en las fases resultantes del proceso de interacción Zr - Al₂O₃ impuso la utilización de un programa de corrección de intensidades que contemplara la inevitable formación de películas (delgadas) de óxido nativo sobre este tipo de fases.

Ha sido bien establecido⁽²⁾ que la presencia de tales películas de óxido puede introducir señales de O comparables con las obtenidas para aleaciones de hasta 1 % en peso, (o bien hasta un 10-12 % atómico) de oxígeno en solución. Esto es, la existencia de la película de óxido superficial en las distintas fases produce un valor medido en exceso con respecto al contenido real de oxígeno en solución que se desea determinar. En términos de producción de rayos X en la muestra, esto significa que sólo los fotones O K α que son emitidos muy próximamente a la superficie pueden emerger de la muestra y alcanzar el detector; los emitidos a profundidades mayores son absorbidos.

Habitualmente, los procedimientos de corrección para películas delgadas sobre sustratos se utilizan para determinar, en ciertas condiciones, el espesor y la composición de las mismas, junto con la composición del sustrato. En este caso, el programa fue utilizado a la inversa: se *estimó* una composición y un espesor para el óxido superficial, y se calculó la composición del sustrato (en particular, el contenido de oxígeno del sustrato).

IV.2.1. Condiciones para la utilización de un programa de película delgada

Teniendo en cuenta que la dimensión típica del volumen de interacción de los electrones en el material es del orden de 1 μm^3 y que la obtención de las concentraciones definitivas requiere establecer un sistema con igual número de ecuaciones e incógnitas (siendo las incógnitas el espesor de la película y la composición de la película y el sustrato), es necesario que el conjunto película-sustrato a medir satisfaga las siguientes condiciones:

- (a) Todos los elementos en una capa de composición desconocida deben ser medidos, excepto aquellos determinados por estequiometría
- (b) Todas las capas a caracterizar (incluyendo el sustrato) deben ser excitadas, y su radiación no debe ser completamente absorbida por las capas superiores
- (c) Un elemento puede estar presente en varias capas, pero su concentración sólo puede ser incógnita en *una* de ellas.

La condición c) impone una restricción para el caso tratado en este trabajo, ya que los elementos Zr y O son compartidos por la película y el sustrato. Esta restricción es precisamente la que obligó a proceder de la manera descripta más arriba, esto es, a *fijar* el espesor y la composición de la fina capa de óxido nativo, dado que resultaba de mayor interés dentro de los objetivos planteados la determinación de contenidos de O en los diferentes sustratos.

El programa utilizado (GMRfilm)⁽³⁾ permite la elección del modelo de ϕ (ρz) con el que se va a trabajar, de los varios disponibles, y añade un procedimiento de iteración para resolver el sistema de ecuaciones que resulta de un esquema de película delgada cuyas incógnitas son la composición de la película y el sustrato y el espesor de la película.

Para evaluar la performance del paquete de software utilizado se realizaron algunas series de mediciones utilizándolo en la opción “bulk” (esto es, corrección de las intensidades medidas de Zr, Al y O *sin considerar la existencia de la película de óxido*) y comparando los resultados obtenidos con los proporcionados por el software de corrección asociado al equipo. Esta comparación arrojó los siguientes resultados:

Punto	1		2		3		4	
	CAMECA	GMRfilm	CAMECA	GMRfilm	CAMECA	GMRfilm	CAMECA	GMRfilm
Zr	37,91	37,59	52,99	53,19	57,06	57,19	74,58	74,28
Al	42,73	41,44	39,1	38,2	34,01	33,15	13,74	13,24
O	19,37	20,97	7,92	8,61	8,92	9,66	11,67	12,49
Total	89,28	89,72	97,54	97,43	97,98	97,89	100,55	100,57
	5		6		7		8	
Zr	49,09	49,2	55,86	55,99	56,1	56,02	60,65	60,69
Al	41,2	40,23	35,12	34,23	31,81	30,91	29,58	28,76
O	9,71	10,56	9,02	9,78	12,09	13,07	9,77	10,56
Total	94,2	94,18	95,38	95,31	99,33	99,32	100,98	100,89
	9		10		11		12	
Zr	72,79	72,48	78,9	78,46	55,58	55,75	55,49	55,57
Al	16,51	16,07	9,92	9,63	39,08	38,46	38,37	37,77
O	10,7	11,46	11,17	11,92	5,34	5,79	6,14	6,65
Total	100,99	101,04	100,77	100,86	101,77	101,79	102,95	102,87
	13		14		15		16	
Zr	88,08	87,37	87,79	87,08	0,00	0,00	74,27	73,81
Al	0,00	0,00	0,012	0,00	98,26	98,29	13,12	12,74
O	11,92	12,63	12,19	12,92	1,74	1,71	12,61	13,46
Total	101,71	101,88	101,25	101,42	100,94	100,93	100,53	100,63

Tabla IV.1: Comparación de los resultados obtenidos mediante los procedimientos de corrección de intensidades CAMECA (asociado al equipo) y GMRfilm

Sobre los datos arriba consignados cabe realizar las siguientes observaciones:

- 1) Los totales analíticos representan la suma de las concentraciones *en peso* medidas en cada punto. Las concentraciones de los elementos mostradas son, en cambio, las correspondientes al porcentaje *atómico*, normalizadas al 100 %.
- 2) Los 8 primeros datos corresponden a mediciones hechas con el Al calibrado contra un standard de Al_2O_3 ; para los siguientes 8 se tomó un standard de Al puro.
- 3) Existe un acuerdo excelente en los totales analíticos y concentraciones de Zr calculados por ambos esquemas. Por su parte el esquema utilizado en este trabajo tiende a aumentar ligeramente las concentraciones de O calculadas y disminuir las de Al, siendo este efecto menos notorio cuando se utiliza un standard de Al puro para calibrar el aluminio.

IV.3. Estimación de la composición y espesor de la película de óxido superficial

IV.3.1 Antecedentes

Para estimar estas dos cantidades en una primera aproximación se consideró la información disponible en la literatura previa. La revisión efectuada arrojó la existencia de resultados en los sistemas Zr (puro) y aleaciones Zr(Nb) con varios contenidos de Nb.

Beranger y col.⁽⁴⁾, utilizando un método basado en la detección de productos de reacciones nucleares, lograron distinguir las señales provenientes del oxígeno en el óxido superficial y el oxígeno en solución sólida. Obtuvieron el valor $80 \pm 5 \text{ \AA}$ para el espesor de la capa de óxido remanente sobre una superficie de Zr puro después de un pulido químico en un baño de $\text{HF}(5 \%)$, $\text{HNO}_3(60 \%)$ y $\text{H}_2\text{O}(35 \%)$. Variando la composición química del baño, obtuvieron valores de espesor entre 70 y 120 $\text{\AA}$ para diferentes situaciones, pero sin obtener una correlación clara. A la vez, el examen de muestras pulidas y posteriormente tratadas térmicamente a 800 °C en vacío del orden de 10^{-6} Torr reveló que el espesor de la capa de óxido superficial se mantenía aproximadamente constante, pero el contenido de oxígeno subsuperficial en solución sólida crecía desde 600 ppm hasta aproximadamente 1200 ppm durante dicho tratamiento. Por su parte, según sus resultados, el pulido con pasta diamantada introduce una capa de óxido aún mayor.

Panagopoulos⁽⁵⁾, examinando mediante la técnica AES (Espectroscopía de Electrones Auger) la superficie de muestras de Zr puro pulidas químicamente con una solución de $\text{HF}(5 \%)$, $\text{HNO}_3(45 \%)$ y $\text{H}_2\text{O}(50 \%)$ determinó la presencia de un óxido superficial, cuyo espesor midió con la técnica de la impedancia, obteniendo el valor 70 $\text{\AA}$.

Khatamian y Lalonde⁽⁶⁾ estudiaron películas superficiales de óxido crecidas en distintas condiciones sobre Zr(2.5 % p. Nb) y Zr(20 % Nb) mediante las técnicas RHEED (Difracción de Electrones Reflejados de Alta Energía), SAM (Microscopía de Barrido Auger)

y FTIR (Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier). De sus resultados, interesa destacar los obtenidos para especímenes de referencia que no sufrieron ningún tratamiento de oxidación en horno; dichos resultados se muestran en la siguiente tabla:

Aleación	Condición de la superficie	Espesor (Å)
Zr(2.5%Nb)	Pulida con alúmina hasta 0.05μ	90
Zr(2.5%Nb)	Id. Anterior más electropulido	80
Zr(20%Nb)	Recocida a 850 C por 1 hora y pulida con alúmina hasta 0.05μ	150
Zr(20%Nb)	Id. Anterior y sometida a desbaste iónico con haz de Ar	150

Tabla IV.2: Espesores de óxido nativo reportados para muestras de Zr(Nb) ⁽⁶⁾

No se encontraron antecedentes con respecto al espesor de las películas formadas sobre compuestos intermetálicos Zr-Al. En cambio, el estudio de la interacción Ti-SiO₂ ha originado la necesidad de efectuar estimaciones del espesor de tales películas sobre compuestos del sistema Ti-Si, las que han sido efectuadas por Goldstein y coautores⁽⁷⁾. Estos autores prepararon pares difusionales en el sistema Ti-Si, a partir de materiales *que supusieron libres de O*, y midieron las razones k de dicho elemento para una variedad de voltajes de aceleración. Las mediciones de O se asignaron, en consecuencia, a la presencia del óxido nativo exclusivamente. La curva experimentalmente obtenida k vs. V fue cotejada con curvas simuladas a partir de un esquema de una película delgada de TiO₂ sobre distintos compuestos intermetálicos del sistema Ti-Si. El espesor se asignó eligiendo el valor que mejor reprodujera la curva experimental. Los resultados indicaron una progresiva disminución del espesor de la capa de óxido con el aumento del contenido de Si del compuesto intermetálico considerado. Los valores encontrados de esta manera fueron desde 73 Å para Ti puro hasta 36 Å para el compuesto TiSi.

Para evaluar la influencia del espesor (asignado) de estas películas en las concentraciones de O y Al determinadas en este trabajo (en donde sólo se utilizó el valor 20 kV como voltaje de aceleración), se realizaron corridas del software de corrección considerando distintos valores de espesor, para puntos obtenidos en bandas intermetálicas con presencia de más de un compuesto Zr-Al. Los resultados obtenidos se presentan en las siguientes secciones.

Se decidió trabajar, en la mayoría de los cálculos realizados para compuestos intermetálicos en los sistemas Zr-Al y Zr-Nb-Al, con un espesor de óxido nativo menor o igual a 80 Å. En algunos casos, sin embargo (medidas en el sistema Zr-Nb-O), se consideraron espesores del orden de 100 Å o mayores.

Asimismo, resulta claro que un aumento en el espesor de óxido estimado conduce necesariamente a una disminución en el contenido de O calculado para el sustrato. Se prefirió

en los casos dudosos optar por valores de espesor eventualmente altos, de tal manera de obtener al menos cotas mínimas en los contenidos de O de los diferentes sustratos.

En lo referente a la composición, se asignó a las películas de óxido presentes en este trabajo la estequiometría ZrO_2 .

IV.3.2. Determinación del espesor de la película de óxido nativo

La asignación de espesor de óxido nativo en el contexto de un par difusional, como se señaló arriba, posee un cierto grado de indeterminación. Dicha indeterminación aparece debido a que la intensidad de la línea O $K\alpha$ registrada incluye tanto la señal generada en dicha capa superficial como la producida en el volumen del material. De este modo, cuanto mayor es el espesor de óxido asignado, menor resulta el contenido de O calculado para el volumen. La hipótesis de trabajo adoptada en el presente estudio, siguiendo los resultados de Goldstein y col. en el sistema Ti-Si⁽⁷⁾, fue la de suponer que *el espesor de óxido nativo disminuye con el aumento del contenido de Al en dichas fases*.

Esta hipótesis pudo ser contrastada comparando dos casos, correspondientes a las dos composiciones extremas medidas sin ambigüedad en este sistema: el compuesto Zr_2Al (33,3 % at. Al) y el compuesto Zr_2Al_3 (60 % at. Al).

En el primer caso, las medidas fueron efectuadas sobre una aleación especialmente fundida, de composición Zr (24,8 % at. Al), tratada a 1050 °C (campo $\beta + \text{Zr}_2\text{Al}$, ver diagrama de equilibrio Zr-Al, Capítulo I) durante 137 horas en atmósfera de argón. El contenido de O medido en el compuesto intermetálico corresponde a una contribución superficial más una contribución del volumen *fija* y aproximadamente igual al contenido inicial de la aleación, dado que no se introdujo O durante el tratamiento térmico.

En el segundo caso, las medidas fueron efectuadas directamente sobre los pares difusionales, lo cual significa que el contenido de O podría referirse, en principio, al correspondiente a la capa de óxido nativo más una cantidad en volumen *indeterminada*, tomada por el compuesto durante el proceso de difusión.

En la Tabla IV.3 se incluyen las concentraciones medidas en varios puntos de la muestra Zr(24.8 % at. Al), y los espesores de óxido propuestos que resultan compatibles con los tenores iniciales de O (≈ 1200 ppm *en peso*) para esos puntos:

Punto	Zr (%at.)	Al (%at.)	O (%at.)	Espesor de óxido (Å)	Total analítico (%p)
1	68.55	30.97	0.48	70	99.36
2	68.75	30.58	0.67	65	100.11
3	68.31	30.83	0.86	65	98.59
4	68.62	31.02	0.36	60	98.5
5	64.92	33.25	1.83	65	102.28
6	65.25	33.42	1.33	50	102.19
7	65.62	33.76	0.62	50	101.64
8	65.11	33.86	1.03	50	101.12

Tabla IV.3: Mediciones efectuadas sobre la muestra Zr(24,8 % at. Al, 1200 ppm O) tratada a 1050 °C, 137 horas.

Con excepción de los puntos 1 y 4, estos resultados evidencian espesores superiores a los 50 Å. En efecto, los espesores propuestos (columna 5) implican contenidos de O más altos que el inicial (~6000 ppm atómicas). Ello indica que aun puede pensarse en espesores de óxido mayores. Por el contrario, en los puntos mencionados (1 y 4) el contenido de O calculado resulta menor que el inicial, por lo que cabe suponer un espesor algo menor que el propuesto.

En la Tabla IV.4 se exhiben, a modo de ejemplo, las concentraciones medidas en el caso de la fase Zr_2Al_3 , sobre el par tratado a 1200 °C durante 4 horas y para dos espesores de óxido propuestos: 40 y 55 Å. Los resultados muestran como varía el contenido de O calculado para ambas situaciones:

Punto	Zr (% at.)		Al (% at.)		O (% at.)		Total (%p.)	
	40 Å	55 Å	40 Å	55 Å	40 Å	55 Å	40 Å	55 Å
1	38.97	39.36	58.64	59.22	2.39	1.42	101.57	101.36
2	37.46	37.82	59.73	60.30	2.81	1.87	101.21	101
3	38.52	38.90	59.21	59.81	2.27	1.29	100.77	100.56
4	41.24	41.67	55.16	55.73	3.60	2.60	100.62	100.41
5	37.73	38.1	59.94	60.52	2.33	1.38	101.75	101.54
6	37.99	38.36	59.49	60.07	2.52	1.57	101.84	101.64
7	41.26	41.69	56.04	56.62	2.71	1.69	101.32	101.1
8	37.82	38.19	60.10	60.69	2.09	1.13	101.31	101.1
9	37.90	38.28	60.34	60.94	1.75	0.78	101.37	101.16

Tabla IV.4: Concentraciones medidas en la fase Zr_2Al_3 para dos espesores de óxido nativo

Para lograr una estimación cuantitativa del espesor de óxido nativo en este caso se procedió a medir, para la línea O K α sobre la fase Zr₂Al₃, las razones k correspondientes a distintos voltajes de aceleración. Los resultados se muestran en la Figura IV.2, junto con las curvas k vs. V calculadas para una película de ZrO₂ sobre un sustrato de Zr₂Al₃ libre de O.

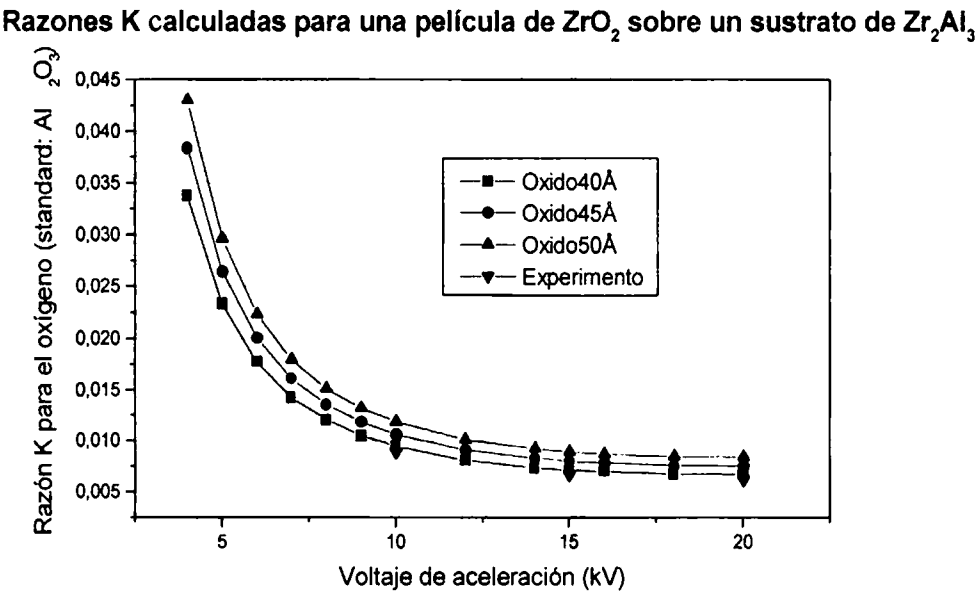


Figura IV.2: Razones k calculadas en función del voltaje de aceleración para la línea O K α sobre el sistema Zr₂Al₃ (sin oxígeno) más óxido nativo. Se incluyen además 3 puntos experimentales

Claramente, los puntos experimentales caen sobre o debajo de la curva correspondiente al espesor 40 Å. Como dichos puntos incluyen ambas contribuciones (superficial y de volumen), el valor 40 Å *constituye una cota superior* para el espesor de óxido nativo en este caso. Así, los resultados obtenidos corroboran la tendencia encontrada por Goldstein y col. para el sistema Ti-Si, esto es, el espesor de óxido nativo disminuye conforme aumenta el contenido de Al en los compuestos intermetálicos Zr-Al.

IV.4. Evaluación crítica de las composiciones medidas

Para determinar las concentraciones de Zr, Al y O en las distintas zonas formadas durante el proceso de difusión reactiva, deben tenerse en cuenta 3 factores que afectan el cálculo de las mismas: la elección de los standards, el espesor asignado a la película de óxido nativo que se forma sobre cada fase particular -que se analizó en la sección anterior- y los efectos de relieve debidos al redondeo de la muestra en la región de interés (borde del componente metálico reaccionado con el cerámico).

La elección del standard de Al influye básicamente en la determinación del contenido de ese elemento (por consecuencia, en los de Zr y O) y por consiguiente puede dificultar la identificación de un compuesto intermetálico en particular. En el curso del presente trabajo las mediciones de la concentración de Al se realizaron utilizando dos standards: Al puro y Al₂O₃.

Se comprobó que ambas posibilidades conducen a resultados diferentes en la concentración determinada. Al mismo tiempo, se estimó que posiblemente la utilización de un standard de Al puro resultará en un error por exceso en el contenido de Al y un standard de Al_2O_3 en un error por defecto. Este punto se desarrolla en el Apéndice II.

Los efectos de redondeo (cuya principal manifestación es la distorsión en el total analítico) pueden ser satisfactoriamente compensados *en este caso*, según se verá en la próxima sección, por el simple proceso de normalización de los datos al 100 %.

IV.4.1 Efectos geométricos: evaluación del total analítico

Una hipótesis fundamental del microanálisis cuantitativo es que las intensidades de rayos X medidas en el espécimen y los standards difieren únicamente por las diferencias en las respectivas composiciones. Los procedimientos de corrección ZAF y $\phi(\rho z)$ se aplican sólo a muestras que presenten una geometría ideal, esto es, pulido plano y con un espesor suficiente como para contener el volumen primario de interacción de los electrones y el rango de fluorescencia secundaria, definido por la absorción de los rayos X característicos y del continuo.

En estas condiciones, considerando errores sistemáticos en las correcciones de matriz y prestando una cuidadosa atención a las variables instrumentales, el **total analítico**, esto es, la suma de las concentraciones en peso no normalizadas de los elementos presentes, debería caer en la banda 99-101 %.

Las muestras estudiadas en este trabajo se apartaron, en algunas zonas, de la condición arriba enunciada. Debe tenerse en cuenta que los procedimientos metalográficos aplicados no consiguen evitar la aparición de discontinuidades en la superficie, debido a dos causas principales:

i) la diferente dureza de las fases presentes

ii) el redondeo de los bordes de ambos componentes del par, metal y cerámico (téngase presente que la inclusión de las muestras se realizó de tal manera de presentar una sección transversal del par difusional al haz de electrones y que precisamente estos bordes constituyen regiones de interés)

Estos apartamientos de la condición metalográfica ideal se manifestaron con claridad en las concentraciones medidas y por ende en el total analítico, cuyo valor cayó fuera de la banda 98-102 % en numerosos casos. El total analítico constituye entonces una herramienta de evaluación de las concentraciones medidas, si se pueden descartar anomalías en las condiciones de operación del instrumento y se han realizado las mediciones en las muestras y los standards bajo condiciones definidas y reproducibles (eficiencia de los espectrómetros, ángulo de emergencia, calibración, resolución, energía del haz y dosis electrónica). En tales casos, una anomalía en el total analítico indicaría que las concentraciones medidas deben ser

sometidas a algún procedimiento de corrección. Usualmente, el procedimiento mas utilizado es la simple **normalización** de los datos al 100 %⁽⁸⁾.

Los efectos de relieve sobre las intensidades medidas se agrupan de acuerdo a su origen físico en tres categorías, paralelas a las que originan los factores ZAF⁽⁸⁾:

a) El **efecto de masa** ocurre porque el volumen excitado en la muestra depende de la inclinación local de la superficie. La inclinación tiende a aumentar el número de electrones retrodifundidos, lo cual produce un decremento en la emisión de los rayos X. Este efecto **siempre** tiende a disminuir la intensidad medida en una superficie con relieve con respecto a la medida en una superficie plana patrón.

b) El **efecto de absorción** ocurre al variar, de acuerdo a la topografía local en el punto de impacto del haz, el camino de absorción que recorren los rayos X en la muestra. Dependiendo de las condiciones de posicionamiento del haz y del detector y del tamaño de los "accidentes de relieve", el efecto de absorción puede conducir a aumentar o disminuir la emisión de rayos X relativa a un patrón plano.

c) El **efecto de fluorescencia** tiene relevancia en el análisis cuantitativo de pequeñas partículas, porque la emisión por fluorescencia originada en la partícula es sólo una pequeña parte del total con respecto a un blanco considerado en volumen; ello conduce a la disminución de la emisión de rayos X característicos en comparación con un blanco en volumen.

Cuando el efecto de masa es el dominante (por ejemplo, para partículas de tamaño menor a 3 μm y una energía de haz de 20 keV) la emisión de rayos X de todas las energías es afectada similarmente y el procedimiento de normalización resulta confiable. Cuando las dimensiones y elementos a medir son tales que el efecto de masa predomina sobre las líneas de rayos X de alta energía y el de absorción sobre las líneas de baja energía, el procedimiento de normalización puede conducir a errores considerables⁽⁸⁾.

Como ejemplo de las consideraciones hasta aquí efectuadas, se presentan varios casos en que se aprecia una variación del total analítico a través de un barrido por pasos en diferentes situaciones. Debe tenerse en cuenta que las concentraciones de Al y O indicadas en cada caso se dan en porciento atómico y *han sido corregidas al 100 % por normalización, considerándose además la existencia de una película de óxido nativo de espesor 80 Å.*

Una idea cualitativa de la validez de dicho procedimiento de normalización puede obtenerse suponiendo que en caso de errores sistemáticos producto de la topografía de la muestra, debería encontrarse algún tipo de correlación entre las variaciones en el total analítico y las variaciones en las composiciones atómicas *normalizadas*.

- **Ejemplo IV.4.1:** variación severa del total analítico al atravesar una fractura en el material. La fractura está ubicada dentro de una zona lisa (ver Figura III.2, página 34):

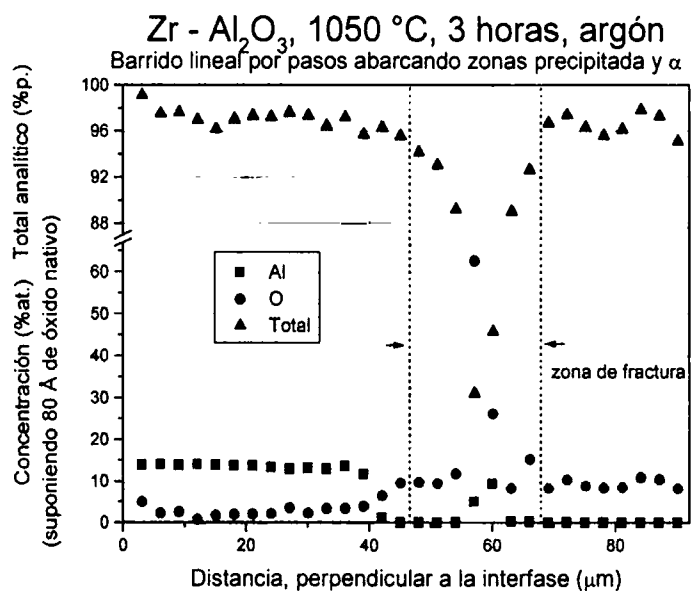


Figura IV.3: Perfil lineal de concentración, medido en forma perpendicular a la interfase

El gráfico muestra una posible estimación para el error remanente en las concentraciones de Al y O después del proceso de normalización al 100 % en un caso límite -caída del total a un valor cercano al 30 %- , y suponiendo que los valores “confiables” para dichas concentraciones son los que caen fuera y a la derecha de la zona de fractura (~10 % at. O, ~0 % at. Al). Se observa que las medidas de O resultan mucho más afectadas que las de Al. Sin embargo, aún para una caída del total hasta un valor cercano al 90 %, las concentraciones de estos dos elementos se mantienen aproximadamente constantes en los valores mencionados.

- Ejemplo IV.4.2:** variación del total analítico al atravesar un borde de grano en una zona lisa, en el seno del metal.

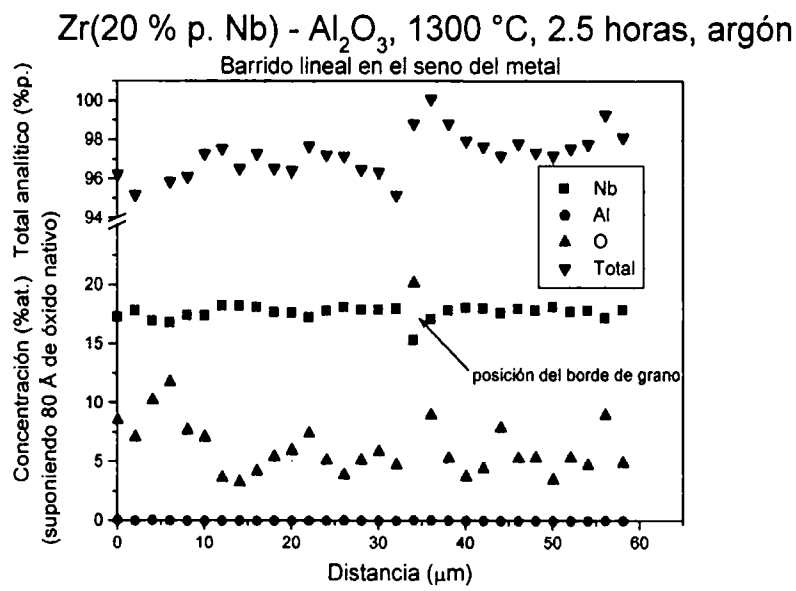


Figura IV.4: Perfil lineal de concentración en el seno de la aleación Zr(20 % Nb)

En este caso, la variación en el total analítico permite suponer que al menos una parte del aumento en la concentración de O registrado en el borde de grano puede deberse a efectos de relieve, aunque es difícil llegar a una estimación cuantitativa del error.

- Ejemplo IV.4.3:** variación del total analítico al atravesar una banda intermetálica redondeada, en un barrido por pasos perpendicular a la interfase

Este es el caso mas frecuentemente encontrado en las muestras analizadas. Se observa una variación del total analítico desde valores del 104 % hasta el 97 %, esto es, concentraciones medidas por exceso y defecto al barrer por pasos, en forma perpendicular a la interfase, una banda intermetálica completa que presenta un efecto de redondeo en ambos bordes (el externo, que estuvo en contacto con el cerámico, y el interno, que limita con la zona precipitada).

Este tipo de variación sugiere un camino de absorción diferente en cada caso, dado por la geometría de esos bordes y su posición respecto de los detectores.

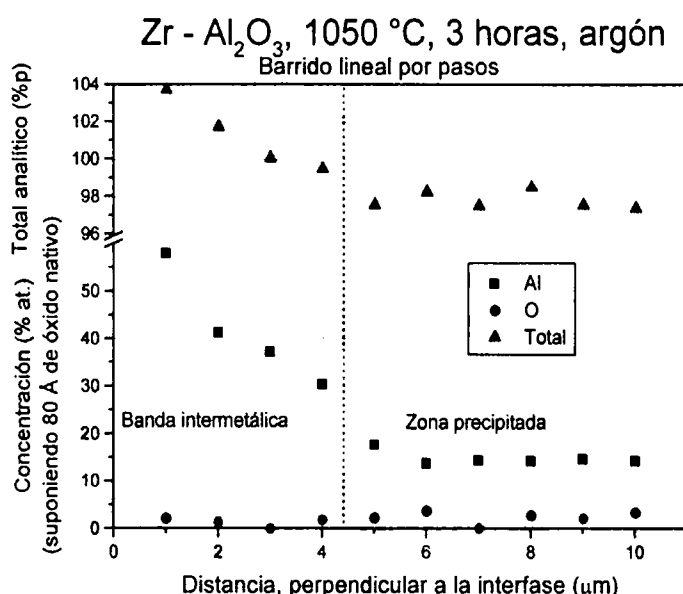


Figura IV.5: Perfil lineal de concentración, medido en forma perpendicular a la interfase

Dada la gran cantidad de fases intermetálicas existentes en el sistema Zr-Al y la pequeña diferencia de composición entre algunas de ellas, cabe preguntarse cuál es el error introducido por el procedimiento de normalización al 100 % para el caso que nos ocupa (variaciones “continuas” del total analítico). En otras palabras, se debe estudiar -al menos cualitativamente- si las líneas espectrales utilizadas (Zr L α , Al K α y O K α) son afectadas *de la misma manera* por el redondeo de la muestra en la zona de impacto del haz. Si tal es el caso, la normalización al 100 % conduciría a un resultado correcto.

En este sentido, resultaron particularmente útiles los barridos por pasos efectuados sobre bandas intermetálicas en forma perpendicular a la interfase, sobre la muestra Zr - Al₂O₃ tratada a 1300 °C durante 2,5 horas. En efecto, estos barridos permitieron apreciar composiciones normalizadas reproducibles aun en presencia de variaciones considerables en el total analítico. Por ejemplo, al atravesar las zonas denominadas Intermetálica II e Intermetálica I en la Figura IV.8 (página 61), se midieron composiciones que se corresponden con las de las fases Zr₅Al₄ y Zr₂Al₃, existentes en el diagrama de equilibrio Zr-Al a esa temperatura. Las siguiente figura muestra las concentraciones normalizadas y totales medidos en uno de estos barridos:

- Ejemplo IV.4.4:** variación del total analítico al atravesar una banda intermetálica redondeada, en un barrido por pasos perpendicular a la interfase. El perfil fue obtenido en una línea de tipo perpendicular a la denotada AB en la Figura IV.8 (página 61), comenzando en la Zona Intermetálica I hasta llegar a la Zona Intermetálica II:

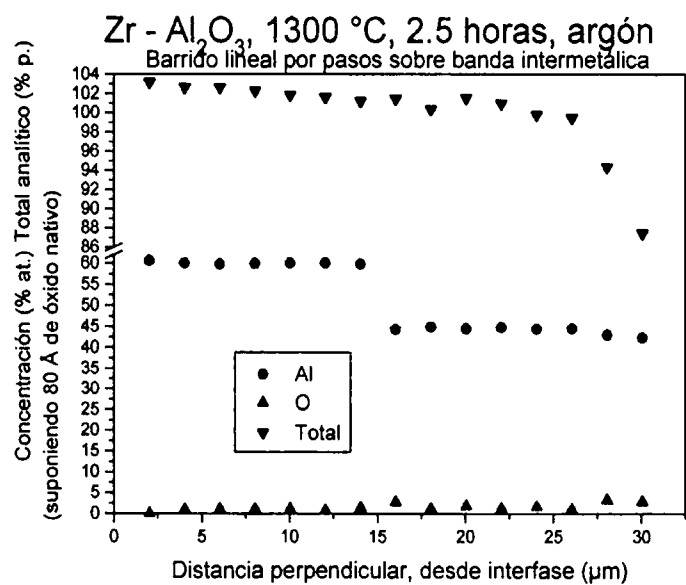


Figura IV.6: Perfil lineal de concentración, medido en forma perpendicular a la interfase

Las concentraciones normalizadas de Al observan un acuerdo excelente con las aceptadas para las fases Zr₅Al₄ y Zr₂Al₃, en un conjunto numeroso de mediciones, *a pesar de la importante variación registrada en el total analítico*. A su vez, los contenidos de O no parecen ser sensibles a dicha variación, y se mantienen en valores bajos a lo largo de todo el barrido. Estos tenores podrían interpretarse en términos de los espacios intersticiales que presentan dichas estructuras, según se verá en las próximas secciones.

Estas evidencias (correspondencia de los valores de Al medidos con un posible equilibrio bifásico a alta temperatura, tenores bajos de O de acuerdo a las estructuras cristalinas de esas fases) indicarían que *el procedimiento de normalización es confiable aun en presencia de variaciones importantes del total analítico*.

El siguiente ejemplo muestra la situación inversa, esto es, un aumento importante en la concentración normalizada de O al pasar de una fase intermetálica a otra, sin fluctuación notable en el total. Esto es, los puntos de la zona en que se produce la variación en el contenido de O presentan totales analíticos cercanos, lo que sugiere que dicha variación se debe a una diferencia efectivamente presente en la muestra y no a un efecto “topográfico”.

- Ejemplo IV.4.5:** variación de la concentración de O sin variación notable en el total analítico, también en banda intermetálica. El perfil fue obtenido en una línea similar a la denotada AB en la Figura IV.8

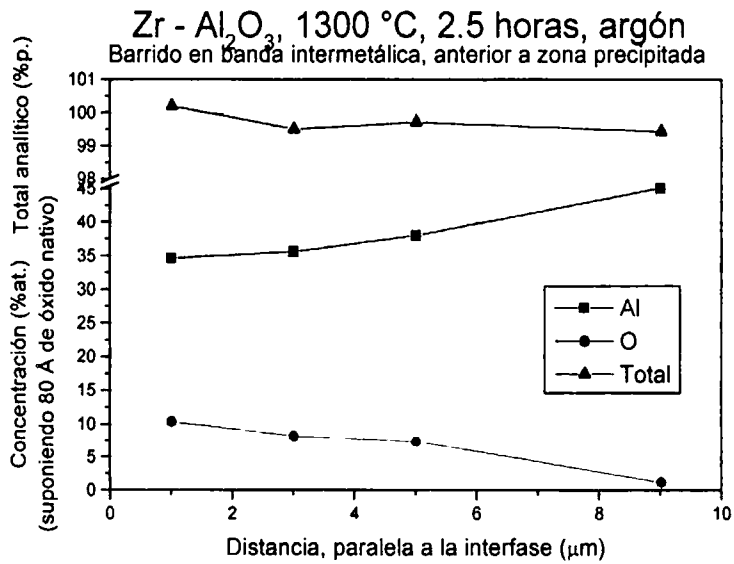


Figura IV.7: Perfil lineal de concentración, medido en forma paralela a la interfase

En este caso las composiciones de las fases involucradas corresponden a Zr_5Al_4 , con pequeños contenidos de O y $Zr_5Al_3O_{11}$, junto con composiciones correspondientes a puntos donde el volumen excitado por el haz probablemente toma ambas fases. Se observa que en la zona de variación importante de la concentración de O *el total analítico fluctúa en menos del 1 %*. Este perfil de concentraciones indica una solubilidad importante de O en el compuesto Zr_5Al_3 .

Cabe destacar que el problema de los efectos de relieve y sus consecuencias sobre las concentraciones medidas ha sido escasamente tratado en forma cuantitativa en la literatura previa. Sin embargo, Bastin y col⁽⁹⁾ estudiaron el efecto de redondeo del borde externo de un par difusional Ti-N sobre la concentración de N, concluyendo que existe una posición relativa muestra-detector que lo minimiza. No se han realizado experiencias para corroborar esta última observación.

A su vez, Lengauer y col⁽¹⁰⁾, trabajando en pares difusionales de tipo C o N-metal de transición, criticaron esta conclusión e informaron haber encontrado que la radiación característica de los metales es más afectada por dichos efectos que la radiación de los no metales. Este resultado está en desacuerdo con los obtenidos en el presente trabajo, puesto que en nuestro sistema, las concentraciones de O resultaron ser las más sensibles a los efectos topográficos.

IV.5. Contenido de O de los compuestos intermetálicos en el sistema Zr-Al

IV.5.1. Variación del contenido de O en los compuestos Zr-Al

Una vez estudiados los factores que afectan la medición de las composiciones de Zr, Al y O, se pasó a considerar los contenidos de O medidos para los diferentes compuestos intermetálicos del sistema Zr-Al.

En esta sección se presentan en forma *cualitativa* las tendencias encontradas en el comportamiento del O en relación a dichos compuestos, en forma de ejemplos obtenidos en distintas situaciones experimentales. En todos los casos las mediciones fueron hechas con las muestras en la condición metalográfica de pulido sin ataque:

- **Ejemplo IV.5.1:** En barridos lineales (un punto cada 2 μm ó un punto cada 3 μm) efectuados sobre bandas reaccionadas que incluían más de un compuesto intermetálico, sobre la muestra tratada a 1300 °C durante 2,5 horas, fue posible apreciar diferencias significativas en la concentración de oxígeno determinada para cada compuesto considerando un espesor de óxido uniforme para todos los contenidos de Al. Estas diferencias se mantienen *aún teniendo en cuenta la hipótesis establecida en IV.3.2, esto es, la asignación de un espesor de óxido menor al compuesto de mayor contenido en Al*. Los gráficos en las figuras IV.9 y IV.10 corresponden a barridos lineales realizados en dos sectores distintos de la Zona Intermetálica II, en líneas como la denotada AB en Figura IV.8. Dichos gráficos muestran contenidos de O claramente diferentes para las dos composiciones en Al registradas en cada uno de los barridos. El salto de concentración Δc indica la diferencia apuntada:

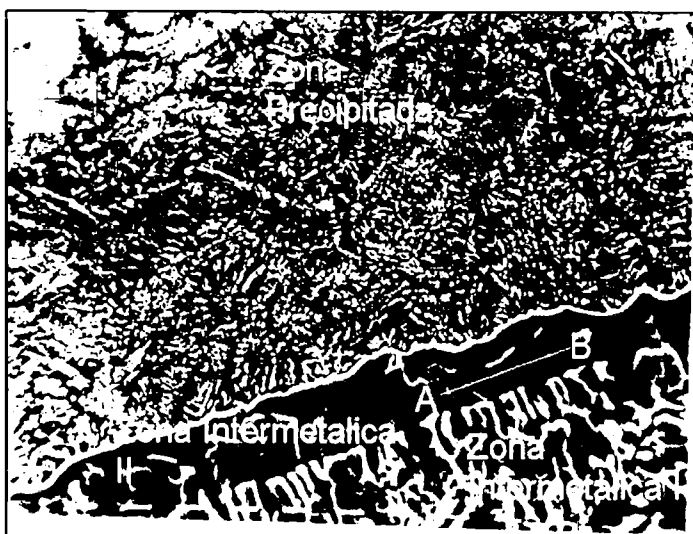


Figura IV.8: Zona reaccionada (borde del metal) correspondiente a la muestra tratada a 1300 °C - 2,5 horas. No se observa el componente cerámico. La zona intermetálica I contiene también precipitados de ZrO_2 ; ambas zonas intermetálicas son bifásicas. Guión: $\sim 10 \mu\text{m}$. M.E.B.

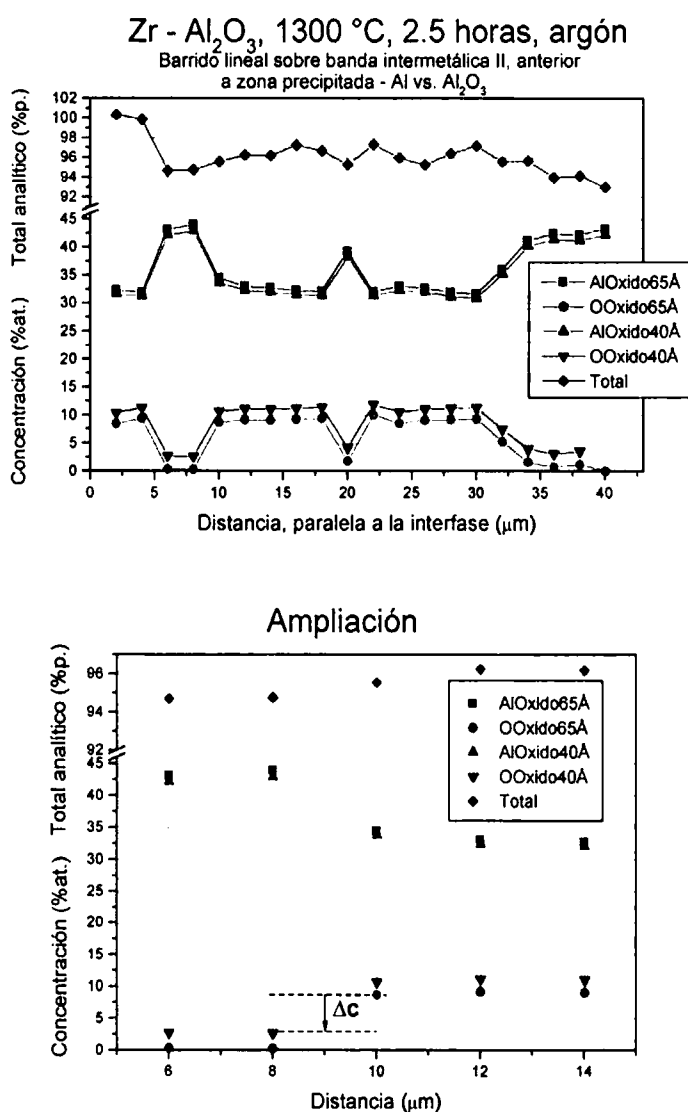


Figura IV.9: Concentraciones de Al y O medidas en un barrido lineal por pasos (1 punto cada 2 μm) sobre una banda intermetálica anterior a zona precipitada (Zona Intermetálica II en la Figura IV.8), en forma paralela a la interfase y para dos espesores de óxido nativo. Al calibrado contra un standard de Al₂O₃.

Las composiciones medidas sugieren la coexistencia de las fases Zr₅Al₄O_x y Zr₃Al₂O_x o Zr₅Al₃O_x -con $x < 1$ -, en el sector barrido, con un contenido de O mayor en el segundo caso. En la Figura IV.10 se muestran las composiciones obtenidas en otro sector de la misma muestra.

(ver Fig. IV.10) para el caso de Zr

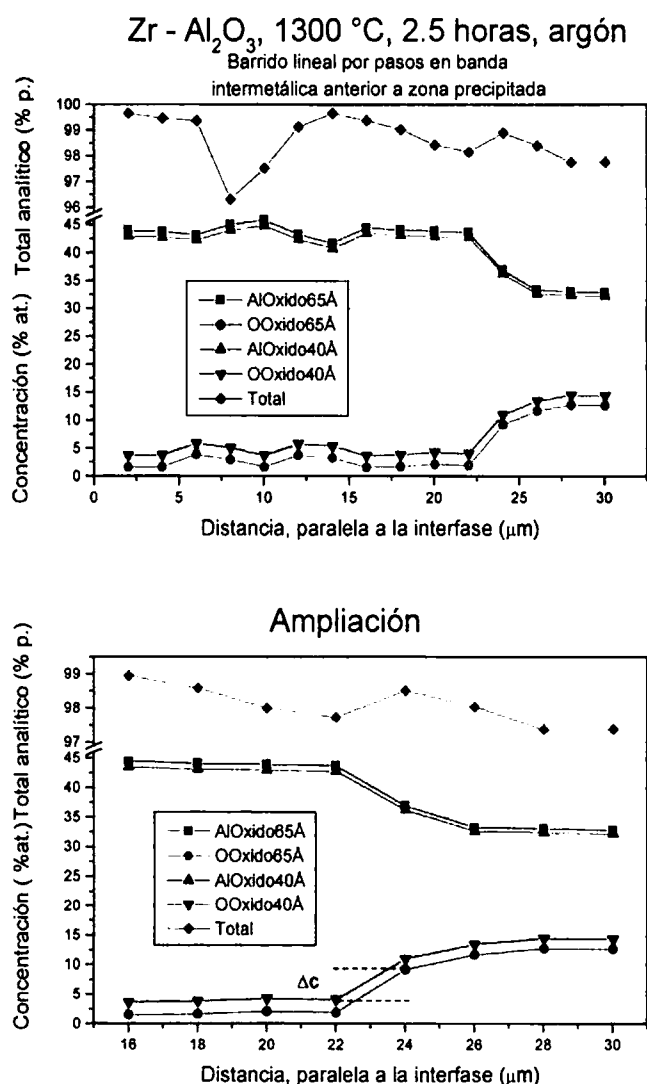


Figura IV.10: Concentraciones de Al y O medidas en un barrido lineal por pasos (1 punto cada 2 μm) sobre una banda intermetálica anterior a zona precipitada (Zona Intermetálica II en la Figura IV.8), en forma paralela a la interfase y para dos espesores de óxido nativo. Al calibrado contra un standard de Al₂O₃.

Cabe destacar que los dos barridos presentados fueron efectuados en zonas intermetálicas *en las que no se observó precipitación de ZrO₂*, lo que excluye la posibilidad de un aumento de la concentración de oxígeno por ese motivo. También en este caso las fases sugeridas son Zr₅Al₄O_x (x<1) y Zr₅Al₃O₁.

244 pág 74

- **Ejemplo IV.5.2:** La misma observación (diferencias significativas en el contenido de O para diferentes compuestos intermetálicos) fue realizada sobre la muestra tratada a 1200 °C durante 4 horas. Los siguientes gráficos exhiben los resultados de las medidas realizadas en este caso, también en barridos lineales sobre bandas intermetálicas y en forma paralela a la interfase. La Figura IV.11 muestra el tipo de zona y línea en que fueron realizados (Zona Intermetálica II, línea AB):

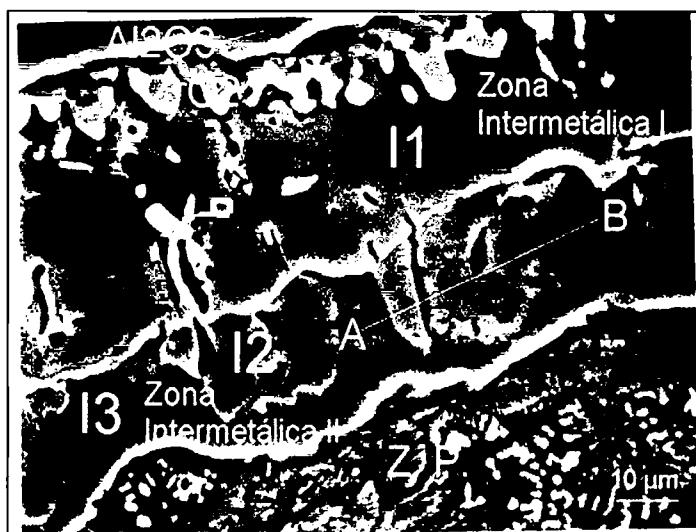


Figura IV.11: Zona reaccionada (borde del metal) correspondiente a la muestra tratada a 1200 °C, 4 horas. Se observan también el componente cerámico (Al_2O_3) y precipitados de ZrO_2 . I₁: Zr_2Al_3 , I₂: Zr_4Al_3 o Zr_3Al_2 , I₃: Zr_5Al_3 , diferentes compuestos intermetálicos en el sistema Zr-Al. Z.P: zona precipitada. Aumento: ~1600 X. M.E.B.

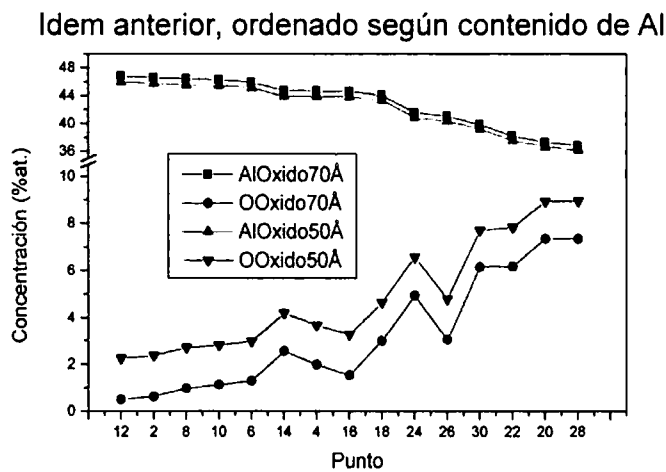
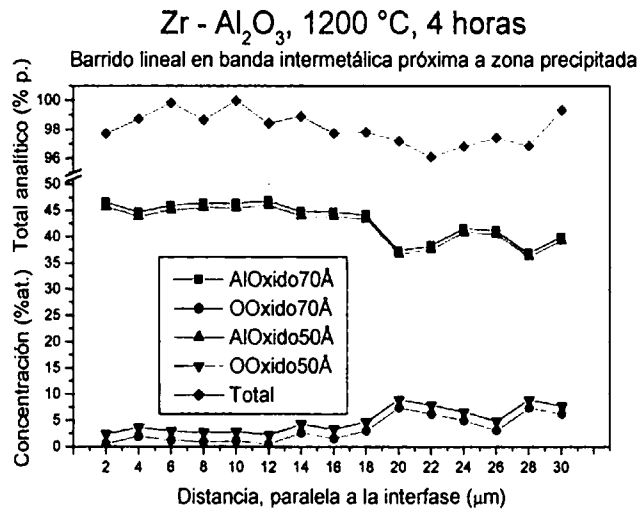
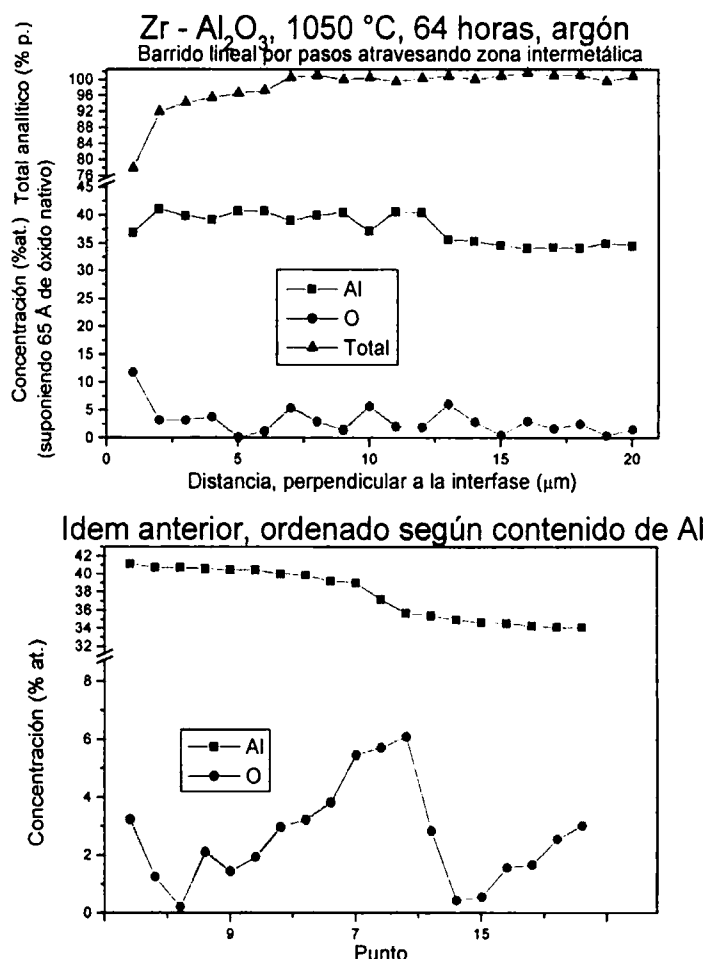


Figura IV.12: Concentraciones de Al y O medidas en un barrido lineal por pasos (1 punto cada 2 μm) sobre una banda intermetálica anterior a zona precipitada (Zona Intermetálica II en la Figura IV.11), para dos espesores de óxido nativo. Distribución “topográfica” o perfil efectivamente medido y distribución ordenada por contenido de Al. Fases posibles sugeridas: ZrAlO_x , $\text{Zr}_5\text{Al}_4\text{O}_x$, $\text{Zr}_3\text{Al}_2\text{O}_x$.

Nuevamente, aun si se consideran como válidas las curvas para la concentración de O en las zonas de alto y bajo contenido en Al las correspondientes a los espesores de óxido de 50 Å y 70Å respectivamente (esto es, la indicada con azul para el sector izquierdo del último gráfico y la indicada con rojo para el sector derecho del mismo), existe un salto de entre 3 y 5 % atómico en el tenor de O medido, o bien, tenores de O del orden de 2-3 % at. para la región de concentraciones del 44-46 % at. de Al (Zr_5Al_4 o ZrAl) y tenores de O del orden de 6-7 % at. para la región de concentraciones del 37-38 % at. de Al (Zr_3Al_2).

- **Ejemplo IV.5.3** La muestra tratada a 1050 °C durante 64 horas presentó una banda intermetálica de ancho total comparable al observado en las muestras de 1200 y 1300 °C.

En este caso se evaluaron los contenidos de O y Al en barridos lineales siguiendo la dirección de difusión, esto es, en forma perpendicular a la interfase. La tendencia sugerida por los gráficos es un aumento de la concentración de O para cierta concentración de Al dentro de la zona intermetálica, que podría corresponder a los compuestos Zr_5Al_3 o Zr_3Al_2 . En cambio, las muestras tratadas a 1050 °C durante 3 horas y 428 horas respectivamente no evidenciaron un comportamiento definido de dicha concentración (ver Apéndice I)



Figuras IV.13 a y b: Concentraciones de Al y O medidas en un barrido lineal por pasos (1 punto cada 1 μm), en la dirección de difusión. Distribución “topográfica”, o perfil efectivamente medido, y distribución ordenada por contenido de Al. Fases sugeridas: Zr_3Al_2 , Zr_5Al_3 , Zr_2Al , todas con tenores de O.

El punto de alta concentración de O situado en el borde del metal reaccionado (primer punto a la izquierda en el gráfico de concentración vs. distancia perpendicular) se ha descartado por presentar un severo efecto de redondeo, que podría influir en la misma.

La serie de barridos mostrados en este párrafo, que se complementa con los exhibidos en el Apéndice I, permite establecer los siguientes resultados en cuanto a la toma de O por parte de los compuestos intermetálicos Zr-Al:

- A alta temperatura (esto es, 1200 y 1300 °C), existen diferencias manifiestas en cuanto a contenido de O de los compuestos intermetálicos Zr-Al. Se observó que dado un par de compuestos coexistentes en una determinada banda intermetálica, el de menor contenido en Al presenta sistemáticamente un contenido de O mayor. En la sección IV.6 se discuten posibles criterios de solubilidad para intentar explicar este comportamiento.
- A 1050 °C la vinculación entre los contenidos de O y Al es menos clara, con excepción de un incremento en el tenor del elemento intersticial para el compuesto Zr_5Al_3 y el tiempo de 64 horas.

IV.5.2 Identificación de las fases formadas en pares difusionales

La gran cantidad de fases intermetálicas estables en el sistema binario Zr-Al (10) hace difícil, en algunos casos, la identificación de las mismas utilizando el microanálisis cuantitativo. En efecto, a la pequeña diferencia en composición entre algunas de ellas (asumiendo la estequiometría aceptada en el diagrama) deben sumarse dos factores perturbativos:

- i) La introducción de contenidos de oxígeno distorsiona la mencionada estequiometría
- ii) Para fases cuyo crecimiento está gobernado por procesos reactivo-difusivos – típicamente, fases en pares difusionales-, es posible la aparición de excesos de vacancias por sobre la concentración de equilibrio, que conducen a apartamientos de la estequiometría. Este efecto ha sido mencionado como posibilidad varias veces^(11,12), inclusive en experimentos sobre pares difusivos Zr-Al⁽¹³⁾. En nuestro caso, el comportamiento resultante podría ser la formación de fases subestequiométricas en Al.

Teniendo en cuenta estos factores, se utilizaron los barridos por pasos presentados en la sección anterior para identificar las fases formadas, utilizando la siguiente metodología:

- 1) Se ordenaron **todas** las composiciones medidas para una muestra determinada en forma decreciente de acuerdo con la concentración de Al
- 2) Se establecieron bandas pequeñas de contenido de Al (1-2 % atómico) y se promediaron las concentraciones obtenidas en cada una de estas bandas. Se eliminaron puntos que presentaran anomalías manifiestas en el total analítico o contenidos de Zr, Al u O notoriamente apartados del promedio en una banda. Las concentraciones medidas que no presentaron repetitividad en al menos 3 puntos tampoco fueron consideradas
- 3) Se asignaron las concentraciones promedio calculadas a una fase y se calculó el desvío standard del conjunto de datos en cada caso. El cálculo del error relativo porcentual de las mediciones se presenta en el Apéndice II.

En algunas situaciones, la operación 2) determinó la retención de un número de puntos promediados relativamente bajo. Los resultados obtenidos mediante este procedimiento se han ordenado, por contenido decreciente de Al, en la Tabla IV.5. Se indican el standard usado para la calibración del Al y el espesor de óxido considerado para los cálculos de corrección:

Muestra	Serie	Espesor (Å)	Std.	Composición (% at.)			Fase	Puntos
				Zr	Al	O		
1300 °C 2.5 hs.	1	50	Al	38,6 ± 0.3	59,2 ± 0.4	2.2 ± 0.2	Zr ₂ Al ₃	13
	2	30	Al ₂ O ₃	42.4 ± 0.2	57 ± 0.5	0.6 ± 0.5	Zr ₂ Al ₃	6
	3	40	Al ₂ O ₃	42,4 ± 0.4	55,7 ± 0.6	1.9 ± 0.3	Zr ₂ Al ₃	4
	4	50	Al	53.1 ± 0.6	43.5 ± 0.3	3.3 ± 0.5	Zr ₅ Al ₄	16
	5	50	Al ₂ O ₃	55.6 ± 0.4	42.4 ± 0.7	2 ± 0.4	Zr ₅ Al ₄	5
	6	60	Al ₂ O ₃	57.4 ± 0.5	40.8 ± 0.5	1.7 ± 0.9	Zr ₃ Al ₂	7
	7	65	Al	54.3 ± 0.5	34.1 ± 1.9	11.6 ± 1.7	Zr ₅ Al ₃	4
	8	65	Al ₂ O ₃	58.5 ± 0.4	32.3 ± 0.5	9.1 ± 0.4	Zr ₅ Al ₃	11
1200 °C 4 hs.	9	40	Al	38.1 ± 0.5	59.7 ± 0.5	2.2 ± 0.4	Zr ₂ Al ₃	8
	10	40	Al ₂ O ₃	41.7 ± 0.6	56.2 ± 0.3	2.1 ± 0.7	Zr ₂ Al ₃	10
	11	40	Al ₂ O ₃	41.4 ± 0.6	55 ± 0.3	3.6 ± 0.8	Zr ₂ Al ₃	12
	12	50	Al ₂ O ₃	57.9 ± 0.5	40.5 ± 0.9	1.6 ± 0.7	Zr ₃ Al ₂	4
	13	50	Al ₂ O ₃	58.4 ± 0.6	38.6 ± 0.5	2.9 ± 0.3	Zr ₃ Al ₂	4
	14	50	Al ₂ O ₃	58.9 ± 0.5	37.1 ± 0.2	3.9 ± 0.5	Zr ₅ Al ₃	4
	15	50	Al ₂ O ₃	60.2 ± 0.4	34 ± 0.4	5.7 ± 0.4	Zr ₅ Al ₃	11
1050 °C 3 hs.	16	50	Al	53.5 ± 1.1	43.3 ± 0.6	3.2 ± 0.6	Zr ₅ Al ₄	3
	17	50	Al	54.7 ± 0.5	41.6 ± 0.3	3.6 ± 0.5	Zr ₄ Al ₃	4
	18	65	Al	57.8 ± 0.8	38.6 ± 0.5	3.5 ± 1.3	Zr ₃ Al ₂	3
	19	65	Al	59.2 ± 0.6	37.9 ± 0.4	2.8 ± 1	Zr ₃ Al ₂	5
	20	65	Al	61.3 ± 0.6	36.2 ± 0.6	2.5 ± 1	Zr ₅ Al ₃	5
	21	65	Al	65.7 ± 0.2	32 ± 1.1	2.3 ± 0.9	Zr ₂ Al	4
1050 °C 64 hs.	22	65	Al	57.9 ± 0.6	40.7 ± 0.3	1.4 ± 0.7	Zr ₃ Al ₂	13
	23	65	Al	57.2 ± 0.5	39.8 ± 0.3	2.9 ± 0.5	Zr ₃ Al ₂	7
	24	65	Al ₂ O ₃	60.7 ± 0.6	36.3 ± 0.3	3 ± 0.8	Zr ₅ Al ₃	8
	25	65	Al	64 ± 0.6	34.2 ± 0.4	1.7 ± 0.9	Zr ₂ Al	11
1050 °C 428 hs.	26	60	Al	58.9 ± 0.3	39.8 ± 0.4	1.2 ± 0.5	Zr ₃ Al ₂	4
	27	60	Al	61.4 ± 1.1	37 ± 0.7	1.6 ± 0.5	Zr ₅ Al ₃	3
	28	65	Al ₂ O ₃	61.3 ± 0.7	37.2 ± 0.2	1.5 ± 0.9	Zr ₅ Al ₃	3
	29	60	Al	64.4 ± 0.9	33.8 ± 0.5	1.8 ± 0.8	Zr ₂ Al	7

Tabla IV.5: Composiciones promedio –con sus desvíos standard- obtenidas de los barridos lineales por pasos en distintas muestras, considerando promedios en bandas pequeñas de contenido de Al.

IV.5.3 Discusión

La evaluación de la Tabla IV.5 permite formular las siguientes apreciaciones:

- A 1300 °C fue posible identificar las fases Zr_2Al_3 , Zr_5Al_4 y Zr_5Al_3 , dispuestas en dos capas bifásicas (Figura IV.8): Zr_2Al_3 y ZrO_2 (Zona Intermetálica I), Zr_5Al_4 y Zr_5Al_3 (Zona Intermetálica II). Claramente, el contenido de oxígeno de esta última fase es mucho mayor que el de las otras dos. La fase Zr_3Al_2 , también esperable a esta temperatura de acuerdo al diagrama de equilibrio binario Zr-Al (Capítulo I, página 16), fue detectada en forma minoritaria en la Zona Intermetálica II.
- A 1200 °C las fases identificadas sin ambigüedad fueron Zr_2Al_3 , Zr_3Al_2 y Zr_5Al_3 , nuevamente dispuestas en dos capas bifásicas (Figura IV.11). Las series de mediciones 12 a 15 dan cuenta nuevamente del comportamiento del O frente al tenor de Al (a mayor contenido de Al, menor disolución de O). Las series 2 y 3, 10 y 11 por su parte, sugieren un gradiente de composición de Al para la fase Zr_2Al_3 . En el caso de esta última también se verifica la regla enunciada arriba para el O, aunque existe un cierto grado de incertidumbre debido al hecho de que la fase coexiste en una capa bifásica con la ZrO_2 . La fase Zr_5Al_4 fue identificada a 1300 °C pero no a 1200 °C, lo cual sugiere que dicha fase resulta estabilizada frente a la Zr_3Al_2 a temperaturas mayores.
- Es interesante notar que el contenido máximo de O en la fase 5-3 es menor a 1200 °C que a 1300 °C. El compuesto Zr_2Al , por otra parte, no fue detectado a 1200 °C; idéntica observación han efectuado Gukelberger y Steeb⁽¹⁴⁾ para experimentos en pares Zr- Al_2O_3 efectuados a la misma temperatura. Sobre esto último debe señalarse que el diagrama de equilibrio binario Zr-Al presentado en el Capítulo I muestra una temperatura de formación peritectoide de 1215 °C para la fase Zr_2Al . A su vez, los resultados de Peruzzi⁽¹⁵⁾ indican que la introducción de O en el sistema produce una disminución de esta temperatura a razón de 5 °C por cada 1000 ppm en peso aproximadamente. Así, el resultado encontrado en este trabajo sería consistente con las observaciones de este autor. En puntos aislados de la muestra tratada a 1200 °C se midieron composiciones que podrían corresponder a las fases $ZrAl$ y Zr_5Al_4 .
- A 1050 °C la técnica de microanálisis cuantitativo permitió identificar las fases Zr_3Al_2 o Zr_4Al_3 , Zr_5Al_3 y Zr_2Al . En puntos aislados de las muestras tratadas durante 3 y 64 horas se midieron composiciones correspondientes a la fase Zr_2Al_3 , que no se han incluido en la Tabla IV.5; cabe destacar que en dichas muestras la difracción de rayos X mostró picos correspondientes a esta fase (Capítulo III).
- Si bien en este trabajo no se han estudiado cinéticas de crecimiento, la comparación de los tratamientos térmicos de 3 y 428 horas de duración a 1050 °C indicaría que el espesor de algunas fases en los pares difusionales no sigue una ley monótona con el tiempo, sino que

algunas de ellas pueden crecer a expensas de otras. En particular, la fase Zr_2Al_3 no es detectada para 428 horas de tratamiento térmico pero sí para 3 y 64 horas respectivamente.

- El comportamiento del O a 1050 °C resulta mucho menos claro que el anteriormente expuesto; de todos modos, vale notar que la operación de promediado enmascara el máximo en la concentración de O mostrado en la Figura IV.13.b. Resulta significativo volver a mencionar aquí que en los tratamientos a 1050 °C la difusión del O es suficiente para estabilizar a alta temperatura una importante zona α -Zr (Al, O), vecina a la banda intermetálica (ver Capítulo III, Figuras III.3 y III.4). A 1200 y 1300 °C, por el contrario, la metalografía sugiere fuertemente el carácter mayoritario β para dicha región vecina a alta temperatura. Este punto será desarrollado en detalle en el Capítulo V.

Finalmente, como información complementaria, debe anotarse que no se observaron evidencias metalográficas de las descomposiciones eutectoides probables $Zr_5Al_3 \rightarrow Zr_2Al + Zr_3Al_2$ y $Zr_5Al_4 \rightarrow Zr_4Al_3 + ZrAl$, señaladas en el diagrama binario Zr-Al, dentro de la banda intermetálica.

IV.6 Aleaciones metálicas en presencia de elementos intersticiales

IV.6.1 Antecedentes

Numerosos son los trabajos que han tratado el problema de los llamados elementos intersticiales en relación con las aleaciones metálicas y, en particular, con los compuestos intermetálicos. Las aproximaciones de interés para este trabajo se refieren a:

- estabilidad de dichos compuestos en presencia de tales elementos (B, C, O, N)
- a partir de lo anterior, modificación de los diagramas de equilibrio de sistemas metálicos en presencia de elementos intersticiales
- solubilidad de elementos intersticiales en aleaciones y compuestos intermetálicos

En el Capítulo V se analiza el corrimiento de los límites de solubilidad en soluciones sólidas frente a adiciones de elementos intersticiales (O en nuestro caso). En lo que sigue, se resumen algunos de los resultados relativos al tercer ítem (solubilidad), informados en distintos sistemas metálicos que pueden resultar comparables al estudiado en el presente trabajo:

Sistema Zr-Al: El compuesto más extensamente estudiado en la serie intermetálica Zr-Al es el Zr_5Al_3 . El interés suscitado por esta fase es en realidad parte de una preocupación más amplia, que abarca la química intersticial de numerosas fases de estequiometría 5-3. Dichas fases, como se anticipó en el Capítulo I con respecto al caso Zr_5Al_3 , exhiben la propiedad de

estabilizarse en una determinada estructura cristalina en presencia de ciertos elementos intersticiales. En virtud de este hecho, la solubilidad del O en el compuesto Zr_5Al_3 ha sido considerada en varios trabajos.

Clark y Wu⁽¹⁶⁾, utilizando las técnicas de difracción de rayos X y difracción de electrones, observaron la estabilización de la estructura tipo Mn_5Si_3 y postularon para ésta una solubilidad máxima del 10 % at. de O, esto es, una fórmula cercana a $Zr_5Al_3O_1$, en muestras obtenidas por fusión en horno de arco y tratadas luego a 900 °C durante 100 horas. Cabe destacar que para estequiometrías superiores a $Zr_5Al_3O_{0.7}$ las muestras contenían también la fase ZrO_2 .

Independientemente, Kim y col.⁽¹⁷⁾, también por difracción de rayos X, hallaron un factor de ocupación de aproximadamente 0.2 por parte de los átomos de O en los sitios octaedrales (octaedros formados por 6 átomos de Zr) centrados en el origen de la estructura Mn_5Si_3 . Dicho factor, obtenido luego de tratamientos térmicos efectuados a 1100 °C en vacío por varios días, conduce a una solubilidad algo menor que la informada por los primeros.

Con posterioridad, Larsson y col.⁽¹⁸⁾ identificaron, mediante las técnicas de difracción de rayos X y difracción de neutrones, la estructura cristalina del compuesto $Zr_5Al_3O_{0.5}$ (5.8 % at. O), en muestras fundidas por arco (con agregado de ZrO_2) y tratadas térmicamente a 1300 °C por una hora en atmósfera de argón.

Sistema Ti-Al: Las investigaciones en los materiales basados en compuestos intermetálicos Ti-Al tienen su origen en el estudio de las propiedades mecánicas de dichos sistemas. En particular, han merecido atención las estructuras denominadas “duplex”, que exhiben colonias laminares alternadas de las fases hexagonal ordenada DO_{19} - α_2 (Ti_3Al) y tetragonal $L1_0$ - γ ($TiAl$). Con respecto al punto de la solubilidad de O en dichas estructuras, ha quedado bien establecido el denominado efecto de “barrido” del O por parte de la fase α_2 con respecto a la fase γ , esto es, la partición del O entre ambas fases y su migración preferencial hacia la primera. Este efecto ha sido medido independientemente por dos grupos de investigación utilizando la técnica APFIM (sonda atómica en microscopio de efecto de campo), en aleaciones con contenidos de O en el nivel de impureza y en muestras intencionalmente contaminadas.

En el primer caso, Denquin y col.⁽¹⁹⁾ postularon, en base a medidas sobre estructuras as-cast (con remoción previa de la capa de óxido superficial), una solubilidad máxima de 300 ppm O para la fase γ en presencia de la fase α_2 ; con respecto a esta última midieron contenidos de O de ≈ 2 y 0.8 % at. en aleaciones de composición nominal $Ti_{52}Al_{48}$ y $Ti_{54}Al_{46}$ respectivamente. Supusieron además no haber alcanzado el límite de solubilidad de O en esta fase. En un informe posterior, el mismo grupo de investigadores⁽²⁰⁾ observó el incremento del tenor de O en la fase α_2 de la aleación $Ti_{54}Al_{46}$ al 1.5 % at. después de un tratamiento térmico a 1000 °C durante 168 horas.

En el segundo caso (aleaciones TiAl con contenidos adicionales de O), Uemori y col.⁽²¹⁾ encontraron el mismo resultado desde el punto de vista cualitativo en muestras de composición nominal Ti₅₀Al₅₀ fundidas en un crisol de Al₂O₃ y tratadas luego a 1000 °C durante 24 horas, pero omitieron mencionar un cálculo de la concentración de O.

Es interesante señalar que en experiencias con pares difusionales Ti-Al₂O₃ llevadas a cabo por Li y col.⁽²²⁾ a 1100 °C, se encontraron contenidos máximos de ≈ 3 % at. y ≈ 11 % at. para bandas intermetálicas de composición aproximada TiAl y Ti₃Al respectivamente. Dichos contenidos fueron medidos por microsonda electrónica con los mismos recaudos expuestos a lo largo de este capítulo, esto es, teniendo en cuenta la composición y espesor de la película de óxido superficial en cada caso. Asimismo, Shemet y col.⁽²³⁾ caracterizaron detalladamente la microestructura resultante de la oxidación de aleaciones Ti₄₅Al₅₅, Ti₄₈Al₅₂ y Ti₅₀Al₅₀, en condición as-cast, bajo atmósferas de Ar 20 % O, a 900 °C. Utilizando microanálisis con sonda electrónica (aunque sin especificar condiciones), encontraron contenidos máximos de 2 % at. O en la fase γ -TiAl y contenidos máximos de hasta 18.5 % at. O en la fase α_2 -Ti₃Al (O).

Con respecto a los compuestos intermetálicos Ti-Al con mayores contenidos de Al, la única referencia a la solubilidad de O encontrada fue un trabajo de Kumar y Reddy⁽²⁴⁾, quienes en base a medidas con microsonda electrónica en muestras fundidas o sinterizadas a 1000 °C en atmósfera de argón indican una muy limitada solubilidad en el compuesto TiAl₃.

En todos los trabajos mencionados, el resultado obtenido es análogo al mostrado en varios ejemplos de este estudio: si se considera el caso del par α_2 - γ , el oxígeno presenta mayor solubilidad en el compuesto de menor contenido de Al.

IV.6.2 Teoría de Clark y Wu para la disolución de H en compuestos intermetálicos Zr-Al

En un trabajo dedicado al estudio de la absorción de hidrógeno por parte de los compuestos de la serie intermetálica Zr-Al, Clark y Wu⁽²⁵⁾, utilizando las técnicas de termogravimetría, análisis térmico diferencial, difracción de rayos X y espectroscopía de fotoelectrones dispersados por rayos X, encontraron que *la solubilidad de ese elemento disminuye con el aumento del contenido de Al en dicha serie*. Posteriormente⁽²⁶⁾, en un intento por explicar este resultado, formularon una modificación de un modelo celular de Jacob y col⁽²⁷⁾ basado a su vez en las ideas desarrolladas por A. R. Miedema⁽²⁸⁾.

El modelo de Clark y Wu está fundado en el análisis del cambio en la entalpía debido a la absorción de hidrógeno en cada sitio intersticial posible, para cada estructura cristalina involucrada en la serie Zr-Al. El segundo paso es la identificación de los sitios termodinámicamente favorables (esto es, los sitios de absorción que conducen a valores de ΔH más pronunciadamente negativos). El resultado final indica que *dichos sitios son aquellos*

en los que el entorno del átomo intersticial está total o mayoritariamente formado por átomos de Zr y que este tipo de intersticios –octaédricos y tetraédricos para el caso del H– disminuye estadísticamente con el aumento del contenido de Al. Cabe destacar que los valores de ΔH calculados por Clark y Wu dependen también de la cantidad de H disuelto.

Adicionalmente, existen algunos criterios puramente geométricos para estimar la probabilidad de ocupación de sitios intersticiales por hidrógeno, desarrollados por Westlake⁽²⁹⁾. Este autor, basándose en el cálculo de los tamaños de intersticio y las distancias entre ellos para el caso de fases de Laves C14 y C15, estudió cuáles sitios y cuántos de cada tipo podrían ser ocupados por átomos de H en esas fases. En el caso del sistema Zr-Al-H, dichos criterios complementan de manera satisfactoria los resultados del cálculo termodinámico, según Clark y Wu.

IV.6.3 Solubilidad del O en compuestos intermetálicos Zr-Al. Discusión

Puede intentarse interpretar la disolución de O en las fases intermetálicas Zr-Al de modo similar a lo expresado en el párrafo anterior, esto es, en relación con la estructura cristalina de las mismas. La evidencia experimental disponible hasta el momento indica que este elemento ocupa preferentemente posiciones intersticiales octaédricas, en aquellas redes cristalinas que permiten la existencia de tales sitios. Como ejemplos de ello, podemos señalar:

- (i) las soluciones ordenadas y desordenadas Zr-O y Ti-O, de estructura hexagonal, que han sido estudiadas por varios investigadores. En particular, Dubertret⁽³⁰⁾ puntualiza que el volumen atómico del O inhibe la ocupación de los intersticios tetraedrales en el caso del Zr- α y Ti- α . Asimismo, el estudio cristalográfico efectuado por este autor reveló que dos sitios intersticiales octaédricos consecutivos en la dirección del eje c no pueden ser simultáneamente ocupados por átomos de O. Ello establece una cota superior para la solubilidad del O en Ti y Zr del 33 % at. El mismo comportamiento (ocupación de sitios intersticiales octaédricos por el O) ha sido determinado experimentalmente en los sistemas Nb-O y V-O⁽³¹⁾
- (ii) un argumento similar utilizan Menand y col⁽²⁰⁾ para explicar la mucho mayor solubilidad del O en la fase DO₁₉ (Ti₃Al) con respecto a la fase L1₀ (TiAl) en el sistema Ti-Al, observando que la primera contiene cavidades intersticiales octaédricas de tipo Ti₆ (formadas por 6 átomos de Ti) y Ti₄Al₂ (formadas por 4 átomos de Ti y 2 de Al), mientras que la segunda sólo posee cavidades octaédricas tipo Ti₄Al₂ y Ti₂Al₄. Si se admite que el sitio octaédrico Ti₆ provee un entorno atómico más favorable para el átomo intersticial, el resultado experimental encontrado se torna razonable.
- (iii) todos los trabajos arriba enumerados relativos a la fase Zr₅Al₃O_x coinciden en determinar una posición octaedral para el átomo de oxígeno, a saber, el sitio 2b

(expresado en la notación de Wyckoff⁴) de la estructura hexagonal $P6_3/mcm$, ubicado en el origen. Cabe destacar que en dicho sitio el entorno atómico del elemento intersticial está constituido por un octaedro formado exclusivamente por átomos de Zr.

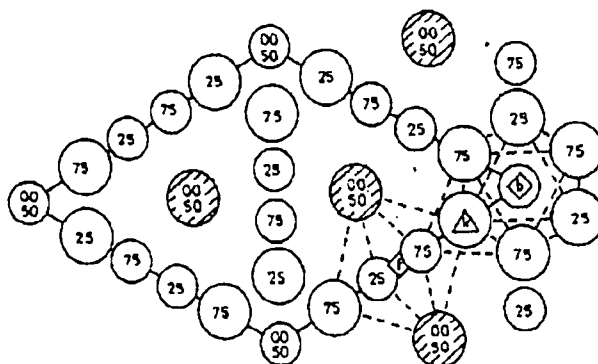


Figura IV.14: Diagrama de la estructura del compuesto Zr_5Al_3 ; los niveles de los átomos según el eje c están indicados para un valor unitario de 100 en esa dirección. Los círculos grandes son átomos de Zr, los círculos pequeños son átomos de Al; las posiciones de los posibles sitios intersticiales (tetraédricos señalados con triángulos y octaédricos señalados con rombos) son denotadas con letras de la convención de Wyckoff

Teniendo en cuenta el conjunto de antecedentes mencionados hasta el momento, podría formularse un primer criterio, de tipo “geométrico”, para la solubilidad del O en las fases intermetálicas Zr-Al. El punto de partida para un tal criterio es que en todas las estructuras cristalinas consideradas hay sitios preferenciales para la ubicación del átomo intersticial. Dentro de las posiciones posibles para la ubicación de un átomo (esto es, dentro de las posiciones de simetría del grupo espacial correspondiente) dichos sitios preferenciales serán *aquellos que más se parezcan a octaedros del tipo Zr_6* . Así, las fases intermetálicas con más capacidad de incorporación de O serían, en principio, las que presenten mayor cantidad de sitios ocupables de ese tipo en su estructura. Esta hipótesis diferencia desde el comienzo el caso del O del caso del H, pues descarta los intersticios tetraedrales como sitios de ocupación para el primero.

Una revisión sobre algunas de las estructuras cristalinas presentes en el sistema bajo estudio arroja los siguientes resultados:

- la estructura cristalina de la fase Zr_5Al_4 es idéntica a la de la fase Zr_5Al_3 (en la variedad Mn_5Si_3 de esta última), exceptuando la ocupación del sitio octaedral 2b por un átomo de Al en el caso 5-4⁽³²⁾. De tal manera, la estructura 5-3 puede pensarse como una variante defectuosa de la estructura 5-4, con 4 sitios vacantes por celda unidad. Ello conduce naturalmente a postular una mayor solubilidad para el O en la fase Zr_5Al_3 , en una

⁴ La notación de Wyckoff asigna una letra (con un eventual subíndice) a cada posición de simetría dentro de un determinado grupo espacial. El número que precede a esta letra indica la cantidad de dichas posiciones en la celda unitaria de esa estructura. Las coordenadas de las posiciones pueden ser *números fijos* o estar definidas por *relaciones fijas* entre x, y, z.

situación de coexistencia con la fase Zr_5Al_4 . Esta situación fue efectivamente observada en el curso de las experiencias a alta temperatura (ver por ejemplo figuras IV.9 y IV.10):

- la fase Zr_4Al_3 representa el caso más simple posible dentro del grupo de estructuras conocidas como topológicamente compactas, y ha sido descrita en detalle por Sinha⁽³³⁾. Estas estructuras se caracterizan por poseer una alta densidad de apilamiento, lo cual deriva en la existencia de intersticios exclusivamente tetraedrales. De este modo, la absorción de O por esta fase se vería seriamente restringida, a menos que se produzcan vacancias de Zr o Al.

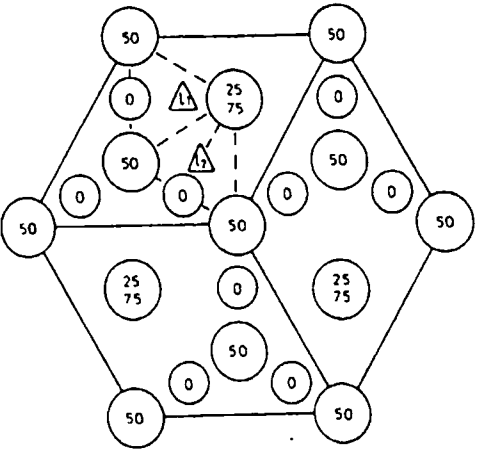


Figura IV.15: Diagrama de la estructura del compuesto Zr_4Al_3 ; referencias idem Figura IV.14, las posiciones de los posibles sitios intersticiales (tetraédricos en este caso) son mostradas con letras de la notación de Wyckoff

Sin embargo, el trabajo anteriormente citado⁽³²⁾ postula la existencia de una superestructura de estequiometría 4-3, formada a partir de la estructura Zr_5Al_4 mediante la introducción de *un* sitio vacante por cada celda unitaria. Este resultado indicaría una solubilidad potencial de O en la fase 4-3 mayor que la correspondiente a la fase 5-4 pero menor que la correspondiente a la fase 5-3

- la estructura Zr_3Al_2 presenta un sitio intersticial octaedral de tipo Zr_6 pasible de ser ocupado por O (posición de Wyckoff 4c dentro del grupo espacial $P4_2/mnm$) y otro de tipo Zr_4Al_2 , según Clark y Wu⁽²⁶⁾

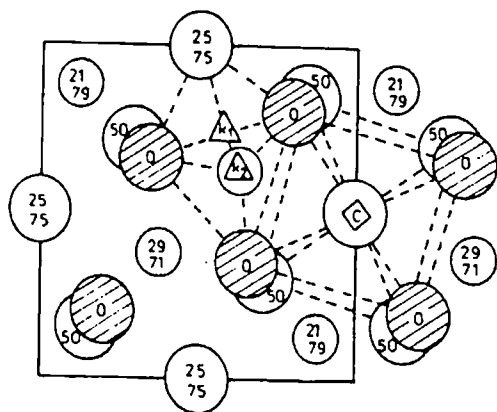


Figura IV.16: Diagrama de la estructura del compuesto Zr_3Al_2 . Idem referencias Figura IV.14; en este caso se agregan posibles intersticios octaedrales (letra c)

- la estructura Zr_2Al puede ser descripta como una sucesión de capas de átomos de Zr ordenadas según una secuencia del tipo ABACABAC..., intercaladas con capas de átomos de Al⁽³⁴⁾. Si se considera la subred de átomos de Zr, es posible definir intersticios octaedrales de tipo Zr_6 distorsionados, dado que incluyen un átomo de Al ubicado en el baricentro de una de las caras trigonales del octaedro. Asimismo, existen cavidades octaedrales ocupadas por átomos de Zr (posiciones de Wyckoff 2a $(0,0,\frac{1}{2})$). La ocupación de esos sitios por átomos de O dependería de la introducción de vacancias de Zr o Al. También existen sitios octaedrales de tipo Zr_4Al_2 .
- la estructura Zr_3Al presenta un sitio de tipo Zr_6 en la posición de Wyckoff 1b (centro de la celda unitaria), cuya ocupación completa conduciría a una fórmula de tipo Zr_3AlO (20 % at.O). Esta fase no fue observada en la zona intermetálica de ninguna de las muestras analizadas.

Del análisis de estos antecedentes no resulta evidente que exista una correlación entre contenido de O y contenido de Al dada por la disponibilidad de intersticios octaédricos, esto es, no es posible fundamentar una regla de tipo “a mayor contenido de Al, menor contenido de O” basándose únicamente en la estructura cristalina. Más bien, debe considerarse que el análisis cristalográfico sólo proporciona un criterio inicial, de tipo “posible-imposible”, que debe ser complementado con la consideración de la microestructura *completa* en las condiciones experimentales específicas (temperatura y tiempo), en cada caso. Por ejemplo, el bajo contenido de O de la fase Zr_2Al en las experiencias realizadas a 1050 °C 64 y 428 horas se relacionaría no sólo con su estructura cristalina sino con la presencia de la solución sólida α -Zr (Al, O) a *alta temperatura*, en forma inmediatamente vecina. Recordemos que dicha solución sólida admite –si no se tiene en cuenta el Al, esto es, de acuerdo con el diagrama de equilibrio *binario* Zr-O mostrado en el Capítulo I- hasta un 30 % atómico de O y por lo tanto competirá por la toma del elemento intersticial. Del mismo modo, el alto contenido de O de la fase Zr_5Al_3 a 1300 °C podría explicarse no sólo por la disponibilidad de intersticios

convenientes sino también por la vecindad inmediata, a alta temperatura, de una estructura tipo α (minoritaria) + β (mayoritaria), que se transformará en la zona precipitada. Dicha estructura, que se examinará en el próximo capítulo, presenta en la situación de equilibrio una solubilidad máxima de O mucho menor tanto en α como en β con respecto a la estructura monofásica α , de acuerdo con el mencionado diagrama binario. La presencia de Al podría contribuir a reducir aún más los valores de solubilidad de O en ambas fases. Así, la fase intermetálica competiría más favorablemente por la incorporación de O en este caso.

IV.7 Conclusiones generales

En el presente capítulo se expusieron los métodos utilizados para la caracterización de la composición en la región intermetálica formada en los pares difusivos del sistema Zr- Al_2O_3 . Asimismo, se presentaron los resultados de tal caracterización y se analizaron hipótesis para explicar los mismos.

En cuanto al primer punto, las conclusiones relevantes son:

- Se corroboró que el microanálisis cuantitativo sobre sistemas metálicos que incluyen oxígeno debe ser utilizado con una serie de recaudos especiales. Entre ellos, la consideración de la película de óxido nativo es insoslayable para arribar a medidas de composición de O confiables.
- Las condiciones y dispositivos de medición utilizados permiten discriminar diferencias en el contenido de O de las fases intermetálicas formadas, en una variedad de situaciones experimentales. Asimismo, se evaluaron los posibles errores derivados de la topografía de la zona de interés —el borde de la probeta metálica— y el espesor de la mencionada película de óxido.

En cuanto al segundo punto, se concluye que:

- Fue posible identificar un conjunto de fases intermetálicas Zr-Al y medir los tenores de O incorporados en cada una, para cada experimento realizado. Se observaron diferencias manifiestas en el comportamiento del elemento intersticial a “alta” (1200-1300 °C) y “baja” (1050 °C) temperatura. En el primer caso se encontró, junto con solubilidades mayores de O, una tendencia decreciente en las mismas a medida que aumenta el contenido de Al. En el segundo caso esta tendencia no es clara y sólo se detectó una posible toma preferencial de O por parte del compuesto Zr_3Al_3 .
- El criterio puramente geométrico de solubilidad (disponibilidad de intersticios octaédricos en las diferentes estructuras cristalinas consideradas) resulta un punto de partida para

explicar los diferentes contenidos medidos. Sin embargo, se considera que dicho criterio debe ser complementado con el análisis global de la microestructura formada en cada una de las condiciones experimentales ensayadas.

- La evolución de las capas intermetálicas a 1050 °C demostró que algunas fases desaparecen a expensas del crecimiento de otras.

Referencias

- (1) J.L. Pouchou, F. Pichoir: "Electron Probe X-Ray Microanalysis Applied to Thin Surface Films and Stratified Specimens ", Scanning Microscopy Supplement, 7, 167-189 (1993)
- (2) F. Bastin, H.J.M. Heijligers: "Quantitative Electron Probe Microanalysis of Oxygen", Laboratory of Solid State Chemistry and Materials Science, University of Technology, Eindhoven, The Netherlands (1989)
- (3) R.A. Waldo, "An Iteration Procedure to Calculate Film Compositions and Thicknesses in Electron Probe Microanalysis", Microbeam Analysis, 310-314, D.E. Newbury ed. (1988)
- (4) G. Beranger et al., "Analyse a l'Aide d'une Methode Nucleaire des Impuretes Introduites dans les Metaux par leurs Preparations d'Etat de Surface: Application au Zirconium", J. Nucl. Mat. 29, 144-153 (1969)
- (5) Chr. N. Panagopoulos, "Surface Analysis of Chemically Etched Zirconium", Thin Solid Films 137, 135-142 (1986)
- (6) D. Khatamian, S.D. Lalonde, "Crystal Structure of Thin Oxide Films Grown on Zr-Nb Alloys Studied by RHEED", AECL Report -11275 (1996)
- (7) J.I. Goldstein et al., "The Influence of Surface Oxygen Contamination on Bulk EPMA of Oxygen in Ternary Titanium-Oxygen Compounds" Microbeam Analysis, 57-58, D.G. Howitt, ed. (1991)
- (8) J.I. Goldstein y coautores, "Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis", Plenum, segunda edición, 1992
- (9) G.F. Bastin, H.J.M. Heijligers, J.F.M. Pinxter, "Quantitative EPMA of Nitrogen in Ti-N Compounds", Microbeam Analysis, 290-294, D.E. Newbury ed. (1988)
- (10) W. Lengauer, J. Bauer, M. Bohn, H. Wiesenberger, P. Ettmayer, "Electron-Probe Microanalysis of Light Elements in Multiphase Diffusion Couples", Mikrochimica Acta, 126, 279 (1997)
- (11) Y. Adda, M. Beyeler, A. Kirianenko, B. Pernot, "Influence de la Pression sur la Diffusion dans les Systèmes U-Al, U-Cu, U-Ni", Mem. Sci. Rev. Met., LVII, 6, 423-433 (1960)
- (12) M. Wein, L. Levin, S. Nadiv, "The Mechanism of Mixing and Reactive Diffusion in Intermetallics (TiFe₂, TiCr₂)", Philosophical Magazine A, 38, 1, 81-96 (1978)
- (13) V. Kidson, G.D. Miller, "A Study of the Interdiffusion of Aluminum and Zirconium", J. Nucl. Mat., 12, 1, 61-69 (1964)

- (14) Gukelberger, S. Steeb, "Diffusion Weldings within the Zr-Al-O Ternary System at Temperatures between 1000 and 1300 °C. Part 2. Zr-Al₂O₃ Couple", *Z. Metallkd.*, **69**, 6, 385-393 (1978)
- (15) Peruzzi, A.: Tesis Doctoral, Instituto Balseiro, CAB-CNEA, (1999)
- (16) N.J. Clark, E. Wu, "Hydrogen Absorption by M₅X₃ Phase Zr-Al Compounds", *J. Less Common Met.*, **142**, 145-154 (1988)
- (17) S. J. Kim et al., "On the Stabilization of Zr₅Al₃ in the Mn₅Si₃-Type Structure by Interstitial Oxygen" *J. Less Common Met.*, **137**, 55-59 (1988)
- (18) T. Larsson, Y. Andersson, S. Rundqvist, R. Tellgren, N.J. Clark, E. Wu, "The Crystal Structure of Pure and Deuterated Zr₅Al₃O_{0.5}D_x (x=0, x=2.7)", *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **179**, 217-224 (1993)
- (19) A. Denquin et al., "Atom Probe Investigation of the Partitioning of Interstitial Elements in Two Phase $\gamma + \alpha_2$ TiAl-Based Alloys", *Scripta Met. et Mater.*, **28**, 1131-1136 (1993)
- (20) A. Menand, A. Huguet, A. Nérac-Partaix, "Interstitial Solubility in γ and α_2 Phases of TiAl-Based Alloys", *Acta Mater.*, **44**, 4729-4737, (1996)
- (21) R. Uemori, T. Hanamura, H. Morikawa, "Oxygen Scavenging Effect of the α_2 Phase in the TiAl Intermetallic Compound", *Scripta Met. et Mater.*, **26**, 969-974 (1992)
- (22) X. L. Li, R. Hillel, F. Teyssandier, S. K. Choi, F.J.J. van Loo, "Reactions and Phase Relations in the Ti-Al-O System", *Acta Metall. Mater.* **40**, 3149-3157 (1992)
- (23) V. Shemet, H. Hoven, W. J. Quadackers, "Oxygen Uptake and Depletion Layer Formation During Oxidation of γ -TiAl Based Alloys", *Intermetallics*, **5**, 311-320 (1997)
- (24) S.G. Kumar, R.G. Reddy, "Effect of Processing on Oxygen Content and Phase Relations in Lightweight Titanium Aluminides", *Synthesis/Processing of Lightweight Metallic Materials*, Las Vegas 1995, Froes, Suryanarayana, Ward-Close eds., The Minerals, Metals & Materials Society, 1995.
- (25) N.J. Clark, E. Wu, "Absorption in the Zr-Al System", *J. Less Common Met.*, **163**, 227-243 (1990)
- (26) N.J. Clark, E. Wu, "P-Element-Hydrogen Short-Range Neighbouring Effects for the Zr-Al-H System Based on a Modified Jacob's Model", *J. Less Common Met.*, **166**, 7-19 (1990)
- (27) I. Jacob, J.M. Bloch, D. Shaltiel, D. Davidov, "On the Occupation of Interstitial Sites by Hydrogen Atoms in Intermetallic Hydrides: a Quantitative Model", *Solid State Com.*, **35**, 155-158 (1980)
- (28) A.R. Miedema, "The Electronegativity Parameter for Transition Metals: Heat of Formation and Charge Transfer in Alloys", *J. Less Common Met.*, **32**, 117-136 (1973)
- (29) D.G. Westlake, "Site Occupancies and Stoichiometries in Hydrides of Intermetallic Compounds: Geometric Considerations" *J. Less Common Met.*, **90**, 251-273 (1983)
- (30) A Dubertret, "Contribution à l'étude des Solutions Solides Titane alpha-Oxygène et Zirconium alpha-Oxygène.II", *Métaux, Corrosion, Industrie*, **546**, 69-83 (1971)
- (31) R.R. de Avillez, C.J. Altstetter, "Modeling Oxygen Activities in Ternary Solid Solutions: Niobium-Vanadium-Oxygen System", *Acta Metall.*, **30**, 1613-1617 (1982)

- (32) R. V. Nandedkar, P. Delavignette, "On the Formation of a New Superstructure in the Zirconium-Aluminium System", *Phys. Stat. Sol. (A)* **73**, K157-K160 (1982)
- (33) A.K. Sinha, "Topologically Close-Packed Structures of Transition Metal Alloys", *Progress in Materials Science*, **15**, 2, 110 (1972)
- (34) C.G. Wilson, D. Sams, "The Crystal Structure of Zr_2Al ", *Acta Cryst.*, **14**, 71-72

Capítulo V: Caracterización de la zona precipitada y zona de solución sólida

V.1 Introducción

En la totalidad de las muestras del sistema $\text{Zr} - \text{Al}_2\text{O}_3$ consideradas en este trabajo pudo observarse, mediante adecuados procedimientos de ataque metalográfico, una zona que se ha denominado “precipitada”. Esta zona, que se presenta a continuación de la banda de compuestos intermetálicos o bien separada de la misma por una zona de solución sólida (Figuras III.1, III.2, III.3 y III.4, páginas 34 y 35), había sido igualmente identificada en las experiencias llevadas a cabo durante la realización de la tesis de maestría⁽¹⁾. En dicha ocasión se concluyó que la misma correspondía a una estructura bifásica con presencia de ambos aleantes (Al y O). Asimismo, se postuló que el tamaño y la morfología de la fase precipitada dependían de las condiciones del tratamiento térmico, particularmente de la temperatura del mismo.

En el transcurso del presente trabajo fue posible mejorar las mediciones de composición en la zona precipitada, especialmente en lo que se refiere al O, y profundizar las observaciones relativas al mecanismo de precipitación. Asimismo, las experiencias realizadas en el sistema $\text{Zr (Nb)} - \text{Al}_2\text{O}_3$ permitieron estudiar la influencia del Nb en los fenómenos anotados, que se describe en el Capítulo VI.

V.2 Descripción de la morfología para distintos tratamientos térmicos

La siguiente serie de figuras muestra aspectos de la zona precipitada para diferentes condiciones de tratamiento térmico:



Figura V.1: Zr-Al₂O₃, 1200 °C, 4 horas, argón. Se observa la zona precipitada (arriba) y granos desarrollados α -Zr(O). Nótese el cambio en la orientación de la microestructura en la zona precipitada coincidente con el borde de grano α . También se aprecia una zona minoritaria de aspecto β -transformada en el centro de la probeta. Micrografía óptica con luz polarizada. Aumento: ≈ 200 X

La Figura V.1 da cuenta de la microestructura global del metal reaccionado con Al₂O₃ a 1200 °C durante 4 horas. En el borde superior se observa la zona denominada “precipitada” en este trabajo (la banda intermetálica no llega a distinguirse) y a continuación una zona lisa, con granos considerablemente crecidos de típica apariencia α -Zr. La orientación de la microestructura en la zona precipitada *inmediatamente contigua* a la interfase con la zona α -Zr cambia al atravesar un borde de grano de esta última fase. Ello sugiere la existencia de una relación de orientación entre dicha fase α -Zr y la estructura que dio origen a la zona precipitada. Sucesivos detalles de esta configuración se presentan en las Figuras V.2 y V.3.

Se advierte una morfología notoriamente similar a la producida por el crecimiento orientado de colonias laminares. Asimismo, las colonias no llegan a superponerse, sino que quedan separadas por “canales” sin precipitación:

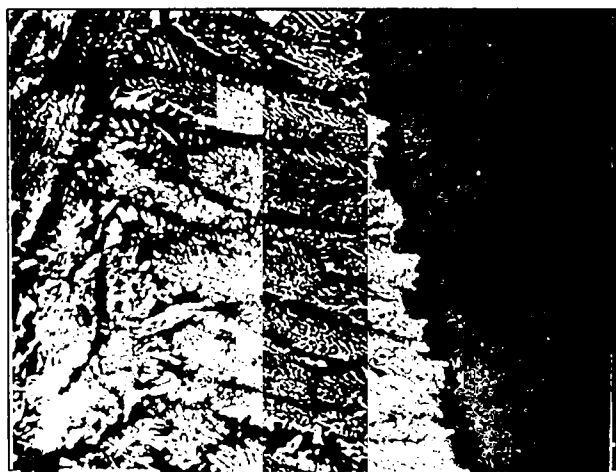


Figura V.2: Zr-Al₂O₃, 1200 °C, 4 horas
Microestructura de la zona precipitada inmediatamente vecina a la zona α -Zr (esta última se aprecia a la derecha). Aumento: ~ 1600 X. Guión: 10 μ m. M.E.B.



Figura V.3: Aspecto de la zona precipitada en la muestra tratada a 1200 °C, 4 horas. Detalle de la Figura V.2. Aumento: ~ 6400 X. Guión: 1µm. M.E.B.

Por otra parte, dentro de la zona precipitada y en la región próxima a la denominada zona intermetálica se advierte la misma morfología pero sin una orientación general definida (Figura III.1, página 39). Un detalle ampliado de la misma se muestra en la Figura V.4:

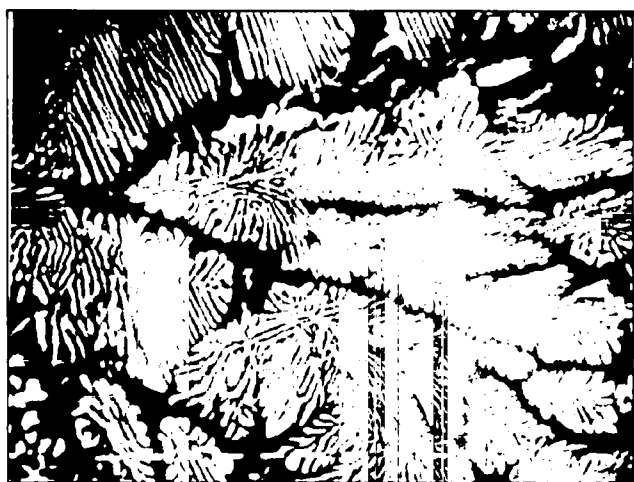


Figura V.4: Zr-Al₂O₃, 1200 °C, 4 horas
Microestructura de la zona precipitada inmediatamente vecina a la llamada zona intermetálica. Aumento: ~ 3200 X. Guión: 1µm. M.E.B.

Tal como se describió en el Capítulo III, en las muestras tratadas a 1050 °C durante 64 y 428 horas respectivamente, se observó una diferencia importante con respecto al desarrollo de capas mostrado en la Figura III.1: la zona precipitada aparece, en algunos sectores de la muestra, separada de la banda intermetálica por una zona lisa, de apariencia metalográfica α -Zr, que incluye precipitados de gran tamaño de la fase Zr₂Al. Las Figuras III.3 y III.4 dan cuenta de estas características. Por su parte, las Figuras V.5 y V.6 muestran detalles de la zona precipitada para la muestra tratada a 1050 °C, 64 horas:



Figura V.5: Aspecto de la zona precipitada en la muestra tratada a 1050 °C, 64 horas. C: Zona de aspecto celular. Aumento: ~ 1600 X. Guión: 1 μ m. M.E.B.



Figura V.6: Aspecto de la zona precipitada en la muestra tratada a 1050 °C, 428 horas. Aumento: ~ 800 X. Guión: 10 μ m. M.E.B.

En la Figura V.2 se observa una clara orientación para la estructura precipitada en la zona vecina a la región α -Zr (región lisa ubicada a la derecha en la figura). En la Figura V.6 también se observa orientación de la microestructura en determinadas direcciones.

Como se señaló más arriba (y se advierte en las figuras anteriores), el *tamaño* de los precipitados resultó no uniforme, detectándose claramente precipitados grandes cuyo origen podría corresponder bien a la coalescencia o crecimiento de precipitados pequeños, bien a la precipitación de una fase por un mecanismo diferente. Este punto queda nuevamente ilustrado en la Figura V.7, que presenta un detalle de la Figura V.5:

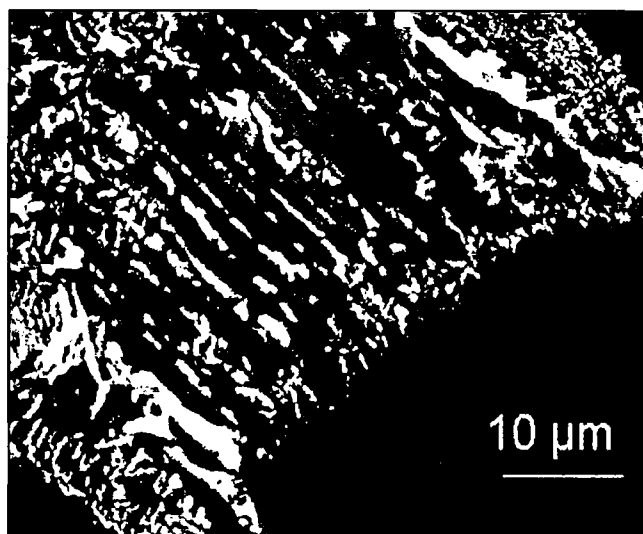


Figura V.7: Aspecto de la zona precipitada en la muestra tratada a 1050°C, 64 horas (detalle). Se aprecian diferentes tamaños de precipitados. Aumento: ~1600X. M.E.B

El examen detallado de las morfologías encontradas plantea el problema de la identificación del (los) mecanismo(s) operante(s) en la formación de esta zona. En principio, las estructuras reveladas sugieren ser el resultado de una secuencia compleja de reacciones, que podrían incluir precipitación de tipo *celular o discontinua* (que será presentada en la sección V.6), crecimiento de fase α en una matriz β a alta temperatura y transformación $\beta \rightarrow \alpha$ durante el enfriamiento.

La etapa siguiente en el análisis de esta microestructura consistió en el estudio de la composición en la zona precipitada.

V.3 Mediciones con microsonda electrónica dentro y en las proximidades de la zona precipitada

La medición de la composición con microsonda electrónica en la zona precipitada presenta una dificultad intrínseca, esto es, el tamaño de las fases involucradas. En efecto, las láminas correspondientes a “matriz” y “precipitado” no superan el μm en espesor, por lo que las medidas obtenidas representan en realidad un promedio pesado de la composición de ambas fases, tomado en el volumen de interacción del haz electrónico con la muestra (del orden del μm^3).

Con el objeto de intentar obtener una idea *cualitativa* de la composición en esta zona se empleó la técnica de barridos puntuales, considerando un punto cada 2 μm (o “pasos” mayores en algunos casos) en forma paralela y perpendicular a la interfase.

En lo que sigue se presentan dichos barridos ordenados en dos formas: “geográfica” (es decir, gráficos composición versus distancia) y por contenido (es decir, composiciones ordenadas siguiendo el orden decreciente de un elemento particular). Este último tipo de ordenamiento tiene por objeto mostrar tendencias en el comportamiento del O y el Al.

Para una mayor claridad en la exposición, se agrupan los resultados por tratamiento térmico.

V.3.1. Muestra tratada a 1050 °C, 64 horas

En primer lugar se presenta un perfil de concentración de la zona de reacción completa (confrontar con Figura III.3, Capítulo III, página 35):

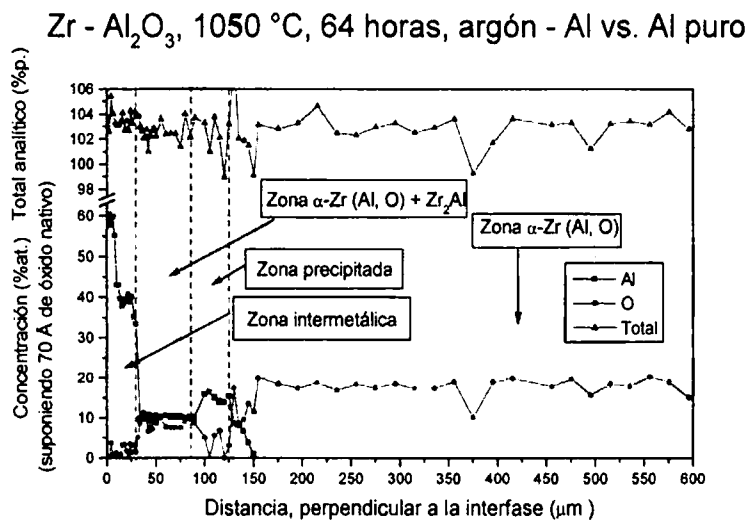


Figura V.8.a: Perfil completo de concentraciones de Al y O en la zona afectada por la difusión reactiva. Aluminio calibrado vs. un standard de Al puro.

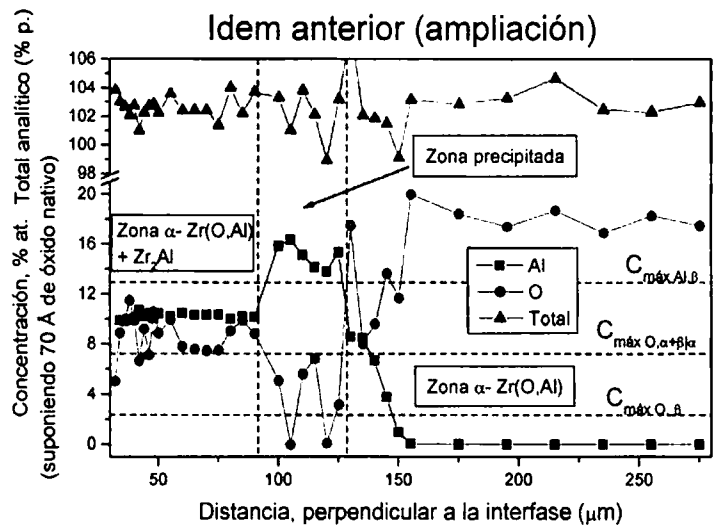


Figura V.8.b: Ampliación de la Figura V.8.a. Se observan claramente los saltos de concentración correspondientes a las distintas zonas involucradas. $C_{máx\ O,\ \beta}$ y $C_{máx\ O,\ \alpha+\beta}$: concentraciones máximas de O en los campos β y $\alpha+\beta$ a 1050 °C en el diagrama binario Zr-O, respectivamente. Idem $C_{máx\ Al,\ \beta}$

En la zona lisa comprendida entre la banda intermetálica y la zona precipitada (ver Figura III.3, Capítulo III; zona α -Zr(Al, O) a la izquierda en el gráfico anterior) se obtuvo el siguiente perfil (en este caso, en forma *paralela* a la interfase):

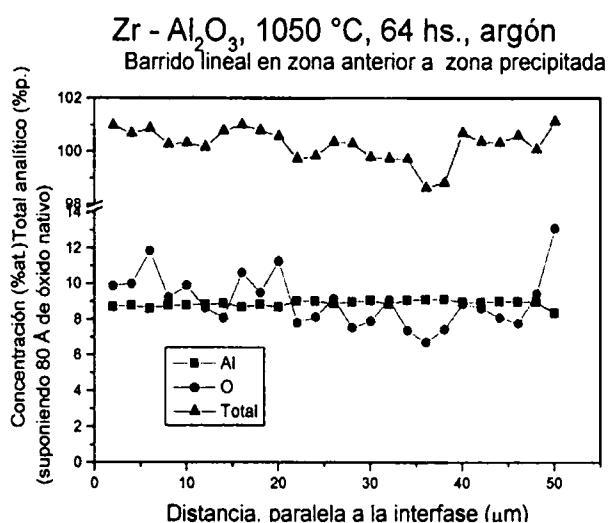


Figura V.9.a: Perfil de concentración en zona anterior a precipitada, Zr-Al₂O₃, 1050 °C, 64 horas

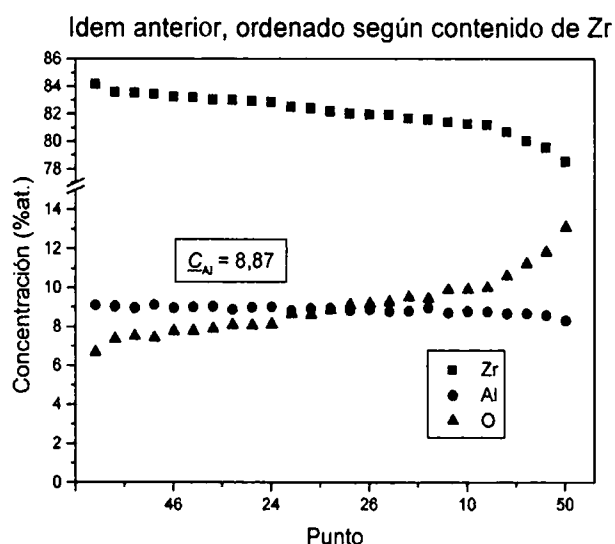


Figura V.9.b: Concentraciones ordenadas en zona anterior a precipitada, Zr-Al₂O₃, 1050 °C, 64 horas (Figura III.3, zona *lisa* ubicada entre la banda intermetálica y la zona precipitada)

Los gráficos muestran una concentración de Al aproximadamente constante para una línea paralela a la interfase y revelan además una variación considerable en el contenido de O.

En la zona precipitada el barrido efectuado arrojó los resultados que se muestran a continuación; los mismos también han sido ordenados en dos formas para poner de manifiesto las tendencias encontradas:

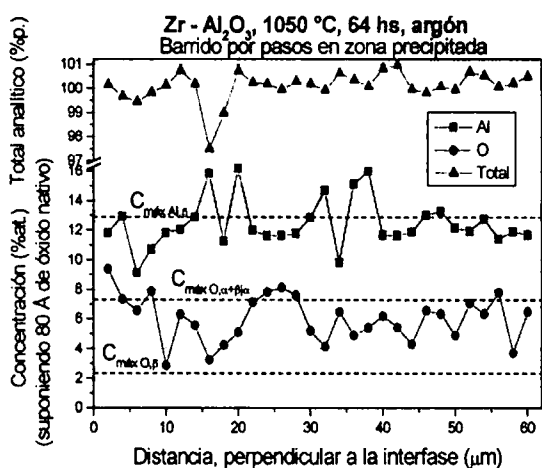


Figura V.10.a: Perfil de concentración en zona precipitada, Zr-Al₂O₃, 1050 °C, 64 horas

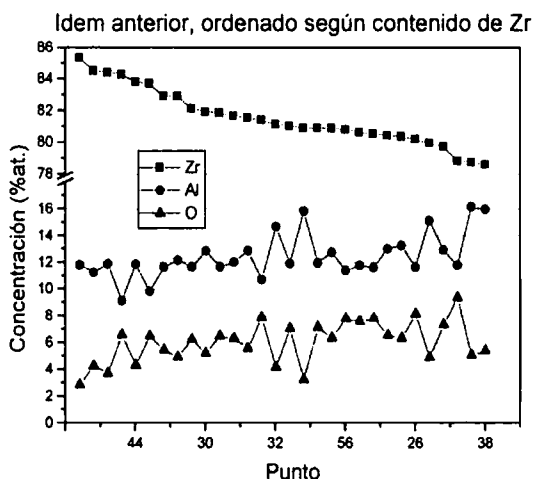


Figura V.10.b: Datos ordenados por contenido de Zr

Ordenado por contenido de Al en el intervalo ~81- 82% at. Zr

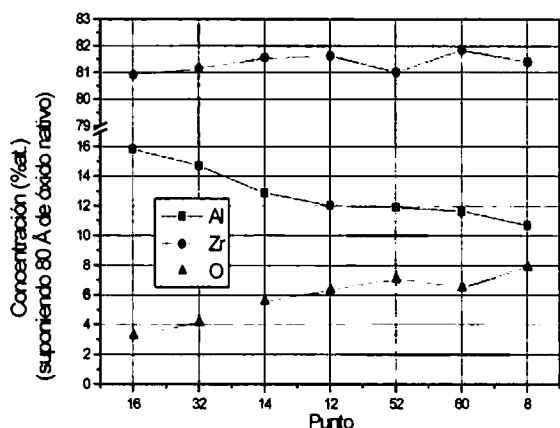


Figura V.10.c: Datos ordenados por contenido de Al

Ordenado por contenido de Al en el intervalo ~80-81 %at. Zr

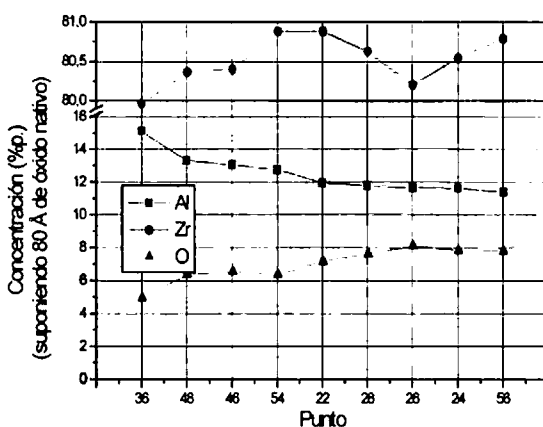


Figura V.10.d: Datos ordenados por contenido de Al

La Figura V.10.b sugiere que los puntos de mayor concentración de Al se corresponden con los de menor concentración de O. Esta relación entre concentraciones de Al y O se manifiesta claramente si se consideran rangos pequeños de concentración de Zr. Las Figuras V.10.c y d. exhiben esas tendencias. Se advierte el aumento de contenido de O con la disminución del de Al para cada rango de concentración de Zr fijado. En la Figura V.10.a $C_{\text{máx O}, \beta}$ y $C_{\text{máx O}, \alpha+\beta/\alpha}$ son las concentraciones máximas de O en los campos β y α+β del diagrama binario Zr-O a 1050 °C, respectivamente. Idéntico significado tiene $C_{\text{máx Al}, \beta}$ con respecto al diagrama binario Zr-Al.

V.3.2: Muestra tratada a 1050 °C, 428 horas

El perfil completo de concentraciones –que guarda una estrecha analogía con el exhibido en las Figuras V.8 a y b- se muestra en la Figura V.11, cuyo correlato metalográfico se puede ver en la Figura III.4 (Capítulo III, página 34). En la zona α -Zr (O, Al) ubicada a la derecha del gráfico se aprecia el desarrollo por difusión del perfil de concentración de Al que se advierte incipientemente en la zona equivalente de la Figura V.8.b:

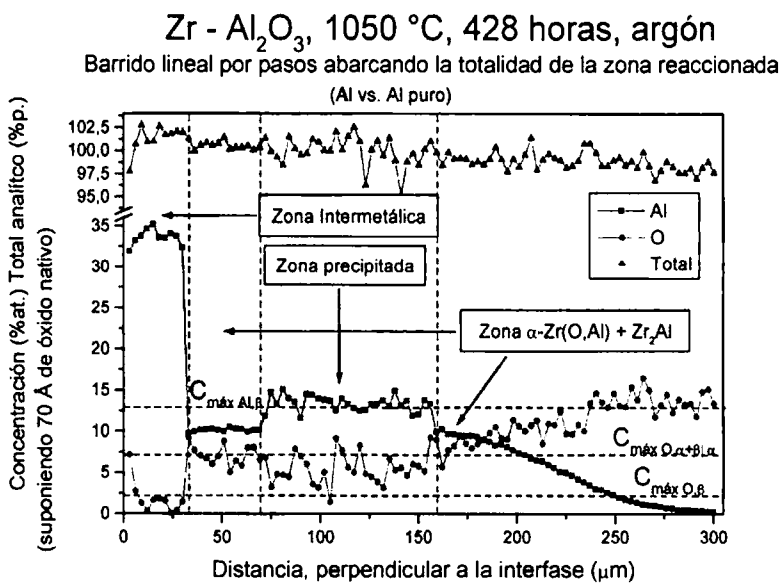


Figura V.11: Perfil completo de concentraciones de Al y O en la zona afectada por la difusión reactiva. Aluminio calibrado vs. un standard de Al puro.

Por su parte, los perfiles en las zonas anterior a precipitada (α -Zr(O, Al) ubicada a la izquierda en el gráfico anterior) y precipitada presentan características muy similares a las mostradas en las Figuras V.9 y V.10, exceptuando una concentración promedio de Al ligeramente superior en la zona anterior a precipitada para la muestra tratada 428 horas (10,4 % at. contra 8,9 % at., ver Figura V.9.b).

Es interesante destacar la uniformidad de la concentración de Al en la zona denominada α -Zr (Al, O) + Zr₂Al en la Figura V.11, ubicada entre la banda intermetálica y la zona precipitada. Dicha uniformidad es resultado del carácter *bifásico* de esta zona, dado que incluye grandes precipitados de la fase Zr₂Al (Figura V.6).

$C_{\text{máx O, } \beta}$ y $C_{\text{máx O, } \alpha+\beta/\alpha}$ indican las concentraciones máximas de O en los campos β y $\alpha+\beta$ del diagrama *binario* Zr-O a 1050 °C, respectivamente. Análogo significado tiene $C_{\text{máx Al, } \beta}$.

V.3.3.Muestra tratada a 1030 °C, 42 horas

El barrido en la zona precipitada sobre esta muestra presenta la misma tendencia -con respecto a la muestra anterior- cuando se ordenan las concentraciones por contenido de Zr. Para rangos pequeños de concentración de este elemento se repite el esquema de aumento en el contenido de Al con la disminución del tenor de O

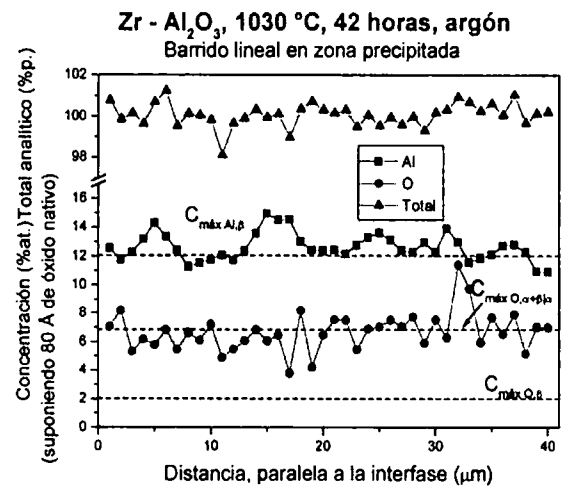


Figura V.12.a: Perfiles de concentración de Al y O en zona precipitada (1 punto cada 1 μm)

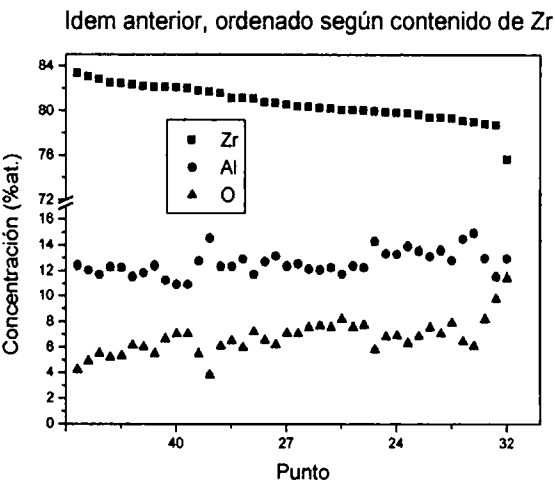


Figura V.12.b: Idem Figura V.12.a, ordenados por contenido de Zr

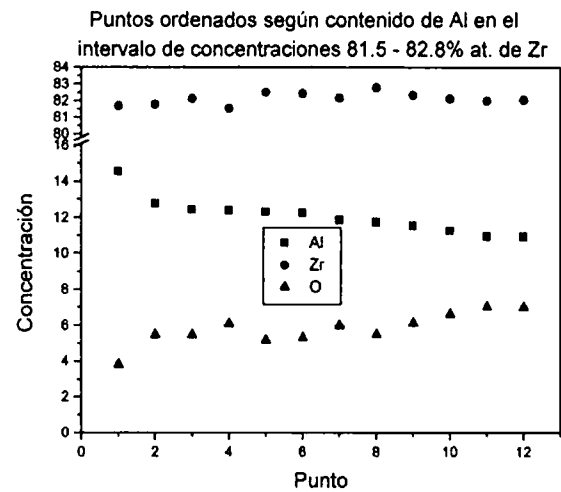


Figura V.12.c: ordenado según contenido de Al en rango pequeño de Zr

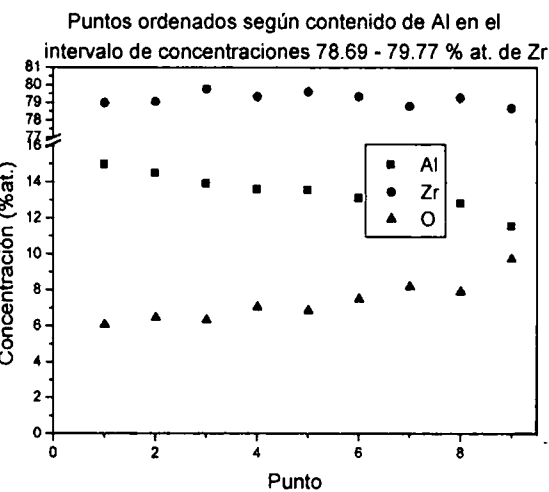


Figura V.12.d: ordenado según contenido de Al en rango pequeño de Zr

V.3.4. Muestra tratada a 1200 °C, 4 horas

Las Figuras V.13a, b y c muestran los resultados arrojados por dos barridos dentro de la zona precipitada, en forma paralela y perpendicular a la interfase (confrontar con Figura III.1, Capítulo III). En esta experiencia, la zona precipitada ocupó una banda situada a continuación de la banda intermetálica.

En el caso del barrido paralelo se encontró que el ordenamiento por contenido *de Al* revela una tendencia clara *en el rango completo de concentraciones involucradas*. El comportamiento observado sugiere una partición de ambos solutos –Al y O- en dos fases: una rica en Al -posiblemente con algún tenor de O - y otra enriquecida en O con mucho menos Al (Figura V.13.b). Cabe destacar que el mismo ordenamiento (por contenido de Al en el rango completo de concentraciones de Zr) no produce un resultado igualmente claro en los barridos discutidos anteriormente.

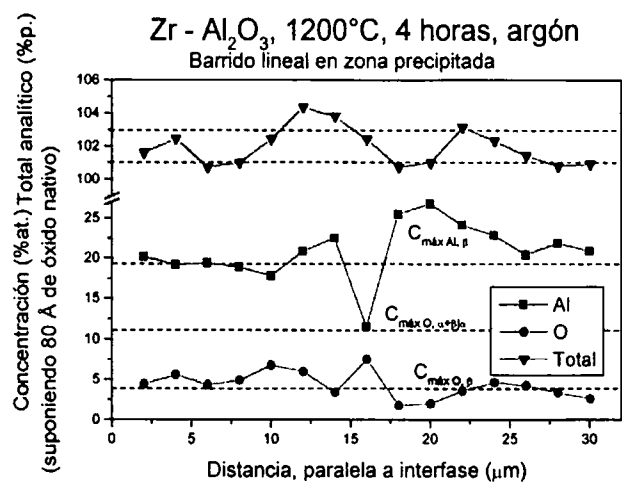


Figura V.13.a: Barrido lineal paralelo a la interfase, distribución “geográfica”

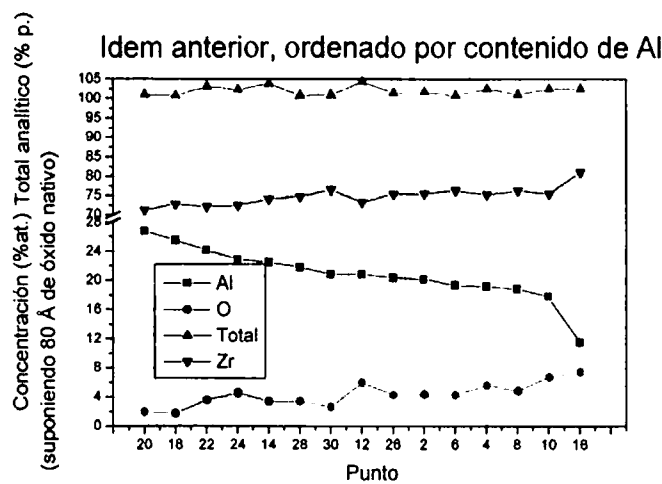


Figura V.13.b: Mismo que la Figura V.13.a, distribución ordenada por contenido de Al

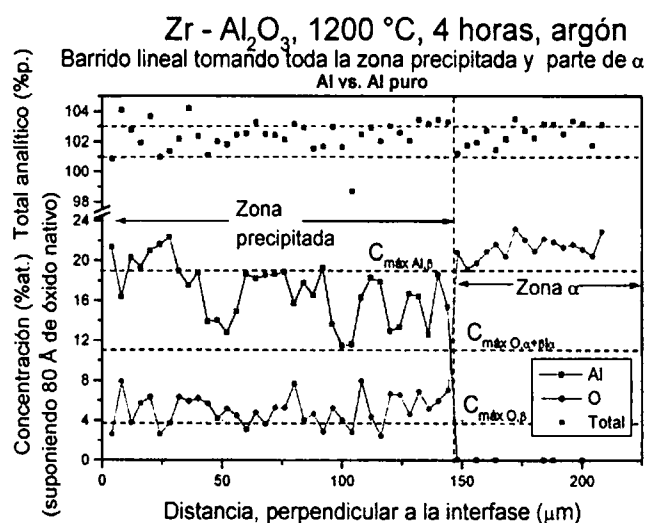


Figura V.13.c: Barrido lineal perpendicular a la interfase, tomando la totalidad de la zona precipitada y parte de la zona α . $C_{\text{máx O}, \alpha+\beta/\alpha}$, $C_{\text{máx O}, \beta}$ y $C_{\text{máx Al}, \beta}$: idem figura V.11, pero a 1200 °C

En la Figura V.13.c (que muestra el perfil de concentración correspondiente a la *totalidad* de la zona precipitada) debe notarse la fuerte variación de la curva concentración de Al vs. distancia en la zona precipitada y el abrupto salto en la concentración de ese elemento al ingresar en la zona α . Dicho salto se corresponde con la microestructura observada (ver Figuras V.1 y III.1). Estas características se repiten en el siguiente ejemplo.

V.3.5. Muestra tratada a 1300 °C, 2.5 horas

Se presenta en este caso un perfil tomado en forma perpendicular a la interfase, y las curvas por contenido de Al en rangos pequeños de concentración de Zr, que se obtienen a partir del mismo. También aquí la zona precipitada constituye la banda siguiente a la intermetálica.

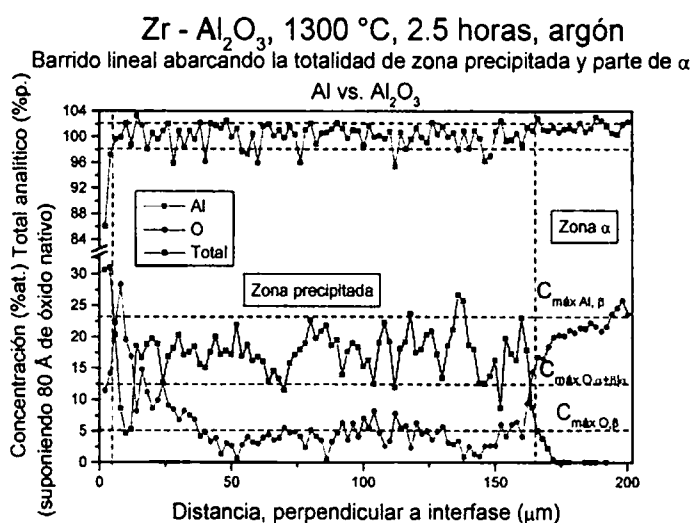


Figura V.14 Barrido lineal perpendicular a la interfase, tomando la totalidad de la zona precipitada y parte de la zona α (confrontar con Figura IV.8, Capítulo IV, página 60).

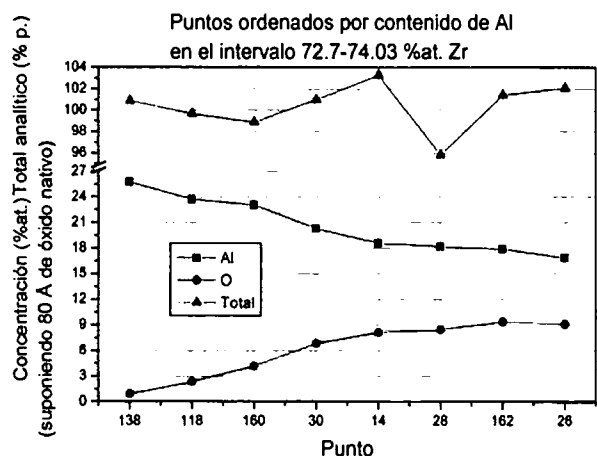


Figura V.15.a: Perfil ordenado según concentración de Al en rango pequeño de concentración de Zr

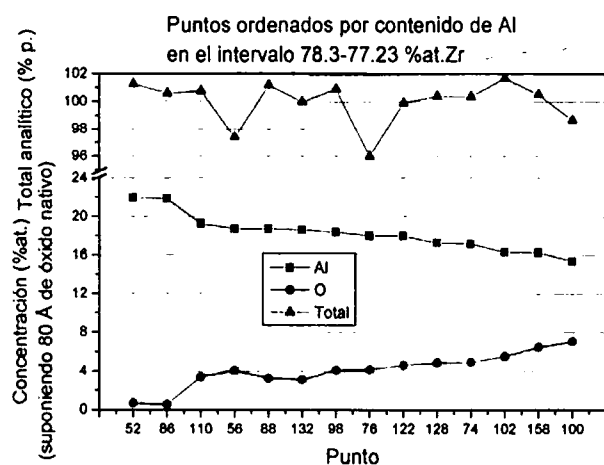


Figura V.15.b: Perfil ordenado según concentración de Al en rango pequeño de concentración de Zr

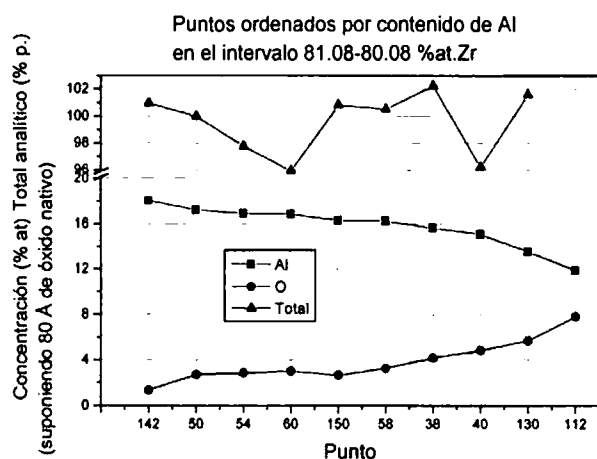


Figura V.15.c: Perfil ordenado según concentración de Al en rango pequeño de concentración de Zr

La comparación de las Figuras V.10.c y d, V.12.c y d, V.13.b y V.15 a, b y c indica claramente que la concentración máxima de Al **que se mide** en las experiencias de “alta” temperatura (1200 y 1300 °C) es mayor que la registrada en las experiencias a 1050 °C.

V.3.6 Composiciones promedio

En cuanto a las composiciones *promedio* de la zona precipitada, se realizaron mediciones en ventanas de 10 x 10 µm sobre tres muestras, con los siguientes resultados (en todos los casos se consideró una película de 70 Å de óxido nativo para el cálculo de la concentración de O):

Muestra	Medición	Zr (%at.)	Al (%at.)	O (%at.)	Total (%p.)
1300 °C, 2.5 hs (próximo a b.i)*	1	79.3	19.7	0.9	96.4
	2	76.8	18.7	4.5	95.6
	3	80.5	18.6	0.9	95.2
	4	79.5	20	0.6	95.3
	5	80.8	16.9	2.3	94.7
1300 °C, 2.5hs. (próximo a α-Zr)	6	79.5	18.6	1.9	96.5
	7	79.8	18.2	2	95.2
	8	79.2	18.5	2.3	96.1
	9	78.3	20	1.7	95.7
1200 °C, 4 hs.	1	76.2	23.3	0.6	96.9
	2	75.6	19.4	5	97.2
	3	76.6	19.3	4.1	96.5
	4	75	21.3	3.7	98
	5	77.4	18.9	3.7	98.8
	6	79.4	18.8	1.8	95.9
1050 °C, 64 hs	1	82.6	13.1	4.4	94.8
	2	80.1	12.3	7.6	99.6
	3	81.8	13	5.2	98
	4	82.3	13.2	4.5	95.9
	5	85.4	9.5	5.2	96.4
	6	80.9	12.4	6.7	99.5

Analisis

Tabla V.1: Composiciones promedio obtenidas en ventanas de 10 x 10 µm en la zona precipitada
*b.i: banda intermetálica.

La comparación de los resultados obtenidos revela nuevamente una variación considerable en los contenidos promedio de Al y O entre la situación de “alta” (1200 °C y 1300 °C) y “baja” (1050 °C) temperatura. Un cálculo del error relativo porcentual que se comete en las determinaciones de composición se expone en el Apéndice II.

V.3.7 Discusión de las medidas de composición

En relación con los resultados presentados en las dos secciones anteriores, resulta pertinente señalar los siguientes puntos:

- A. Como se expuso con anterioridad, las concentraciones puntuales de Zr, Al y O en esta zona representan en realidad composiciones promedio sobre dos fases, cada una de las cuales aporta distinto peso en cada punto. Las composiciones tomadas en ventanas revisten el mismo carácter pero en regiones mucho más extensas.
- B. En la Tabla V.2 se ha resumido la información expuesta en el parágrafo V.3 de manera tal de poder formular hipótesis sobre la estructura a alta temperatura de la zona precipitada. Para ello se comparan los valores de concentración de Al y O obtenidos en las medidas puntuales y ventanas con los límites de solubilidad –a las temperaturas ensayadas- para el Al y el O en los distintos campos de los diagramas binarios Zr-Al y Zr-O.

Tratamiento térmico y tipo de medición		Concentraciones de Al medidas, con respecto al límite de solubilidad binaria en fase β	Concentraciones de O medidas, con respecto al límite de solubilidad binaria en fase β
1300 °C	Ventana	Menores	Menores
	Puntual	Menores	Mayoritariamente menores
1200 °C	Ventana	Mayoritariamente, menores o iguales	Mayoritariamente menores
	Puntual	Mayoritariamente menores	Mayores
1050 °C	Ventana	Fluctuando alrededor	Mayores
	Puntual	Fluctuando alrededor	Mayores

Tabla V.2: Comparación de las concentraciones medidas con los límites de solubilidad en los diagramas de equilibrio binarios Zr-Al y Zr-O

Aunque no pueden extrapolarse linealmente los resultados de sistemas binarios al caso ternario, estas observaciones sugieren que la estructura de la zona precipitada, a alta temperatura, es β a 1300 °C, mayoritariamente β (con pequeñas cantidades de fase α) a 1200 °C y $\alpha + \beta$ a 1050 °C.

Los barridos puntuales ordenados (Figuras V.10 c y d, V.12 c y d, V.13b y V.15 a, b y c), sumados a la información suministrada por la metalografía (esto es, *se trata de una zona bifásica*) sugieren **la partición de los aleantes entre dos fases: una rica en Al y pobre en O, y otra rica en O, en la zona precipitada**. Este resultado se infiere si se admite además una relación monótona creciente entre la concentración medida, de Al por ejemplo, y la fracción de la fase rica en Al dentro del volumen de interacción del haz electrónico.

- C. Con respecto a las solubilidades ternarias, cabe interrogarse acerca de la modificación de los límites de solubilidad sólida en los sistemas binarios por la incorporación de un tercer elemento al sistema. La información experimental disponible para el sistema binario Zr-

Al⁽²⁾ indica que el desplazamiento de las curvas de solubilidad se produce hacia valores *menores* de solubilidad en fase α y valores *mayores* de solubilidad en fase β para adiciones de O en el rango de impureza. Dado que la fase β de alta temperatura sufre una compleja transformación a una estructura bifásica durante el enfriamiento en nuestro caso, resulta dificultoso corroborar el corrimiento de la curva solvus en dicha región. Aun a pesar de este posible corrimiento, las concentraciones promedio obtenidas permiten suponer que la fase β precursora de la zona precipitada se encuentra cerca de la saturación en Al a alta temperatura; además podría existir una pequeña fracción precipitada de las fases Zr_2Al o Zr_5Al_3 .

- D. Por otra parte, los valores máximos de concentración de Al medidos en la zona α -Zr (O, Al) (que se analiza en el próximo párrafo), del orden del 9-10 % at. Al, son superiores a la solubilidad máxima en fase α establecida por Peruzzi⁽²⁾, pero similares al valor propuesto por McPherson y Hansen⁽³⁾ para dicho límite. Dado que los contenidos de O en la referencia ⁽³⁾ fueron superiores a los de la referencia ⁽²⁾, existe acuerdo entre los resultados obtenidos en estos antecedentes y el presente trabajo.
- E. Los perfiles de concentración de O y Al mostrados en las Figuras V.8.b, V.9 a y b y V.11, conjuntamente con las Figuras III.3 y III.4 indican claramente la existencia de una solución sólida ternaria α -Zr (O, Al) a 1050 °C, aunque no pueden dar evidencias conclusivas sobre su composición de equilibrio. Esta zona de solubilidad ternaria sufre una transición continua hacia una zona binaria α -Zr (O), que se analizará en la sección V.8. Asimismo, la parte final de las curvas de penetración de Al y O (zona derecha de la Figura V.11) sugiere que ***la incorporación de Al disminuye la solubilidad del O en α -Zr.*** A este respecto, pueden citarse los siguientes trabajos dentro de la literatura previa, en los que se ha encontrado un resultado análogo para sistemas similares:
- Schuster, Bauer y Debuigne⁽⁴⁾ informaron, con relación al sistema Zr-Al-N, que aleaciones de composición Zr (8 % at. Al) toman hasta 48 % at. N durante el siguiente programa térmico: recocido por 2 horas a 900 °C (temperatura a la cual se espera la fase α -Zr (Al)), calentamiento lento hasta 1200 °C y recocido a esa temperatura por 10 minutos. Por otra parte, si la aleación es llevada rápidamente a 1200 °C, sólo toma 1 a 2 % at. N. *Los cortes isotérmicos propuestos por ellos a 1000 y 1300 °C indican un descenso de la solubilidad máxima de N en α -Zr para incrementos del tenor de Al de hasta ~ 8 % at.*
 - El corte isotérmico a 1100 °C del diagrama de equilibrio ternario Ti-Al-O ha sido propuesto por Li y col.⁽⁵⁾ en forma experimental y por Lee y Saunders⁽⁶⁾ en base al cálculo termodinámico. En dicho corte, la solubilidad máxima del O en α -Ti disminuye con el aumento de la concentración de Al, en forma suave hasta contenidos de ~10 % at. Al y mucho más pronunciadamente para contenidos mayores.
 - Tsuji y col.⁽⁷⁾, para experimentos realizados entre 152 y 632 °C, han propuesto que la

sustitución de átomos de Zr por átomos de Sn en soluciones sólidas de tipo $(Zr_{1-y}Sn_y)O_x$ “bloquea” la ocupación de sitios por parte de los átomos de O, aun en el caso de estructuras desordenadas. Este bloqueo se origina en la disminución de los parámetros de red a y c de la estructura del Zr, en virtud del menor radio iónico del Sn. Un mecanismo similar podría proponerse en el caso de la solución sólida $(Zr_{1-y}Al_y)O_x$.

V.4 Interpretaciones previas de la morfología encontrada en la zona precipitada

McPherson y Hansen, en su investigación sobre el sistema binario Zr-Al⁽³⁾, informan haber observado lo que llaman estructuras “típicamente perlíticas” por enfriamiento lento de aleaciones con contenidos del 10 al 12 % at. Al, pero advierten que *el aspecto llamativamente eutectoideo no debe llevar a concluir que efectivamente existe un eutectoide en el sistema binario* (y los sucesivos trabajos sobre el sistema confirmaron que no lo hay en esa composición). Asimismo, señalan que esta estructura estaba ausente en especímenes templados desde temperaturas situadas ligeramente por sobre o debajo de la temperatura de transición $\alpha \rightarrow \beta$. La precipitación encontrada por estos autores (supuesta por ellos Zr_3Al) a menudo comenzaba en el borde de grano.

Por su parte, Hofmann, Markiewicz y Spino⁽⁸⁾ asignan esta morfología (con composiciones entre 25 y 35 % at. Al) al eutéctico existente a 1350 °C, 31 % at. Al, reservando la denominación “estructura Widmanstätten” para la zona más alejada de la interfase. Sin embargo, ellos mismos señalan la dificultad de la interpretación “eutéctica”, pues encuentran indicios de este comportamiento a temperaturas tan bajas como 1200 °C.

Gukelberger y Steeb⁽⁹⁾ llaman “ β -Zr(Al)” a esta zona y, sobre la base de análisis con microsonda electrónica y difracción de rayos X, postulan que se trata de una zona bifásica compuesta por α -Zr(Al) y Zr_3Al , precipitado en forma peritectoidea por enfriamiento desde la fase β .

Como se ha expuesto en las secciones anteriores, las mediciones con microsonda electrónica efectuadas en el curso de este trabajo evidenciaron algunas tendencias cualitativas de la composición en la zona precipitada; pero la correlación de dichas mediciones con las morfologías descritas –esto es, la determinación de la composición de cada una de las dos fases- resulta dificultosa.

Para tratar de aclarar el punto, se decidió utilizar la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión sobre una aleación Zr (~10 % at. Al) fundida a tal efecto. Esta aleación fue sometida a un tratamiento térmico a la temperatura de 1050 °C y un tiempo de 16 horas. Se introdujo una cantidad no determinada de O en la muestra fundida durante dicho tratamiento colocando la misma en una cápsula de vidrio de sílice que fue evacuada solamente con una bomba de vacío mecánica. Los resultados obtenidos se presentan en la sección V.6. Antes de exponerlos, se hace una breve introducción al fenómeno de precipitación celular o discontinua

en la próxima sección.

V.5 El fenómeno de precipitación celular o discontinua: fundamentos y antecedentes

La reacción conocida como *precipitación discontinua o celular* se esquematiza por la expresión $\alpha \rightarrow \alpha' + \beta$. En **sistemas binarios** –que han recibido atención mayoritaria en la literatura al respecto⁽¹⁰⁾– una fase inicial α , sobresaturada en soluto, da lugar a dos fases: α' , de la misma estructura que α pero empobrecida en el elemento aleante con respecto a esta, y β , un compuesto intermetálico rico en el elemento aleante. La microestructura resultante se asemeja fuertemente a la producida en una reacción eutectoide, con las fases “hijas” dispuestas alternadamente en colonias laminares. Estas colonias están separadas de la fase “madre” por un frente de reacción, cuyo avance determina el progreso de la reacción. Eventualmente, pueden encontrarse a lo largo del proceso de crecimiento, del mismo modo que las colonias eutectoides. Asimismo, la composición y orientación cristalina de α cambian bruscamente al atravesar dicho frente (de ahí el nombre discontinua).

El proceso de precipitación discontinua ocurre en varias reacciones de precipitación a baja temperatura y tiene lugar después de la nucleación en borde de grano de la fase β . El soluto necesario para el crecimiento de esta fase puede ser entonces suministrado por difusión en borde de grano a temperaturas en donde los procesos competitivos involucran difusión en volumen y son, por lo tanto, más lentos. Dicho suministro puede ocurrir desde regiones adyacentes al borde de grano -proceso llamado “mecanismo de placa colectora”- si este borde no se mueve. Sin embargo, *si el borde puede ser inducido a migrar hacia uno de los granos, puede coleccionar y transportar soluto desde el interior del grano sobresaturado a través del cual pasa, sin requerirse difusión en volumen*. Los precipitados inicialmente nucleados en el borde pueden entonces crecer mientras permanecen “adheridos” al mismo a medida que este se mueve, dando origen a la característica estructura laminar.

Existen varios puntos de interés en este tipo de transformación. Estos incluyen:

- el problema de cómo y porqué se inicia la reacción, esto es, porqué el borde comienza a moverse, y cómo es posible para diferentes partes del mismo borde migrar en diferentes direcciones
- el problema general de determinar qué reacción, la discontinua o la precipitación general por difusión en volumen, ocurrirá bajo dadas circunstancias

En cuanto al último punto mencionado, la predominancia de la reacción discontinua presumiblemente requeriría que ese proceso ocurra más rápidamente que reacciones alternativas como la precipitación en el interior del grano (usualmente de una fase metaestable

fácil de nuclear), o el crecimiento de una fase nucleada en el borde de grano *hacia* el seno del mismo, en tanto este borde permanece estacionario. Ambos procesos ocurren por mecanismos cuyas velocidades están determinadas por la difusión en volumen. Puede esperarse, en consecuencia, que el proceso discontinuo tenga lugar a partir del crecimiento de precipitados de borde de grano a medida que la temperatura cae, puesto que la ventaja relativa de la difusión en borde de grano sobre la difusión en volumen se incrementa a medida que la temperatura cae: la difusión en borde de grano tiene una energía de activación menor.

Sin embargo, en algunas aleaciones seleccionadas para ser endurecidas por precipitación, si la temperatura cae demasiado, la precipitación general en el seno del grano domina la mayoría de las reacciones. Para tales aleaciones, altas temperaturas de precipitación frecuentemente causan la precipitación discontinua de la fase estable en lugar de la precipitación general de las fases endurecedoras metaestables. Ello sugiere la existencia de una ventana estrecha de condiciones que permiten la ocurrencia de la reacción discontinua. En general, este tipo de precipitación no es deseable desde el punto de vista de las propiedades mecánicas buscadas en los tratamientos de endurecimiento.

Por otra parte, los estudios de Sulonen⁽¹¹⁾ y Chung⁽¹²⁾ muestran que, además de los requerimientos expuestos para el inicio de la precipitación discontinua, debería existir un efecto de tensión elástica debido al cambio en el contenido de soluto de la matriz α , que induce a su vez un cambio en el parámetro de red de dicha matriz. Según estos estudios, la tensión elástica desarrollada en los granos que están siendo consumidos actuaría como fuerza impulsora del proceso.

La Figura V.16 muestra el aspecto típico de una colonia celular aislada, junto con una placa Widmanstätten, en el caso de una aleación Cu 3.9 % at. Ti, advirtiéndose el crecimiento de la fase Cu_4Ti en forma de placas paralelas o bien de orientación suavemente variada (indicada por las puntas de flecha en la mencionada figura)⁽¹³⁾. Es de notar la llamativa similitud de este tipo de colonias con las producidas durante el crecimiento perlítico.

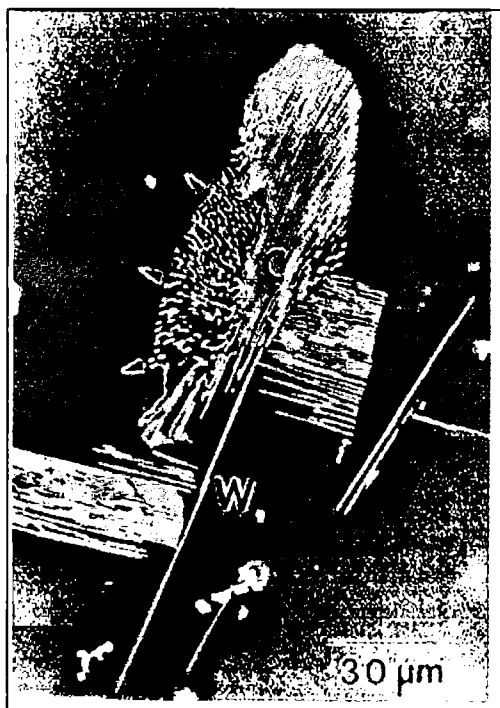


Figura V.16: Colonia celular aislada (C), junto con una aguja Widmanstätten (W), mostrando crecimiento paralelo y degenerado (puntas de flecha) en una aleación Cu 3.9 % at. Ti (extraído de la referencia (13))

Como se señaló, la nucleación y cinética de crecimiento de la precipitación discontinua han sido considerablemente estudiadas en sistemas binarios sustitucionales. Algunas de las características del crecimiento celular informadas en este tipo de sistema incluyen⁽¹⁴⁾:

- (a) la velocidad de migración de los bordes de colonias es constante
- (b) la composición de las colonias, promediada sobre el precipitado intermetálico y la matriz empobrecida, permanece igual a la composición inicial de la matriz
- (c) la composición de la matriz no transformada no cambia con el tiempo de reacción.

Estos resultados sugieren que no hay involucrada difusión de largo alcance.

En trabajos mas recientemente publicados se ha planteado la necesidad de determinar si estas características de crecimiento son aplicables a sistemas multicomponentes que contienen solutos sustitucionales e intersticiales. Un estudio sistemático de precipitación celular en uno de dichos sistemas, a saber, un acero inoxidable rico en nitrógeno y níquel, realizado por Kikuchi y colaboradores⁽¹⁵⁾, reveló un comportamiento diferente:

- (a) la velocidad de migración de los bordes de colonia decrecía con el tiempo de reacción, deteniéndose el crecimiento celular antes de completarse la transformación de la matriz en su totalidad
- (b) la concentración promedio de nitrógeno en las colonias era mayor que la de la matriz sobresaturada
- (c) la concentración de nitrógeno en la matriz no transformada decrecía con el tiempo de reacción

En base a estos hechos, los autores establecieron un patrón de difusión de largo alcance (esto es, en volumen) para el difundente rápido (nitrógeno) y difusión en borde de grano para el

difundente lento (cromo), caracterizando al proceso en su totalidad como no estacionario.

V.6 Observaciones con microscopio electrónico de transmisión

Los resultados relativos a las observaciones microscópicas y el microanálisis cuantitativo, expuestos en las secciones V.2 y V.3 respectivamente, sugieren la posibilidad de que uno de los mecanismos operantes en la formación de la zona precipitada sea la precipitación celular o discontinua.

Sin embargo, es importante destacar que la determinación de un tal mecanismo no puede basarse únicamente en observaciones morfológicas. En efecto, en una extensa revisión de los estudios experimentales y teóricos sobre el tema existentes hasta 1981, Williams y Butler⁽¹⁰⁾ señalaron que es posible observar un cambio discontinuo tanto en la orientación cristalina como en la concentración de soluto a través de la interfase colonia-matriz, esto es, en términos de la notación introducida en V.5, entre las fases α y α' .

Las mediciones necesarias para confirmar tales características en el caso del sistema Zr-Al-O han quedado fuera del alcance de este trabajo. No obstante, como se anticipó en la sección V.4, se preparó una aleación Zr (~10 % at. Al), esto es, con una composición en Al similar a la encontrada en la zona precipitada de las muestras tratadas a 1050 °C. Esta aleación fue sometida a un tratamiento térmico a 1050 °C durante 16 horas a una presión del orden de 10^{-3} Torr y enfriada lentamente, para ser observada con las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía Electrónica de Transmisión. El resultado de estas observaciones se muestra en las Figuras V.17 y V.18.

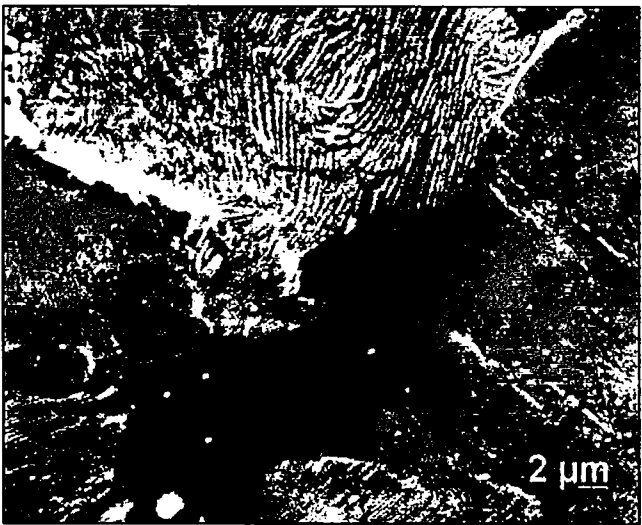


Figura V.17: Aspecto de la microestructura de la aleación Zr (~10 % at. Al - x % at. O) tratada 16 horas a 1050 °C. M.E.B.

En la Figura V.17 (microscopio electrónico de barrido) se aprecia nuevamente la típica morfología celular. Son visibles también los frentes de crecimiento de las colonias y una zona que no ha sufrido precipitación.

Las siguientes figuras presentan aspectos de las observaciones por M.E.T.:



Figura V.18.a: Aleación Zr (~10 % at. Al), 1050 °C, 16 horas, enfriamiento lento. Micrografía electrónica de transmisión. Guión: 200 nm.

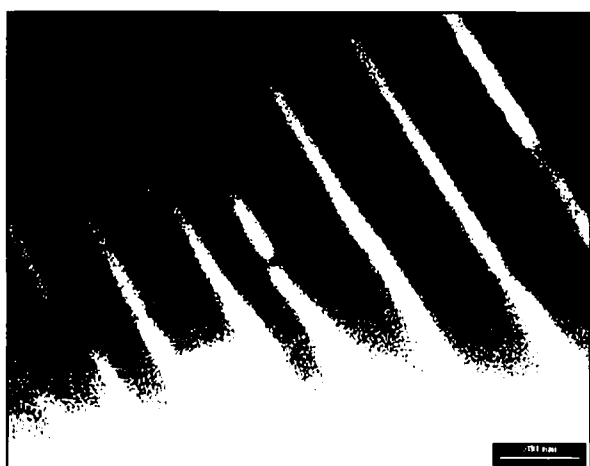


Figura V.18.b: Aleación Zr (~10 % at. Al), 1050 °C, 16 horas, enfriamiento lento. Micrografía electrónica de transmisión. Guión: 200 nm.

En la Figura V.18.a se observan los bordes de dos colonias celulares que han colisionado durante su crecimiento. En la Figura V.18.b se observa una colonia celular y un precipitado.

Cabe destacar que en un trabajo dedicado al estudio de la precipitación discontinua de Zr_3Al en una martensita Zr (~14 % at. Al), Mukhopadhyay y col.⁽¹⁶⁾ hallaron una microestructura muy similar utilizando esta técnica, si bien dichos autores utilizaron otro procedimiento experimental: solubilización a 1200 °C durante 5 horas, templado y posterior tratamiento de precipitación a diferentes temperaturas en el campo α -Zr(Al) + Zr_3Al (ver diagrama de equilibrio Zr-Al, Capítulo I, página 16).

El análisis elemental cualitativo, realizado en forma *puntual* con la técnica de espectroscopía de rayos X dispersiva en energía sobre cada una de las fases presentes, confirmó el resultado obtenido con la microsonda electrónica: las “agujas” (fase clara en las dos micrografías anteriores) presentan un contenido de Al mayor que la matriz (fase oscura en las mismas). Dos de los espectros, obtenidos en cada una de las fases respectivamente, se muestran en la Figura V.19:

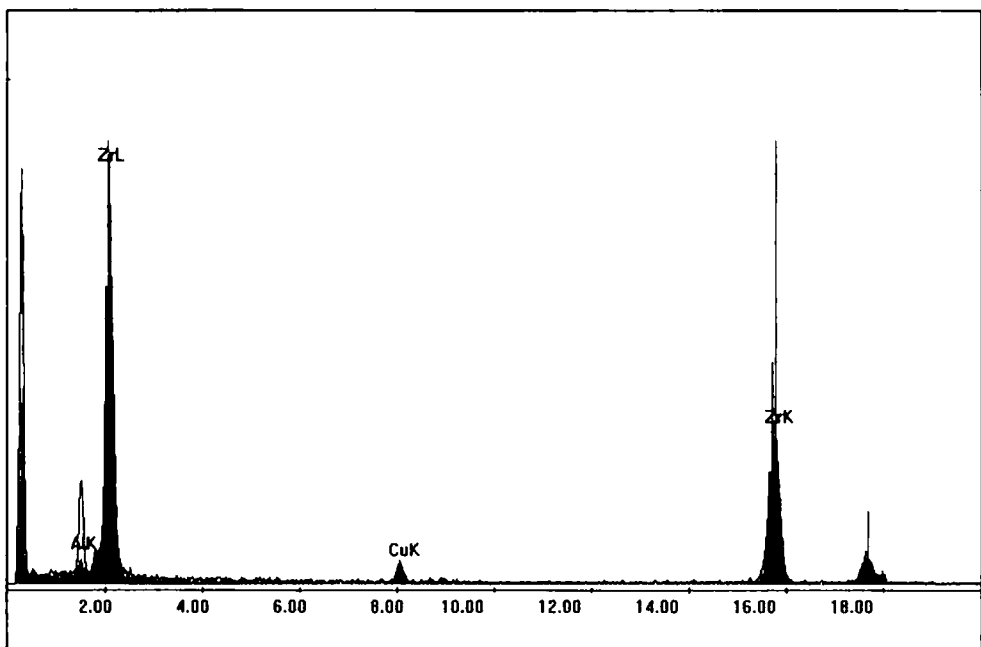


Figura V.19: Espectros EDS tomados en forma puntual en la fase “aguja” (sin llenar) y “matriz” (lleno-rojo). El pico de Cu se origina en el portamuestra; a la izquierda se observa un pico de C presumiblemente originado en la contaminación de la columna. Nótese la diferencia en los picos de Al.

Cuando se utilizan los espectros obtenidos para cuantificar la composición en cada una de las zonas de una colonia –en la aproximación de lámina delgada, incluyendo una corrección por absorción y utilizando el modelo de Mott y Massey- el resultado obtenido es el siguiente:

Zona	Agujas		Matriz	
Zr (% at.)	74.1	76.1	91.2	92.1
Al (% at.)	25.9	23.9	8.8	7.9

Tabla V.3: Composiciones obtenidas en modo puntual sobre cada fase en la zona precipitada

Las composiciones medidas adolecen de un error relativo de alrededor del 10 %. No obstante, los contenidos de Al sugieren que las fases que componen una colonia serían el compuesto intermetálico Zr_3Al y una solución sólida $Zr (Al,O)$ con alrededor del 9 % at. de Al.

V.7 Discusión: mecanismo de formación de la zona precipitada

En primer lugar, cabe recordar que se distinguieron morfologías correspondientes a distintos procesos de transformación dentro de la llamada zona precipitada en el caso de las aleaciones Zr-Al-O. Los resultados obtenidos en las secciones V.2 (microscopía electrónica

de barrido), V.3 (microanálisis cuantitativo) y V.6 (microscopía electrónica de transmisión) respectivamente sugieren las siguientes hipótesis para la génesis de la zona precipitada:

A. La región de morfología similar a la eutectoide está compuesta por colonias formadas por placas alternadas de un compuesto intermetálico Zr-Al (probablemente Zr_3Al , en vista de las mediciones con microscopio electrónico de transmisión) y una solución sólida ternaria Zr (Al, O). El mecanismo de formación de esta estructura podría ser el de precipitación celular de dicha secuencia alternada a partir de una matriz β -Zr (Al, O) o α -Zr (Al, O). Dado que la fase precipitada pertenece al sistema binario Zr-Al, se considerará en principio dicho diagrama de equilibrio (Capítulo I, página 16). La matriz podría descomponerse *celularmente* al quedar sobresaturada *en Al* durante alguno de los siguientes eventos:

- (i) tránsito por el campo $\beta + Zr_3Al$ durante el enfriamiento, debido al descenso de la solubilidad de Al en fase β y la dificultad de formación de la fase Zr_3Al en forma peritectoidea. En esta hipótesis el producto celular se formaría *a partir de un borde de grano β*
- (ii) tránsito por el campo $\alpha + Zr_3Al$ durante el enfriamiento. En este último caso se produce previamente la transformación β -Zr (Al, O) $\rightarrow$ α -Zr (Al, O), de modo tal que las colonias celulares *nuclean en un borde de grano α*

La secuencia completa podría escribirse entonces: β -Zr (Al, O) $\rightarrow$ β -Zr (Al, O)^{s.s.Al} $\rightarrow$ β -Zr (Al, O) + Zr_xAl_y o bien β -Zr (Al, O) $\rightarrow$ α -Zr (Al, O)^{s.s.Al} $\rightarrow$ α -Zr (Al, O) + Zr_xAl_y donde β -Zr (Al, O)^{s.s.Al} y α -Zr (Al, O)^{s.s.Al} indican solución sólida sobresaturada en Al.

Es interesante señalar que, de acuerdo a esta interpretación, en ambas posibilidades la región ocupada por las colonias celulares poseería estructura β a alta temperatura. *La identidad del precipitado encontrado en el caso de la aleación modelo Zr (~10 % at. Al), esto es, Zr_3Al , y la consideración del efecto del O sobre el diagrama de equilibrio Zr-Al (es decir, el angostamiento en temperatura del campo $\beta + Zr_3Al$ ⁽²⁾) indicarían que en dicho caso la precipitación celular se produjo a partir la fase α durante el enfriamiento.*

V.8 Zona de solución sólida binaria α -Zr (O)

V.8.1 Microestructura y perfiles de concentración

Como se expuso en el Capítulo III y secciones anteriores del presente, en el seno de todas las muestras del sistema Zr- Al_2O_3 se observó la formación de una zona de aspecto metalográfico α -Zr, con dos variantes microestructurales: estructura de granos α formados a alta temperatura o estructura de granos α más granos β -transformados.

Las muestras tratadas a 1200 °C, 4 horas y 1300 °C, 2.5 horas exhibieron granos α cuyo aspecto indica claramente su crecimiento a alta temperatura. La muestra tratada a 1200°C presentó también una zona minoritaria de aspecto β -transformada ubicada en el centro de la probeta. A su vez, existe una transición abrupta entre la zona precipitada y la zona α -Zr, tanto en la observación metalográfica (Figura V.1) como en los perfiles de concentración de Al y O (Figuras V.13.c y V.14).

Para la muestra tratada a 1050 °C, 3 horas -como se expuso en el Capítulo III- se observó la siguiente secuencia luego de la banda intermetálica: zona precipitada (que en este caso incluye las morfologías β -transformada como mayoritaria y celular como minoritaria), α crecida a alta temperatura, $\alpha + \beta$ transformada (en el seno del material), con un salto abrupto en la concentración de Al entre la primera zona β -transformada y la zona α .

Las muestras tratadas térmicamente a 1050 °C durante 64 y 428 horas presentaron una transición continua entre la zona ternaria α -Zr (Al, O), analizada en el párrafo V.3.7, y la zona binaria α -Zr (O). Esta continuidad se manifiesta tanto en la apariencia microestructural (ver Figuras III.3 y III.4, Capítulo III, páginas 34 y 35) como en el descenso del perfil de concentraciones de Al, a continuación de la zona precipitada, hasta su anulación (Figuras V.8.b y V.11). Dicho descenso es mucho más “suave” en el caso de la muestra tratada 428 horas, como resultado de la evolución temporal de dicho perfil.

Así, es posible agrupar las microestructuras encontradas de la siguiente forma: un grupo compuesto por las obtenidas a 1050 °C- 3 horas, 1200 °C-4 horas, 1300 °C-2.5 horas, y otro por las resultantes de la interacción a 1050 °C, 64 y 428 horas respectivamente.

El primer grupo se caracteriza por una transición discontinua entre la zona precipitada (ubicada *inmediatamente a continuación* de la banda intermetálica) y la región α -Zr (O). Asimismo, este grupo presenta diferencias en la estructura mayoritariamente formada en el seno del material: α -Zr (O) a 1200 y 1300 °C y $\alpha + \beta$ -transformada a 1050 °C.

En el segundo grupo la zona precipitada queda rodeada por una matriz α -Zr (Al, O) en la que también se han desarrollado grandes precipitados de la fase Zr_2Al (Figuras III.3 y III.4). Debe repetirse que esta zona bifásica α -Zr (Al, O) + Zr_2Al no tiene un espesor homogéneo a lo largo de la muestra. El perfil de concentraciones de Al también es discontinuo al atravesar el límite entre la zona precipitada y la zona ternaria α -Zr (Al, O) pero muestra una transición suave desde dicha zona ternaria a la binaria α -Zr (O).

V.8.2 Contenidos de O en la zona α -Zr (O)

Los contenidos de O promedio (en este caso, sobre análisis puntuales) medidos en los diferentes sectores de la zona α -Zr (O) son los que se muestran en la siguiente tabla:

Experiencia	Sector	O (%at.)	Puntos
1050 °C, 3 horas	α anterior a $\alpha + \beta^I$	9.4 ± 1	11
1050 °C, 3 horas	$\alpha + \beta^I$ (centro de probeta)	13 ± 0.7	10
1050 °C, 64 horas	Posterior a zona precipitada	18.7 ± 1	14
1050 °C, 428 horas	Centro de la probeta	16.1 ± 2.5	15
1200 °C, 4 horas	Posterior a zona precipitada	21.4 ± 0.9	10
1300 °C, 2.5 horas	Posterior a zona precipitada	22.1 ± 1.7	14

Tabla V.3: Contenidos de O en la solución sólida binaria α -Zr (O). Se indica el número de puntos promediados y el desvío standard en cada caso.

Es interesante cotejar la información suministrada por la Tabla V.3 con los resultados obtenidos por Gukelberger y Steeb⁽⁹⁾ al respecto. Según estos autores, el contenido de O en fase α depende de la temperatura y no del tiempo de tratamiento térmico. Los resultados del presente trabajo, sin embargo, se muestran en desacuerdo con esa conclusión.

V.9 Región rica en Zr del diagrama ternario Zr-Al-O

Los resultados del microanálisis cuantitativo expuestos hasta aquí permiten discutir posibles modificaciones a los diagramas propuestos por Gukelberger y Steeb⁽⁹⁾ y presentados en el Capítulo I. En particular, los saltos abruptos en las curvas de penetración de Al y O, asociados a límites de bandas o zonas aproximadamente planos, pueden ser tomados como indicadores de *probables* equilibrios locales en dichas interfases. Este tipo de inferencia ha sido mencionado con anterioridad^(17,18). En el rincón rico en Zr, puede afirmarse que:

- A. Si se comparan las composiciones medidas a 1050 °C en nuestras experiencias con el corte isotérmico a 1130 °C mostrado por los mencionados autores (Capítulo I, repetido para mayor comodidad en la Figura V.21), ***deben modificarse los bordes de los campos de fase α , β , $\alpha + \beta$ y $\alpha + \beta + Zr_2Al$*** . En efecto, la fase α -Zr (O) admite Al en solución sólida a esa temperatura hasta valores cercanos al 10 % y ello obliga a redefinir la esquina rica en Zr de dicho corte. En cuanto a los sistemas binarios marginales Zr-Al y Zr-O, los valores de composición promedio obtenidos en la zona precipitada indicarían que la solubilidad de Al en fase β no cae con la adición de O, y los trabajos de Peruzzi⁽²⁾ señalan que la curva solvus en la región β del diagrama binario Zr-Al se desplaza a valores mayores de solubilidad cuando se incorpora O. La modificación de la solubilidad de O *en fase β* con el agregado de Al es difícil de estimar debido a la precipitación celular, pero en principio podría suponerse una disminución por un efecto de bloqueo de sitios análogo al propuesto para la fase α (referencia ⁽⁷⁾, sección V.3.7).
- Estos elementos permiten formular una propuesta tentativa para la esquina rica en Zr del

diagrama ternario Zr-Al-O a 1050 °C, Figura V.20. En la misma se han indicado las composiciones que resultan al *promediar* -para las muestras tratadas 64 y 428 horas- los puntos obtenidos en perfiles de concentración, en las zonas α y precipitada. Cabe destacar que un corte similar ha sido propuesto –en base a resultados obtenidos con aleaciones tratadas térmicamente- para el diagrama ternario Zr-Sn-O, también a 1050 °C⁽¹⁹⁾.

B. La microestructura observada en las muestras tratadas a 1050 °C por 64 y 428 horas (Figuras III.3 y III.4, zona α y zona precipitada, incluyendo la precipitación aislada del compuesto Zr_2Al) podría interpretarse en términos de un **camino de difusión** (ver Capítulo I, sección I.1.2.2) que incluya las regiones α , $\alpha + Zr_2Al$ y $\alpha + \beta + Zr_2Al$ (Figura V.20):

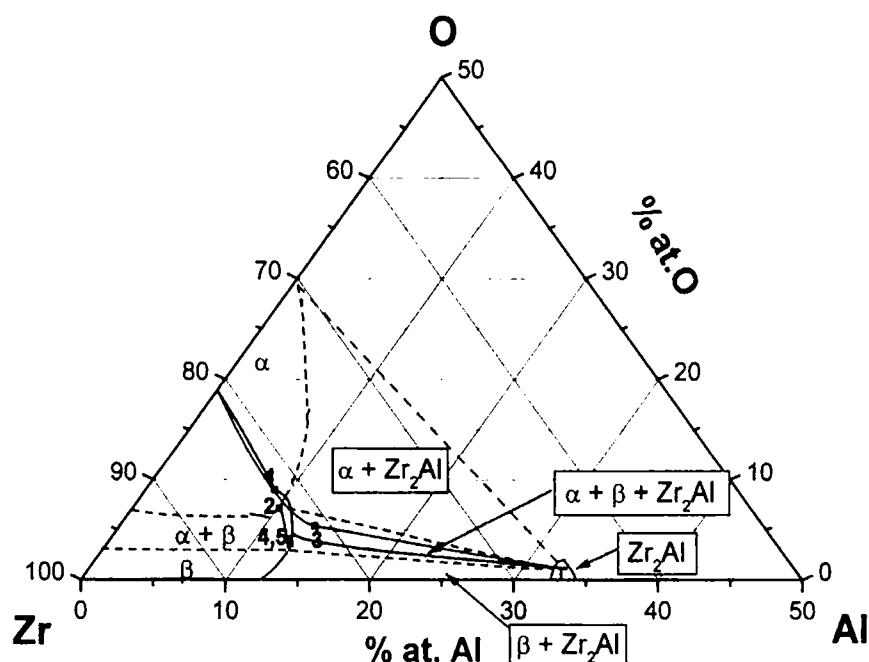


Figura V.20: Propuesta para la esquina rica en Zr del corte isotérmico ternario Zr-Al-O a 1050 °C. Los puntos en rojo corresponden a *promedios* de composiciones medidas en perfiles de concentración en los siguientes casos: zona α , muestra tratada durante 64 horas (punto 1) y muestra tratada durante 428 horas (punto 2); zona precipitada, muestra tratada durante 428 horas (punto 3) y durante 64 horas (puntos 4 y 5). En azul y verde se han dibujado posibles caminos de difusión para cada muestra (confrontar con Figuras III.3 y III.4, Capítulo III). La solubilidad de O medida en el compuesto Zr_2Al ha sido exagerada para mayor claridad en el dibujo.

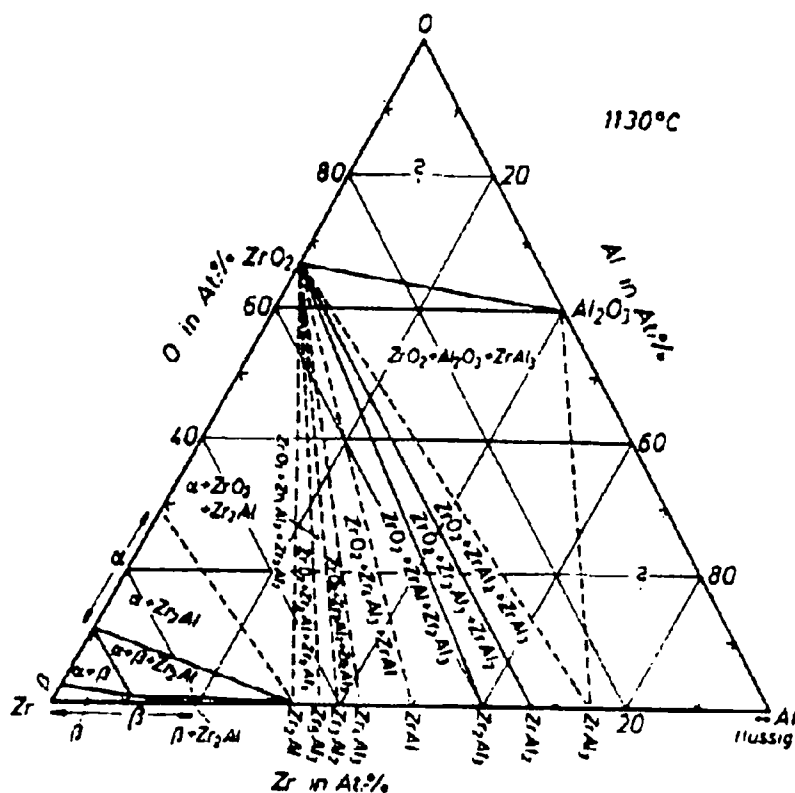


Figura V.21: Corte isotérmico a 1130 °C del diagrama de equilibrio Zr-Al-O propuesto por Gukelberger y Steeb ⁽⁹⁾

buscar a 9

C. A 1200 y 1300 °C, los perfiles de concentración obtenidos no permiten dilucidar la cantidad máxima de Al admitida por la solución sólida α -Zr (O). Sin embargo, el salto en la curva de penetración de Al, en la región límite entre la solución sólida α -Zr(O) y la zona precipitada, indicaría una línea conodal de equilibrio de fases, situada en el campo $\alpha + \beta$. El extremo β de dicha línea conodal correspondería a concentraciones probablemente cercanas al límite de ese campo de fase, por lo que -de igual manera- cabría suponer que en el campo α se está cerca de dicho límite, esto es, la fase α admitiría muy poco Al a estas temperaturas. Por otra parte, los campos de fase $\alpha + \text{Zr}_2\text{Al}$ y $\alpha + \beta + \text{Zr}_2\text{Al}$ del corte a 1050 °C deben reemplazarse por $\alpha + \text{Zr}_5\text{Al}_3$ y $\alpha + \beta + \text{Zr}_5\text{Al}_3$, puesto que el compuesto Zr_2Al no fue observado a 1200 y 1300 °C. En este punto existiría acuerdo con el corte isotérmico a 1300 °C de la referencia ⁽⁹⁾ (Figura I. 9, página 19).

D. Las porciones restantes del camino de difusión a todas las temperaturas —es decir, las zonas correspondientes a compuestos intermetálicos Zr-Al- deben atravesar, según los cortes propuestos por Gukelberger y Steeb, triángulos de compatibilidad que incluyen como fases en equilibrio dos de tales compuestos y la fase ZrO_2 (ver Figuras V.21 y I.10). La precipitación de ZrO_2 sólo fue observada en la banda intermetálica que se denominó Zona Intermetálica I, esto es, la zona que contiene al compuesto Zr_2Al_3 . Es plausible pensar que dicha precipitación no se produjo en el resto de las bandas intermetálicas

debido a dos motivos:

- (i) a 1050 °C, la solución sólida α -Zr(O, Al) compite con las fases intermetálicas vecinas por la toma de O
- (ii) a 1200 y 1300 °C, los compuestos intermetálicos ricos en Zr poseen una capacidad de disolver O, especialmente el compuesto Zr_5Al_3 . En este caso, la ausencia de precipitación de la fase ZrO_2 sería una confirmación indirecta de tal capacidad de disolución. De igual modo, la coexistencia de las fases Zr_2Al_3 y ZrO_2 en una capa bifásica supone una escasa solubilidad de O en ese compuesto intermetálico. La morfología de los precipitados de ZrO_2 corroboraría esta observación, pues sugiere un crecimiento paralelo a la dirección principal de difusión, esto es, el óxido precipitaría a medida que la capa de Zr_2Al_3 incrementa su espesor.

V.10 Conclusiones generales

El objeto principal de este capítulo ha sido el análisis de la denominada “zona precipitada”, que fue observada sistemáticamente en todas las muestras del sistema reactivo Zr- Al_2O_3 , con diferentes características según las condiciones particulares de cada experiencia. Dicho análisis se enfocó a tratar de dilucidar dos aspectos de su formación, a saber, la determinación de la estructura a partir de la cual se originó y el modo de precipitación operante. Asimismo, se estudió la morfología y composición de las soluciones sólidas binarias Zr (O) y ternarias Zr (Al, O) obtenidas en el seno de las muestras.

Si bien el esclarecimiento completo de estas cuestiones requiere experimentos específicos sobre aleaciones en el rango de composiciones involucrado y técnicas de análisis que quedaron fuera del alcance del presente trabajo, es posible afirmar que:

- Tanto las composiciones puntuales como las composiciones promedio obtenidas con microsonda electrónica en la zona precipitada indican una estructura precursora monofásica β , o bifásica $\alpha + \beta$ a alta temperatura. Esta hipótesis surge de la consideración de los diagramas de equilibrio binarios Zr-Al y Zr-O. Igual indicio dan las observaciones metalográficas, si se asume por ejemplo que las colonias celulares se han formado a partir de granos cuya estructura a alta temperatura es β y han quedado separadas por “canales” cuya estructura a alta temperatura es α .
- La morfología de las colonias celulares, evidenciada por cada una de las técnicas de microscopía utilizadas, es similar a la desarrollada en el fenómeno de precipitación discontinua, aunque dicha similitud no es suficiente para establecer ese mecanismo de transformación. Sin embargo, en la experiencia realizada con la aleación preparada Zr (10 % Al) pudo medirse la composición de la fase precipitada, esto es, Zr_3Al . El hecho de que

esta fase se forme *peritectoideamente* en equilibrio implica una considerable dificultad para dicha formación durante el enfriamiento, lo cual abonaría la hipótesis de la precipitación celular.

- Las medidas de composición en las regiones identificadas como α -Zr (Al, O) permitieron obtener información acerca de la modificación de las solubilidades binarias en las soluciones sólidas α -Zr (Al) y α -Zr (O) en presencia de un tercer elemento (O y Al respectivamente). Se encontró que la adición de Al en forma sustitucional disminuye la solubilidad de O en α -Zr, mientras que la adición de O aumentaría la solubilidad de Al en α -Zr.

Finalmente, debe destacarse que el mecanismo de formación para la zona precipitada que se postula en el presente trabajo difiere por completo de los propuestos en la literatura previa. En particular, descarta la formación de líquidos eutécticos considerada por Hofmann y col.⁽⁸⁾

Referencias

- (1) A. Danón, Tesis de Maestría, Instituto de Tecnología UNSAM-CNEA, 1995
- (2) A. Peruzzi, "Reinvestigation of the Zr-rich end of the Zr-Al Equilibrium Phase Diagram", J. Nucl. Mat., **186**, 89-99 (1992)
- (3) D.J. McPherson, M. Hansen, "The System Zr-Al", Trans. ASM, **46**, 354-374 (1954)
- (4) J.C. Schuster, J. Bauer, J. Debuigne, "Investigation of Phase Equilibria Related to Fusion Reactor Materials: I. The Ternary System Zr-Al-N", J. Nucl. Mat., **116**, 131-135 (1983)
- (5) X. L. Li, R. Hillel, F. Teyssandier, S. K. Choi, F.J.J. van Loo, "Reactions and Phase Relations in the Ti-Al-O System", Acta Metall. Mater. **40**, 3149-3157 (1992)
- (6) B. J. Lee, N. Saunders, "Thermodynamic Evaluation of the Ti-Al-O Ternary System", Z. Metallkd., **88**, 2, 152-161 (1997)
- (7) T. Tsuji, M. Amaya, K. Naito, "Heat-Capacity Measurement on $(\text{Zr}_{1-y}\text{Sn}_y)\text{O}_x$ from 325 to 905 °K", J. Nucl. Mat., **201**, 126-133 (1993)
- (8) P. Hofmann, M. Markiewicz, J. Spino, "Chemical Interactions between Al_2O_3 , which is used in Burnable Poison Rods, and Zircaloy-4 up to 1500 °C", J. Nucl. Mat., **166**, 287-299 (1989)
- (9) Gukelberger, S. Steeb, "Diffusion Weldings within the Zr-Al-O Ternary System at Temperatures between 1000 and 1300 °C. Part 2. Zr- Al_2O_3 Couple", Z. Metallkd., **69**, 6, 385-393 (1978)
- (10) D.B. Williams, E. P. Butler, "Grain Boundary Discontinuous Precipitation Reactions", International Metals Reviews, **26**, 3, 153-183 (1981)
- (11) Sulonen, M. S., "On the Driving Force for Discontinuous Precipitation and Dissolution", Acta Metall. **12**, 749-753 (1964)
- (12) Chung, Y. H., Shin, M. C., Yoon, D. Y., "The Effect of External Stress on the Discontinuous

- Precipitation in an Al-Zn Alloy at High and Low Temperatures", *Acta Metall. Mater.*, **40**, 2177-2184 (1992)
- (13) R.W. Fonda, M.A. Mangan, G.J. Shiflet, "The Effect of Undercooling on the Cellular Precipitation Reaction in Cu-3 Pct Ti", *Metall. and Mater. Trans.*, **29A**, 2101-2110 (1998)
- (14) N.C. Santhi Srinivas, V.V. Kutumbarao, "On the Discontinuous Precipitation of Cr₂N in Cr-Mn-N Austenitic Steels", *Scripta Mater.*, **37**, 3, 285-291 (1997)
- (15) M. Kikuchi, M. Kajihara, S.K. Choi, "Cellular Precipitation involving both Substitutional and Interstitial Solutes: Cellular Precipitation of Cr₂N in Cr-Ni Austenitic Steels", *Mat. Sci. and Eng. A*, **146**, 131-150 (1991)
- (16) P. Mukhopadhyay, V. Raman, S. Banerjee, R. Krishnan, "Precipitation of Zr₃Al in a Zr-4.6 wt. % Al Martensite", *J. Nucl. Mat.*, **82**, 227-238 (1979)
- (17) Z. Ma, M.A. Dayananda, L. H. Allen, "Interdiffusion and Phase Relations in Ti-Aluminide/Nb/Ti-Aluminide Composite Structures", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 273*, 59-65 (1992)
- (18) J. E. Morral, Cheng Jin, A. Engström, J. Ågren, "Three Types of Planar Boundaries in Multiphase Diffusion Couples", *Scripta Mater.*, **34**, 11, 1661-1666 (1996)
- (19) S.F. Aricó, L. M. Gribaudo, "The α -Phase Field in the Zr-Sn-O System", *Scripta Mater.*, **41**, 2, 159-165 (1999)

Capítulo VI: Interacción Zr(Nb) – Al₂O₃

Introducción

La adición de Nb como aleante al metal de partida (Zr) en los pares difusivos produjo cambios cualitativos en las diferentes regiones descriptas en el Capítulo III. Dichos cambios – que incluyeron la formación de compuestos intermetálicos Zr-Al-Nb-O, la modificación de la microestructura en la zona precipitada y la aparición de una región bifásica en el seno del material- se estudiaron en función del contenido creciente de aleante, en experiencias realizadas en las mismas condiciones de tiempo y temperatura.

A modo de presentación, el aspecto *general* de la microestructura en el componente metálico del par Zr (15 % p. Nb)-Al₂O₃ tratado térmicamente a 1200 °C, 4 horas se muestra en la Figura VI.1:

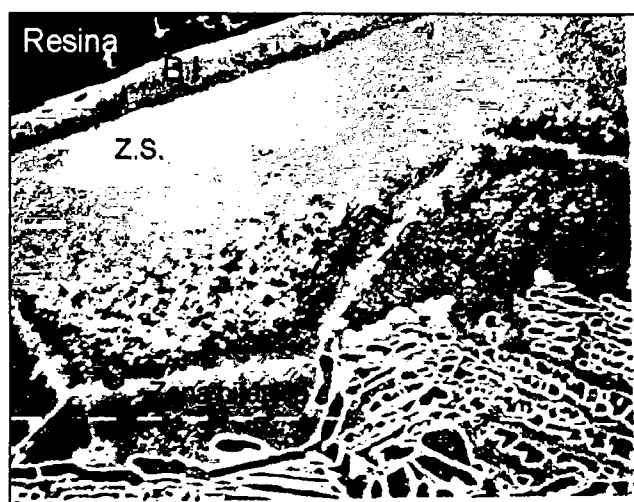


Figura VI.1: Aspecto general de la microestructura en el componente metálico del par Zr (15 % p. Nb)-Al₂O₃ tratado térmicamente a 1200 °C, 4 horas
B.I: banda intermetálica. Z.S.: zona de solución sólida. con o sin precipitación.
Guión: 10 µm. M.E.B.

A continuación, se exponen separadamente los resultados concernientes a la banda intermetálica, la zona precipitada y el seno del metal.

VI.1 Zona cuaternaria Zr-Nb-Al-O

VI.1.1 Zonas intermetálicas

La microestructura observada en la zona de contacto metal-cerámico para las muestras de la serie Zr (Nb) – Al₂O₃ tratadas a 1200 °C fue similar a la encontrada en la muestra Zr – Al₂O₃ tratada a la misma temperatura. Sin embargo, cabe destacar que se **advirtió una disminución del ancho máximo de la banda intermetálica conforme aumentaba el contenido inicial de Nb**. La zona de formación de compuestos intermetálicos Zr-Al mostró la presencia simultánea de Nb y O en estos últimos; el aspecto general de este tipo de zona se muestra en la Figura VI.2.

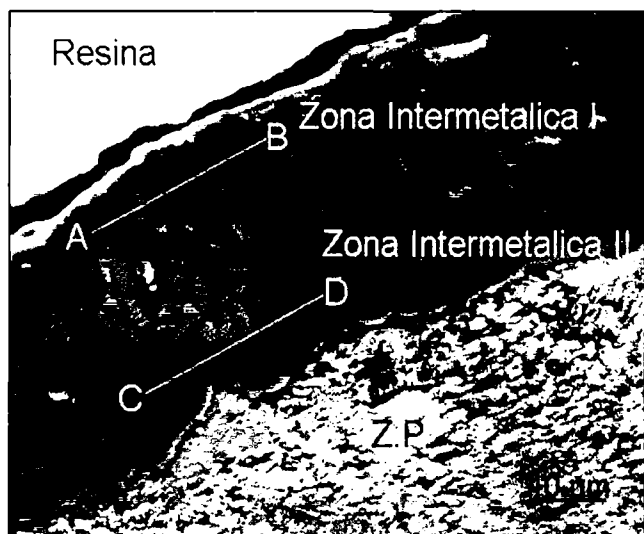


Figura VI.2: Microestructura formada en la zona de contacto metal-cerámico de la muestra Zr (5 % p. Nb) – Al_2O_3 a 1200 °C, 4 horas. Z. P.: Zona precipitada. Aumento: ~ 1600 X. MEB.

Se aprecian dos bandas bifásicas, constituidas por compuestos intermetálicos (Zona Intermetálica II) y compuestos intermetálicos más ZrO_2 (Zona Intermetálica I); a continuación se observa la zona denominada “precipitada” en este trabajo (confrontar con Figura IV.11).

VI.1.1.1 Contenido de O y Nb de los compuestos intermetálicos

La incorporación simultánea de Nb y O en compuestos intermetálicos Zr-Al fue investigada desde los siguientes puntos de vista:

- i) Variación de la solubilidad de **Nb** en los compuestos Zr-Al de acuerdo con el contenido **inicial de la aleación Zr-Nb**
- ii) Variación de la solubilidad de **Nb** en los compuestos Zr-Al de acuerdo con el contenido de **Al**, para un dado contenido inicial de **Nb**
- iii) Influencia del Nb en la toma de O por parte de los compuestos Zr-Al-Nb

Nuevamente, la técnica de barridos lineales por pasos permitió determinar cualitativamente y cuantitativamente las tendencias en el comportamiento de ambos aleantes. En los siguientes ejemplos se exhiben 4 perfiles obtenidos en otros tantos barridos, que muestran dichas tendencias. En el Apéndice I se presentan otros 7 perfiles en una serie similar, con resultados análogos.

- **Ejemplo VI.1.1:** La muestra Zr (2,5 p. % Nb) tratada a 1200 °C durante 4 horas presentó una microestructura muy similar a la muestra Zr puro tratada en las mismas condiciones. El barrido que se muestra en este caso corresponde a una banda intermetálica bifásica con presencia del compuesto ZrO_2 , esto es, la banda intermetálica más próxima a la Al_2O_3 (señalada como Zona Intermetálica I en la Figura VI.2, línea tipo AB):

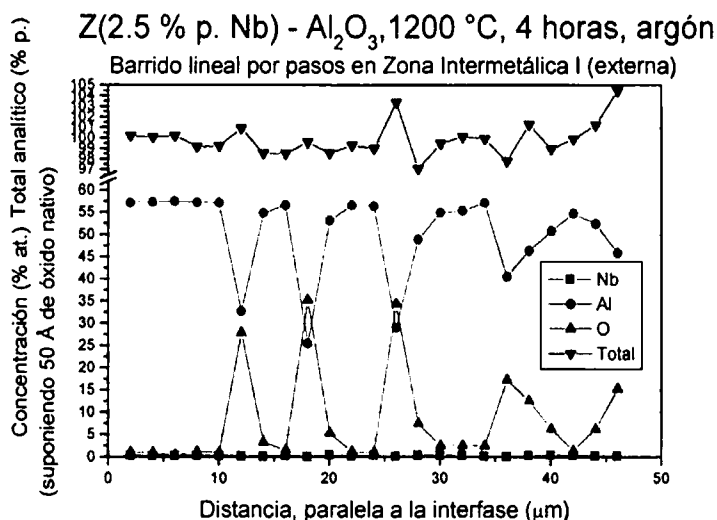


Figura VI.3: Concentraciones de Nb, Al y O medidas en un barrido lineal por pasos (1 punto cada 2 μm), sobre banda intermetálica externa (línea AB en Figura VI.2) y en forma paralela a la interfase. Distribución “topográfica”. Es posible observar el fuerte incremento en la concentración de O producido por la precipitación de la fase ZrO_2 .

Las concentraciones de Al y O medidas muestran claramente la presencia de la fase Zr_2Al_3 , con muy pequeños contenidos de Nb y O. En el sector derecho del gráfico las medidas sugieren que dicha fase podría crecer a partir de la fase ZrAl , que disolvería más oxígeno. También resulta clara la presencia de la fase ZrO_2 en los puntos de alta concentración de O.

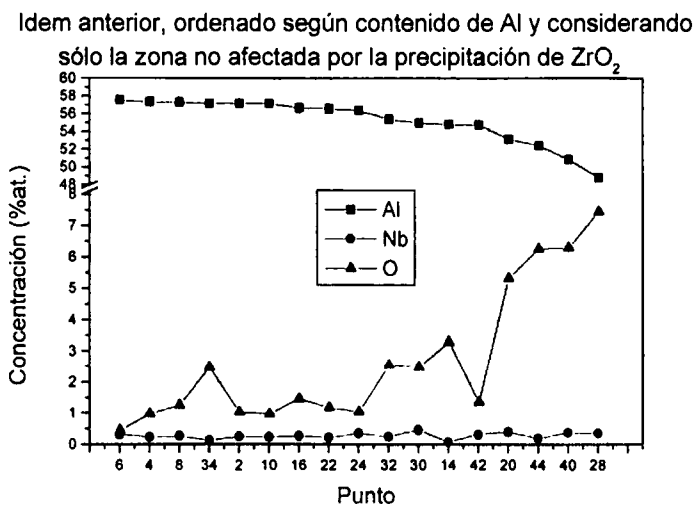
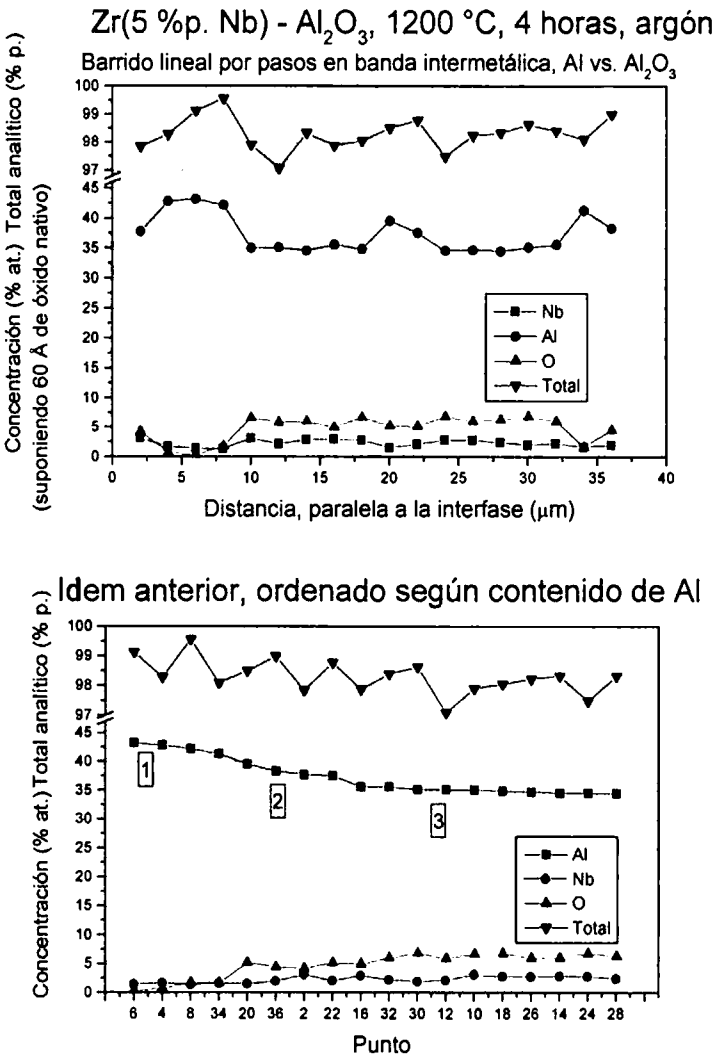


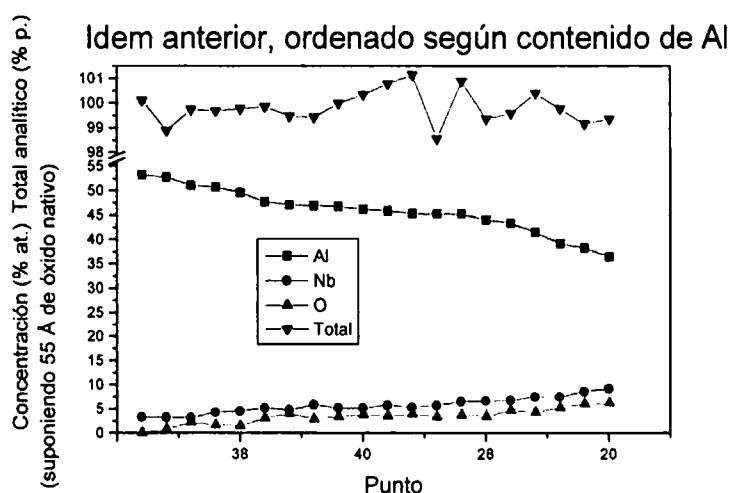
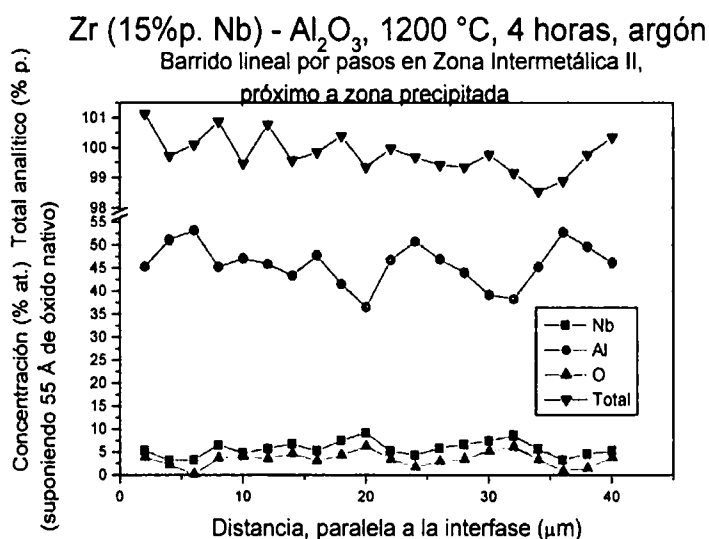
Figura VI.4: Concentraciones de Nb, Al y O medidas en un barrido lineal por pasos (1 punto cada 2 μm), sobre banda intermetálica externa. Distribución por contenido de Al.

- Ejemplo VI.1.2:** Las muestras con contenidos iniciales de 5, 15 y 20 % p. Nb, tratadas a 1200 °C durante 4 horas presentaron una morfología semejante en la banda intermetálica. La microestructura de dicha banda resultó similar a la mostrada en las Figuras IV.8, IV.11. y VI.2., exceptuando una reducción en el espesor de la Zona Intermetálica I.



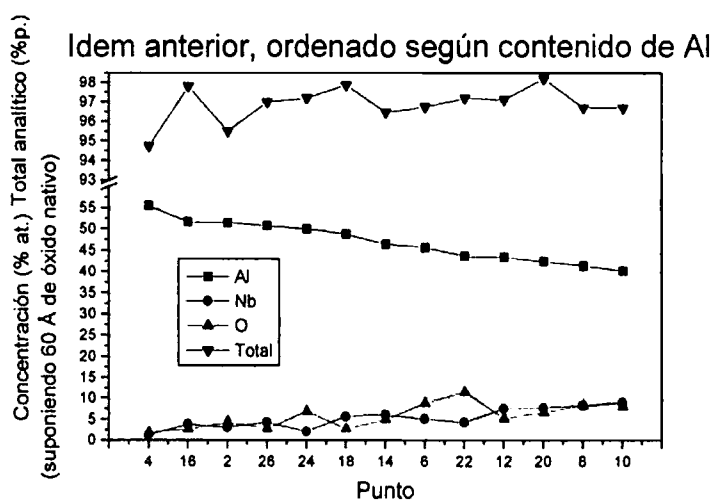
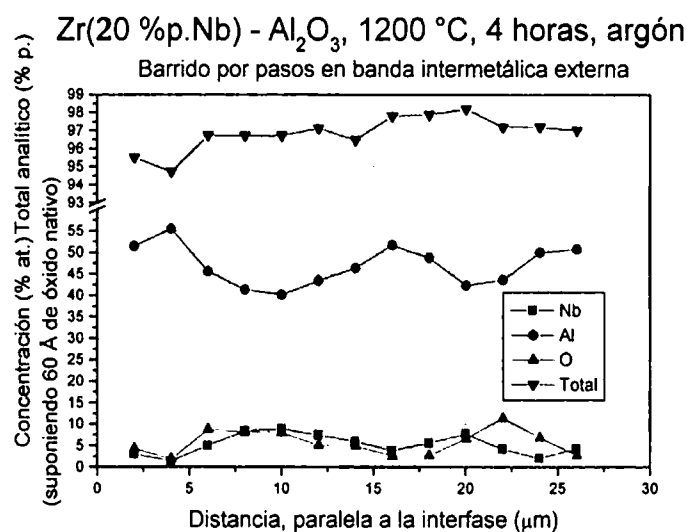
Figuras VI.5. a y b: Concentraciones de Nb, Al y O medidas en un barrido lineal por pasos (1 punto cada 2 μm), sobre banda intermetálica. Distribución “topográfica” y por contenido de Al. Fases sugeridas: Zr₅Al₄Nb_xO_y (1), Zr(Nb)₃Al₂O_x (2), Zr(Nb)₅Al₃O_{0.5} (3)

Notación: En lo sucesivo se entenderá que la notación Zr(Nb)_xAl_y indica una sustitución selectiva de los átomos de Zr por átomos de Nb, mientras que la nomenclatura Zr_xAl_y (Nb) indica una sustitución no selectiva, esto es, los átomos de Nb podrían reemplazar tanto a los de Zr como a los de Al. La única indicación sobre el comportamiento sustitutivo del Nb en cada compuesto intermetálico de la forma Zr_xAl_y encontrada en la literatura es el trabajo de Hansen y Raman⁽¹⁾. Dado que en el presente trabajo no se han efectuado estudios en torno a los sitios de preferencia para el Nb, la identificación asignada a cada una de las fases es sólo tentativa.



Figuras VI.6 a y b: Concentraciones de Nb, Al y O medidas en un barrido lineal por pasos (1 punto cada 2 μm), sobre Zona Intermetálica II (línea CD en Figura VI.2). Distribución “topográfica” y por contenido de Al. Fases *sugeridas*: $\text{Zr}_2\text{Al}_3(\text{Nb})$, $\text{ZrAl}(\text{Nb})$, $\text{Zr}(\text{Nb})_5\text{Al}_4$, $\text{Zr}(\text{Nb})_4\text{Al}_3$ o $\text{Zr}(\text{Nb})_3\text{Al}_2$, con contenidos crecientes de O respectivamente. Es de notar que la fase Zr_4Al_3 no existe en el diagrama binario Zr-Al a la temperatura considerada; podría tratarse de composiciones medidas en puntos intermedios entre los correspondientes a las fases mencionadas.

Dado que el propósito de esta sección es mostrar *cualitativamente* el comportamiento del Nb y el O en los compuestos intermetálicos Zr-Al-Nb-O formados por difusión reactiva, no se pone especial énfasis en la identificación cuantitativa de dichos compuestos. Esta identificación queda reservada para el próximo parágrafo.



Figuras VI. 7 a y b: Concentraciones de Nb, Al y O medidas en un barrido lineal por pasos (1 punto c/2 μm, línea AB en Figura VI.2), en banda intermetálica externa. Distribución “topográfica” y por contenido de Al. Fases *sugeridas*: Zr₂Al₃(Nb), ZrAl(Nb), Zr(Nb)₄Al₃ (misma observación que la figura VI.6) o Zr(Nb)₃Al₂, con contenidos de O.

La tendencia encontrada en las mediciones con microsonda electrónica, según se desprende de las Figuras VI.3 a VI.7, indica **un aumento en la concentración de Nb y O presentes en los compuestos intermetálicos Zr-Al a medida que disminuye la concentración de Al, en los rangos de contenido de Al mostrados**. En el caso del Nb, dicha tendencia es particularmente manifiesta en las muestras con contenido inicial Zr (15 % p. Nb) y Zr (20 % p. Nb), e incipiente en las muestras con contenido inicial 2.5 y 5 % p. Nb. A su vez, la muestra con contenido inicial 15 p. % Nb muestra esta característica en un rango amplio de concentraciones de Al (aproximadamente 35 al 55 % at. Al)

VI.1.1.2 Evaluación cuantitativa de los contenidos de Nb y O. Identificación de compuestos intermetálicos Zr-Nb-Al-O

Además de mostrar cualitativamente el comportamiento de los aleantes considerados, los barridos lineales por pasos presentados en la sección anterior pueden utilizarse para evaluar cuantitativamente las cantidades de Nb y O tomadas por cada una de las fases identificadas en el sistema Zr-Al.

El método adoptado para tal fin fue el detallado en el Capítulo IV, sección IV.5.2, esto es, considerar bandas estrechas de composición de Al (1-2 % atómico) y promediar las composiciones (de puntos en los barridos) obtenidas en cada una de dichas bandas. Se promediaron composiciones provenientes de una muestra, es decir, con un determinado contenido inicial de Nb; en algunos casos se consideraron conjuntamente composiciones de las muestras 2,5 y 5 % o bien 15 y 20 % inicial de Nb. Los resultados obtenidos se exhiben en la Tabla VI.1. El standard para la calibración de Al considerado fue Al₂O₃.

Serie	Nb inicial	Espesor de óxido (Å)	Composición (% at)				Fase	Puntos
			Zr	Al	Nb	O		
1	2.5 ^(*)	50	41.3 ± 0.6	57.2 ± 0.4	0.21 ± 0.1	1.3 ± 0.6	Zr ₂ Al ₃	9
2	15	55,60	42.9 ± 0.4	52,7 ± 0.4	3.5 ± 0.2	0.9 ± 0.6	Zr ₂ Al ₃ /ZrAl	5
3	20	60	41.2 ± 0.5	51.6 ± 0.2	3.5 ± 0.7	3.6 ± 1	Zr ₂ Al ₃ /ZrAl	4
4	15 ^(*)	55,60	43.2 ± 0.7	50.4 ± 0.6	4.2 ± 0.6	2.1 ± 0.5	Zr ₂ Al ₃ /ZrAl	7
5	15 ^(*)	55	44.1 ± 0.7	46.8 ± 0.6	5.4 ± 0.4	3.7 ± 0.6	ZrAl	7
6	15 ^(*)	55,60	44.4 ± 0.8	45 ± 0.5	6.6 ± 0.6	4 ± 0.7	ZrAl /Zr ₅ Al ₄	11
7	15, 20	55,60	44.6 ± 0.7	43 ± 0.6	7.3 ± 0.5	5.1 ± 0.8	ZrAl /Zr ₅ Al ₄	7
8	15	55,60	46.2 ± 0.6	41.1 ± 0.8	8 ± 0.8	4.6 ± 0.4	Zr ₅ Al ₄ /Zr ₄ Al	5
9	2.5	80	54.4 ± 0.3	45.7 ± 0.7	0.6 ± 0.2	0.2 ± 0.2	Zr ₅ Al ₄	3
10	5	60,65	54.7 ± 0.3	42.9 ± 0.4	1.4 ± 0.4	1 ± 0.5	Zr ₅ Al ₄	5
11	5	60,65	54.8 ± 1.4	38.5 ± 0.5	1.9 ± 0.7	4.8 ± 1.4	Zr ₃ Al ₂	4
12	15,20	55,60	48.6 ± 1.4	38.7 ± 0.4	7.2 ± 1	5.4 ± 0.7	Zr ₃ Al ₂	4
13	2.5	80	57.3 ± 0.6	36.9 ± 0.3	1.1 ± 0.2	4.7 ± 0.5	Zr ₅ Al ₃	5
14	5	60,65	54.4 ± 0.8	37.4 ± 0.5	2.2 ± 0.6	5.9 ± 1.5	Zr ₅ Al ₃	4
15	20 ^(*)	60	48.9 ± 1.2	37.2 ± 0.4	8 ± 1	6 ± 0.6	Zr(Nb) ₅ Al ₃	4
16	2.5	60	58.6 ± 0.6	32.4 ± 0.3	1.2 ± 0.1	7,8 ± 0.7	Zr ₅ Al ₃	8
17	5	60	56.3 ± 0.5	34.7 ± 0.2	2.7 ± 0.2	6.4 ± 0.4	Zr ₅ Al ₃	5
18	5	60,65	55.9 ± 0.7	35.5 ± 0.4	2.3 ± 0.6	6.3 ± 0.8	Zr ₅ Al ₃	6
19	20	60	49.4 ± 0.6	35.7 ± 0.5	7.9 ± 0.6	7 ± 0.6	Zr(Nb) ₅ Al ₃	5

Tabla VI.1: Composiciones promedio obtenidas de los barridos lineales por pasos, considerando promedios en bandas pequeñas de contenido de Al. (*): el promedio incluye 1 punto tomado en una muestra con otra composición inicial. Se incluye el desvío standard de cada promedio y el número de puntos en cada caso.

Con respecto a la identificación de una determinada fase intermetálica Zr-Al (Nb) de acuerdo con la composición medida, se debe tener en cuenta que la incorporación de un aleante sustitucional (el Nb) introduce un elemento adicional de incerteza en la interpretación de dicha composición. En efecto, dado que no se conocen a priori los sitios de preferencia para el Nb en cada fase (es decir, este átomo podría sustituir tanto a uno de Zr como a uno de Al) resulta dificultoso fijar la estequiometría más probable para el compuesto formado. En otras palabras, el contenido de Nb medido en cada fase podría ser “sumado” al de Zr, al de Al o “repartido” entre ambos. La pequeña diferencia en composición entre algunas de las fases intermetálicas Zr-Al redunda entonces en una ambigüedad en la identificación, sobre todo cuando se tienen contenidos de Nb altos (~8-10 % at). El criterio adoptado para asignar una composición promedio a una determinada fase Zr-Al fue que la concentración de Al medida resultase menor a la estequiométrica en dicha fase. En particular, el compuesto Zr_5Al_3 presentó nuevamente altos contenidos de O, de ahí la notación $Zr(Nb)_5Al_3$ asumida en los casos de alto contenido de Nb (series 15 y 19).

Como ejemplo punto a punto (sin considerar promedios) de los mencionados problemas de identificación, se eligió una región de composiciones medidas que resulta ambigua en cuanto a la identificación de las fases $ZrAl$ (50 % at. Al) y Zr_5Al_4 (44.44 % at. Al). En efecto, en numerosos puntos la composición obtenida es cercana a la fórmula $Zr_{0.44}Al_{0.44}(Nb+O)_{0.12}$. Si se asume un reemplazo no selectivo por parte de los átomos de Nb – esto es, dichos átomos sustituyen a los de Zr y Al de igual manera - esta fórmula puede interpretarse en términos de la fase $ZrAl$. Si, en cambio, se asume una sustitución selectiva de los átomos de Zr por parte de los de Nb, la estructura resultante es la Zr_5Al_4 . La siguiente figura resume la situación planteada:

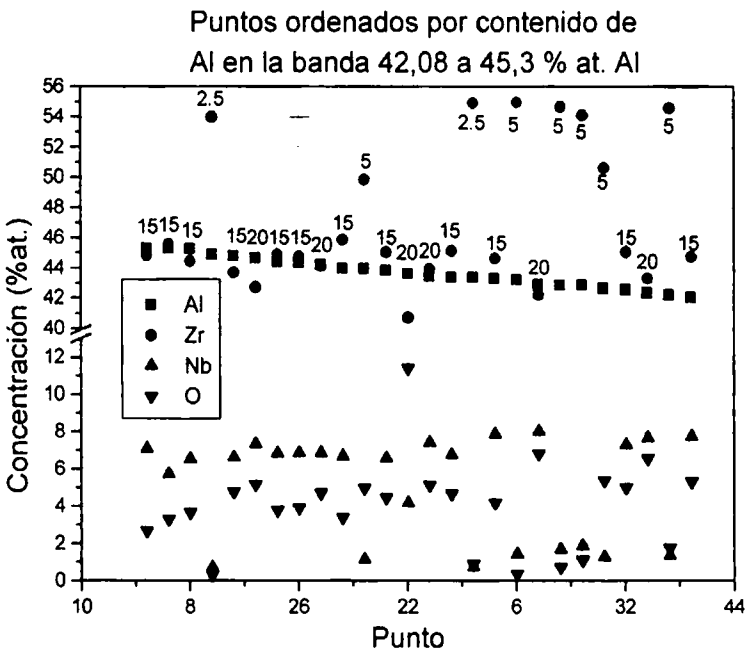


Figura VI.8: Mediciones obtenidas en la banda de composiciones de Al 42,08 - 45,3 % at. El número en cada punto indica la muestra (contenido inicial de Nb) en la que fue obtenida la medida.

Claramente, los 6 puntos que exhiben los menores tenores de Nb y O provienen de las aleaciones con menor contenido inicial de Nb, dando por resultado una composición muy próxima a Zr_5Al_4 . En particular, el bajo contenido de O sugiere la presencia de esta fase, por los motivos expuestos en el Capítulo IV. Los restantes puntos, medidos sobre las aleaciones con contenido inicial de Nb 15 y 20 %, presentan la ambigüedad señalada.

Nuevamente, debe señalarse que la única indicación sobre el comportamiento sustitutivo del Nb en compuestos intermetálicos Zr_xAl_y fue reportada por Hansen y Raman⁽¹⁾. Según estos autores, el Nb sustituye al Zr y al Al en la fase $ZrAl_2$, que admitiría hasta un 15 % de ese elemento en solución.

VI.1.1.3 Discusión

De acuerdo con el diagrama de equilibrio binario Zr – Al (presentado en el Capítulo I) la secuencia de compuestos intermetálicos esperable por sucesivos incrementos en la concentración de Al a la temperatura de 1200 °C es $Zr_2Al \rightarrow Zr_5Al_3 \rightarrow Zr_3Al_2 \rightarrow Zr_5Al_4 \rightarrow ZrAl \rightarrow Zr_2Al_3$.

La fase Zr_2Al no fue observada en la presente serie de experiencias. Tampoco fue detectada, como se expuso en el Capítulo IV, en las realizadas a 1200 y 1300 °C con Zr puro. En cambio, la Tabla VI.1 sugiere fuertemente la formación de las fases Zr_2Al_3 , $ZrAl$, Zr_5Al_4 , Zr_3Al_2 y Zr_5Al_3 ; aunque en varios casos puede existir una cierta superposición en composición.

Para las fases mencionadas, dos tendencias en el comportamiento del Nb pueden ser sugeridas a partir de la Tabla VI.1:

1. En los casos en que fue posible identificar un mismo compuesto intermetálico Zr-Al (Nb) en muestras con distinto contenido inicial de la aleación Zr-Nb, se comprobó que dicho compuesto toma Nb en forma creciente de acuerdo con el mencionado contenido inicial, desde el 2.5 hasta el 15 % Nb. Por ejemplo, la fase Zr_5Al_3 disuelve más Nb cuando es formada a partir de la aleación Zr (15 % p. Nb) que cuando se forma a partir de Zr (2.5 % p. Nb). Sin embargo, el tenor de Nb disuelto resulta aproximadamente igual para la fase formada a partir de las aleaciones con contenidos iniciales 15 % y 20 % Nb. Esta tendencia queda expuesta al comparar las series de mediciones 9 y 10, 11 y 12 y 16 a 19 respectivamente.
2. Las composiciones promedio vuelven a señalar una tendencia a una solubilidad decreciente de Nb conforme crece el contenido de Al. Obviamente, este comportamiento debe estudiarse en fases formadas a partir de un mismo contenido inicial de Nb, aunque también se verifica si se consideran las muestras de contenido inicial 15 y 20 % Nb (ver por ejemplo series 3 a 8 y 1, 9 y 16 respectivamente). La tendencia indicada constituye la cuantificación del resultado mostrado por los barridos en la sección anterior.

Sin embargo, se considera que este resultado debe ser evaluado con precaución, dado que no se tienen datos en el rango *completo* de concentraciones de Al y se desconoce el rol del O como aleante intersticial. En el trabajo de la referencia⁽¹⁾, por ejemplo, se han informado altos contenidos de Nb -del orden del 15 % at.- para la fase *rica en Al* $ZrAl_2$ a la temperatura de 925°C.

3. Por su parte, la toma de O por los compuestos intermetálicos Zr-Al-Nb sigue la misma regla encontrada en el caso Zr-Al puro, esto es, el oxígeno se disuelve preferencialmente en *algunos* de los compuestos más ricos en Zr, en ausencia de una fase que presente una afinidad aún mayor (por ejemplo la solución sólida α -Zr (Nb, O, Al)).

VI.1.2 Zona precipitada o de solución sólida

VI.1.2.1 Morfología

El estudio de la zona precipitada resultante de la interacción Zr (y %Nb)- Al_2O_3 a 1200 °C permitió evaluar la influencia del Nb en algunos de los resultados presentados en el Capítulo V.

En primer lugar, desde el punto de vista morfológico se observó una progresiva diferenciación en función del contenido de Nb, tomando como punto de partida la microestructura observada en la muestra Zr (puro) – Al_2O_3 . En efecto, las muestras Zr (2.5 % y 5 % Nb) – Al_2O_3 presentaron una zona precipitada en la que resulta más difícil reconocer la morfología de placas alternadas, característica de la precipitación celular, mostrada en el Capítulo V. En cambio, se advirtió la modificación de esa morfología con una tendencia a la formación de precipitados tipo “copo”, esféricos o esferoidales, y una distribución más homogénea. Estas modificaciones pueden verse en las Figuras VI.2 y VI.9. En la Figura VI.9 se muestra además un detalle del límite –fuertemente marcado- de la zona precipitada con la zona bifásica exhibida en la Figura VI.1.

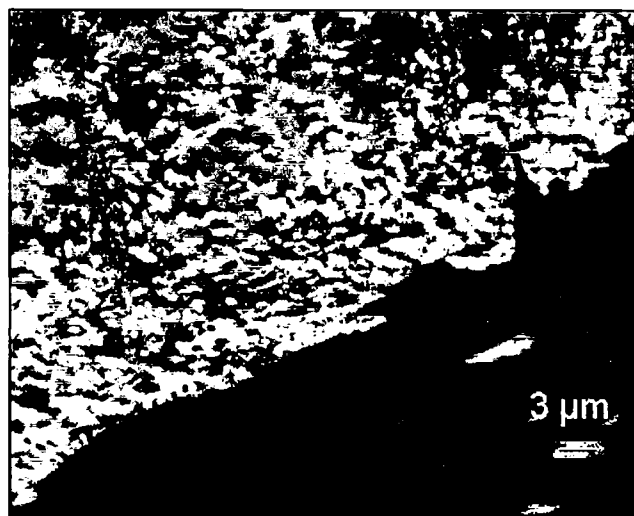


Figura VI.9: Límite de la zona precipitada correspondiente a la muestra Zr (5 % p. Nb) – Al_2O_3 , tratada a 1200 °C, 4 horas Aumento: aproximadamente 3200 X. M.E.B.

Debe señalarse que la zona mostrada parcialmente en la Figura VI.9 abajo y a la derecha resultó ser ópticamente anisótropa al iluminarla con luz polarizada, lo cual sugiere la formación de una estructura α . La Figura VI.10 exhibe el comienzo de la zona precipitada (a continuación de la banda intermetálica) para la experiencia Zr (5 % p. Nb) – Al_2O_3 .

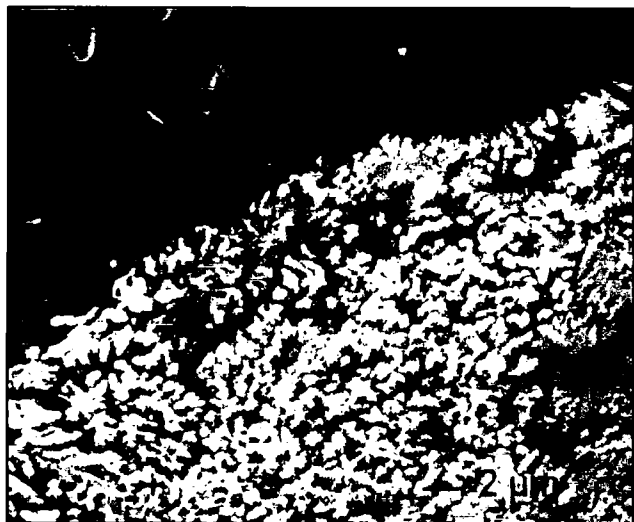


Figura VI.10: Banda intermetálica y comienzo de la zona precipitada correspondiente a la muestra Zr (5 % p. Nb) – Al_2O_3 , tratada a 1200 °C, 4 horas. Aumento: ~ 3200 X M.E.B

El ataque utilizado para revelar los precipitados en los dos casos expuestos no consiguió mostrar una morfología parecida en las muestras con contenidos iniciales de Nb 15 y 20 %. En cambio, se dibujan luego de la banda intermetálica grandes granos equiaxiados, de aspecto típicamente β (Figura VI.1), en cuyo interior no parece haberse producido precipitación (Figura VI.11).

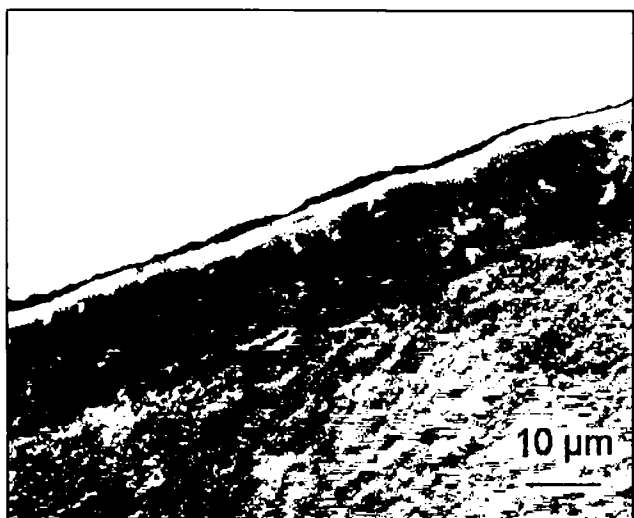


Figura VI.11: Banda intermetálica y comienzo de la zona -en este caso, de solución sólida- correspondiente a la muestra Zr (15 % p. Nb) – Al_2O_3 , tratada a 1200 °C, 4 horas Aumento: ~1600 X. MEB.

Cabe destacar que se advierte una transición *continua* entre los mencionados granos β y aquellos crecidos en el seno del material (que se analizarán en la sección VI.2), especialmente en el caso de la muestra Zr (20 % Nb).

VI.1.2.2 Microanálisis

Las variaciones de la microestructura encontradas para la zona precipitada en presencia del Nb tienen su correlato en la forma de los perfiles de concentración obtenidos mediante el microanálisis cuantitativo. A continuación se presentan barridos lineales por pasos tomados en cada muestra de manera tal de abarcar la totalidad de dicha zona.

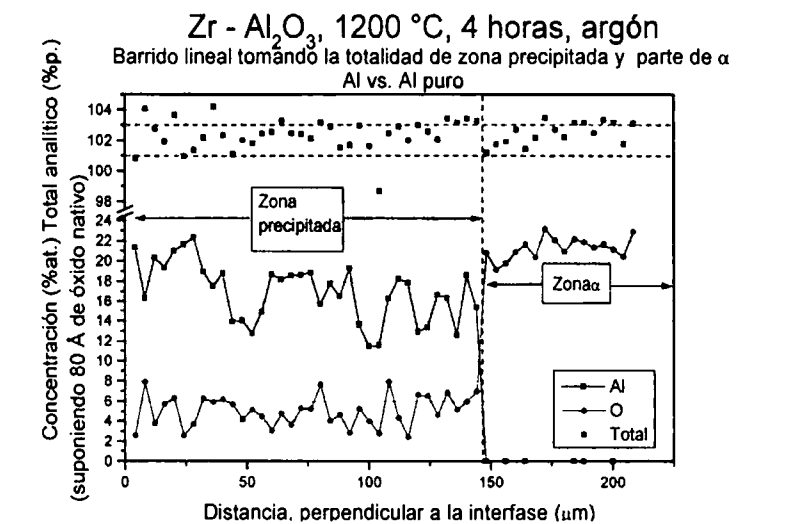


Figura VI.12: Perfiles de concentración en la zona precipitada y parte de zona α ., correspondientes a la muestra Zr puro. Se aprecia claramente el salto en la concentración de Al y O, que coincide en forma aproximada con el límite metalográfico de dicha zona (confrontar con Figura V.2)

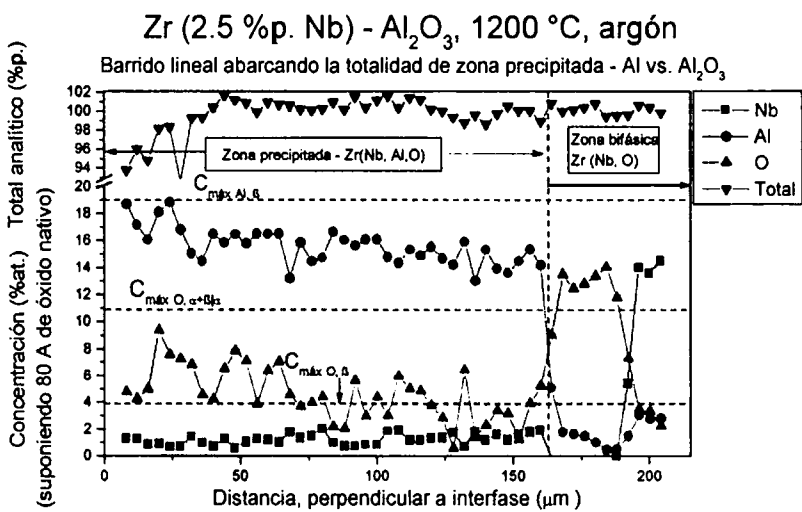


Figura VI.13: Perfiles de concentración en la zona precipitada y parte de zona bifásica, (que se analizará en el próximo párrafo) correspondientes a la muestra Zr (2.5 % Nb).

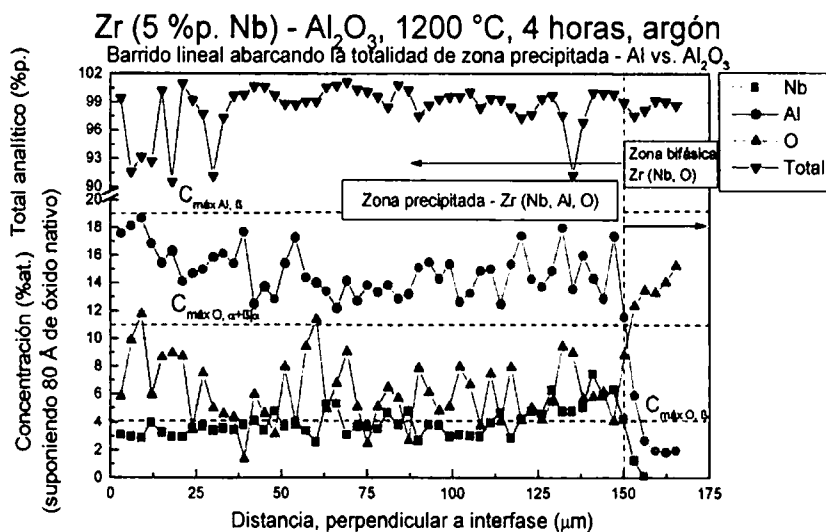


Figura VI.14: Perfiles de concentración en la zona precipitada y parte de zona bifásica (que se analizará en el próximo párrafo), correspondientes a la muestra Zr (5 % Nb).

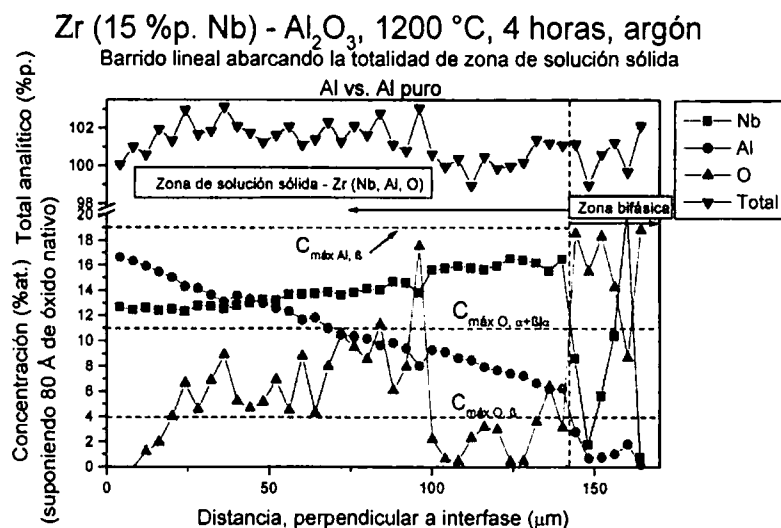


Figura VI.15: Perfiles de concentración en la zona de solución sólida Zr (Nb, Al, O) y parte de zona bifásica, correspondientes a la muestra Zr (15 % Nb).

En la Figura VI.13, es claro el salto en la concentración de Al y O, que corresponde aproximadamente al límite metalográfico de dicha zona (Figura VI.9). En la zona bifásica (ver Figura VI.1) resulta evidente la partición del Nb y el O. $C_{\text{máx O, } \beta}$ y $C_{\text{máx O, } \alpha+\beta}$ indican las concentraciones máximas de O en fase β y en fase α en equilibrio con β a 1200 °C, respectivamente, para el sistema binario Zr-O. Idéntico significado tiene $C_{\text{máx Al, } \beta}$ para el binario Zr-Al. En la Figura VI.14 se mantienen las características del perfil anterior.

En la Figura VI.15, el salto en el contenido de Al y O al pasar a la zona bifásica es aún notable, pero ahora el perfil de concentración de Al es claramente descendente a lo largo de la zona de solución sólida. El perfil de concentración de Nb, por su parte, es correspondientemente ascendente. En la Figura VI.16, el salto en el contenido de Al ha sido

reemplazado por una transición suave. Nuevamente, el perfil de concentración de Al es claramente descendente a lo largo de la zona. El perfil de concentración de Nb, al igual que en el caso anterior, es correspondientemente ascendente.

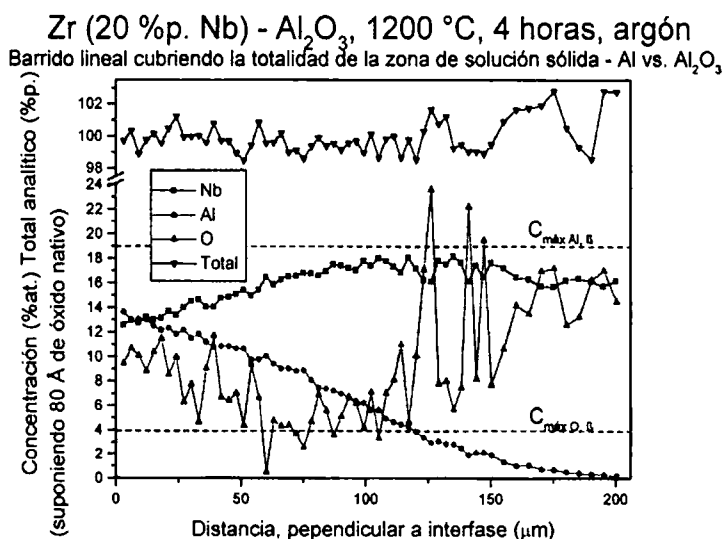


Figura VI.16: Perfiles de concentración en la zona de solución sólida obtenida a partir de Zr (20 % Nb).

VI.1.2.3 Discusión

El examen de la serie de figuras VI.12 a VI.16 da lugar a las siguientes observaciones:

- Existe un cambio cualitativo en la forma del perfil de concentraciones de Al al pasar de la muestra con contenido inicial 5 % Nb a la muestra con contenido inicial 15 % Nb.
- (i) En efecto, en los tres primeros perfiles (Zr puro, Zr-2.5 % Nb y Zr-5 % Nb) se advierte una curva fluctuante con una tendencia suavemente descendente de la concentración, en el sentido de la dirección de difusión. Esto resulta especialmente evidente en las Figuras VI.12 y VI.13. Del mismo modo, se aprecia una tendencia suavemente ascendente en el perfil de concentraciones de Nb en las Figuras VI.13 y VI.14. Al llegar aproximadamente al límite de la zona precipitada, se produce un salto abrupto en los contenidos de Al, O y Nb.
- (ii) Los perfiles de concentración de Al en las Figuras VI.15 y VI.16, por el contrario, exhiben un comportamiento mucho menos fluctuante, acentuándose en cambio la mencionada tendencia descendente. El salto abrupto es de menor magnitud en la muestra Zr (15 % Nb) y ha desaparecido en la muestra Zr (20 % Nb). En este último caso la curva de concentración de Al es casi monótonamente decreciente; además, la curva de concentración del Nb parece revertir su comportamiento creciente en la zona y alcanzar un máximo para cierto contenido de Al.

- Los contenidos de Al medidos en forma puntual en la zona de solución sólida son en todos los casos inferiores al límite de solubilidad sólida en fase β para el sistema binario Zr-Al. Los contenidos de O medidos de igual modo, por su parte, se sitúan en la región $\alpha + \beta$ del diagrama de equilibrio binario Zr-O. De manera análoga a lo expuesto en el Capítulo V, se considera que dichos valores son en realidad promedios ponderados en el caso de las muestras que presentaron precipitación, debido al tamaño pequeño de los precipitados.

La información suministrada por el microanálisis y la metalografía puede entonces resumirse del siguiente modo: para las aleaciones Zr-Nb con contenidos iniciales 2.5 y 5 % Nb, *la zona considerada en este parágrafo presenta precipitación*. A esta conclusión aportan las observaciones microscópicas y el carácter oscilante de la curva de concentración de Al. A su vez, la microscopía indica que esta precipitación es de características más uniformes que la observada en el caso del Zr puro, esto es, *la presencia del Nb afecta el mecanismo celular de crecimiento*. La posible identidad de estos precipitados se discute en la próxima sección; la precipitación podría producirse a partir de una estructura β o $\alpha + \beta$.

En las muestras con contenidos iniciales 15 y 20 % Nb la forma de la curva de penetración de Al y la metalografía sugieren la *ausencia de precipitación*; en lugar de ello se propone la existencia de una región β -Zr (Nb, Al, O) que es retenida durante el enfriamiento. A este respecto, los resultados de Peruzzi⁽²⁾ indican que aleaciones Zr-Nb-Al con bajo contenido de aleantes (Zr [2 Nb 3 Al], Zr [8 Nb 3 Al]) retienen la fase β luego de tratamiento térmico a 730 °C durante 54 días, con etapas intermedias de deformación en frío. Este punto será ampliado en el próximo parágrafo.

En la muestra Zr (15 % Nb) la región Zr (Nb, Al, O) limita con una zona bifásica que, según se verá en la próxima sección, es de tipo α -Zr (Nb, O) + β -Zr (Nb, O). En el caso particular mostrado en la Figura VI.15, el salto en las concentraciones en el sector derecho del gráfico indica el pasaje a través de una zona α . En la muestra Zr (20 % Nb) la región β -Zr (Nb, Al, O) limita mayoritariamente con una región β -Zr (Nb, O), existiendo una transición suave entre estas dos estructuras. El descenso que se observa en la última porción de la curva de concentración de Nb, junto con el pronunciado incremento en la concentración de O en la misma porción, Figura VI.16, podrían indicar tal transición. La zona ubicada en el seno de cada muestra será analizada en el próximo parágrafo.

En cuanto a la evaluación del contenido máximo de Al en la mencionada solución sólida Zr (Nb, Al, O), se deben utilizar las medidas logradas sobre muestras que no presentaron precipitación, esto es, las aleaciones con contenidos iniciales 15 y 20 % Nb. Ello arroja valores del orden del 16-17 % Al para dicho contenido máximo. Finalmente, con el objeto de proponer alguna hipótesis sobre el comportamiento sustitucional del Al y el Nb en la solución sólida Zr (Nb, Al, O), se han utilizado los datos de la Figura VI.16 para poner de manifiesto la variación de la relación Zr:Nb en función del contenido de Al (Figura VI.17):

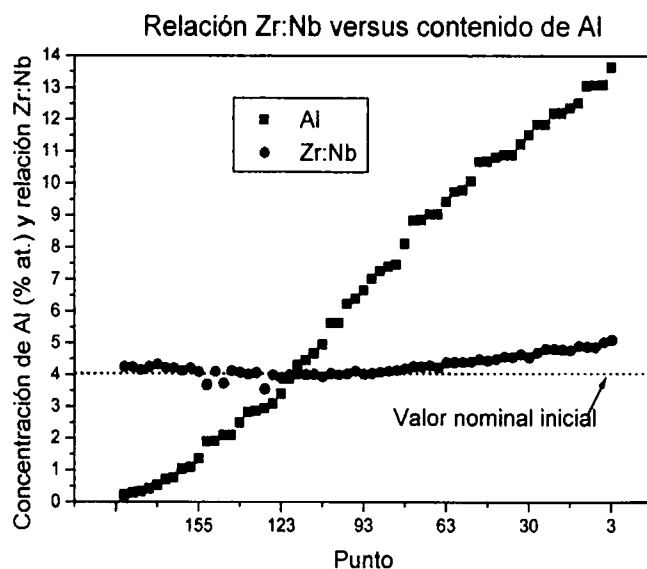


Figura VI.17: Relación Zr:Nb versus contenido de Al en la zona de solución sólida, obtenida a partir de Zr (20 % Nb).

La porción derecha de la curva relación Zr:Nb (curva roja) indica claramente el incremento de dicho cociente conforme aumenta el contenido de Al, hasta alcanzar un valor aproximado $Zr:Nb = 5,3:1$. Dado que la relación atómica inicial es $Zr:Nb = 4,076:1$, ello indicaría que *el Al ha sustituido preferencialmente al Nb en la solución sólida, si se asume que la incorporación intersticial de O no cambia dicha relación inicial*. El ligero aumento de la relación Zr:Nb en la porción izquierda de la curva refleja el descenso de la concentración de Nb registrado cerca de la transición con la región del seno del material (ver parte derecha de la Figura VI.16).

El mismo comportamiento (incremento de la relación Zr:Nb con el incremento del contenido de Al) se observa para la muestra Zr (15 % Nb), aunque en este caso el cociente toma valores menores al nominal inicial ($Zr:Nb = 5,57:1$) para contenidos bajos de Al y alcanza dicho valor inicial para los contenidos máximos de Al. Manteniendo la misma hipótesis con respecto al oxígeno, esta tendencia indicaría un progresivo cambio desde una sustitución preferencial del Zr hasta una sustitución no selectiva a medida que aumenta el tenor de Al incorporado.

VI.1.3. Diagrama ternario Zr-Nb-Al

El corte isotérmico del sistema ternario Zr-Nb-Al a 925 °C, presentado en el Capítulo I (página 22), se debe a Hansen y Raman⁽¹⁾. Dicho corte contiene los siguientes puntos de interés en cuanto a la interpretación de los resultados obtenidos en este trabajo:

- i) Una solubilidad máxima (medida) de Nb creciente en la serie de compuestos binarios Zr_4Al_3 , Zr_5Al_3 (en ambos del orden del 16 % at.) y Zr_2Al (del orden del 19 % at.). Por

su parte, los autores señalan que los compuestos $ZrAl$, Zr_3Al_2 y Zr_3Al probablemente disuelvan solo muy pequeñas cantidades de Nb, esto es, no encuentran un comportamiento “monótono” de la solubilidad de Nb en la serie intermetálica Zr-Al a la temperatura considerada.

- ii) Una solubilidad máxima de alrededor del 10 %at. de Al para la solución sólida β -Zr (Nb) (bcc)
- iii) Para las fases binarias Zr-Al que disuelven Nb, los autores establecen la notación $Zr_xAl_y(Nb)$, excepto para la fase $Zr(Nb)Al_3$. Dicha notación sugiere el reemplazo de los átomos de Zr y Al por parte de los átomos de Nb. Por otra parte, diferencian en nomenclatura a las fases $Zr_5Al_3(Nb)$ y $Zr(Nb)_5Al_3$, sugiriendo que en ese caso el Nb podría reemplazar o bien al Zr selectivamente, o bien a ambos átomos (Zr y Al). La forma de los lóbulos de solubilidad presentados para cada una de las fases mencionadas está en acuerdo con estas hipótesis.

Con respecto al punto i), es interesante señalar que la solubilidad máxima de Nb obtenida para la fase Zr_5Al_3 en este trabajo es de alrededor del 8 % at., esto es, la mitad del valor propuesto por Hansen y Raman. No parece probable que exista una cota en la incorporación dada por el contenido inicial de Nb, puesto que la solubilidad encontrada fue aproximadamente igual para dos contenidos iniciales de Nb distintos (15 % y 20 %). En cambio, este resultado podría deberse a la disparidad entre las temperaturas de trabajo utilizadas o bien a la coexistencia de fases vecinas con mayor capacidad de disolución de Nb, por ejemplo, la solución sólida Zr (Nb, Al, O). La presencia de O como aleante intersticial debe ser también tenida en cuenta.

Del mismo modo, los valores de concentración máxima de Al en la solución sólida β -Zr (Nb, Al) encontrados en las condiciones experimentales de este trabajo fueron mayores que los propuestos en la referencia que se analiza. En nuestro caso, además de la diferencia en las temperaturas, debe nuevamente señalarse la presencia del O en dicha solución sólida.

De acuerdo con el diagrama de la Figura I.11 y las mediciones realizadas en la zona precipitada de las muestras con contenidos iniciales de Nb 2.5 y 5 %, podría suponerse que la fase precipitada en dicha zona es la Zr_2Al o $Zr_2Al(Nb)$.

VI.2. Zona ternaria Zr-Nb-O

VI.2.1 Metalografía y microanálisis

Las estructuras formadas *en el seno* de las muestras pertenecientes a la serie Zr (Nb) – Al_2O_3 pueden ser analizadas en términos del sistema ternario Zr – Nb – O. En la secuencia de micrografías mostradas en las Figuras VI.18 a VI.21 se aprecia la microestructura obtenida en el seno de los distintos materiales que interactuaron con la alúmina. En primer lugar, cabe

destacar que dicha microestructura constituye una *marcada* modificación de la estructura inicial en los materiales considerados. En segundo lugar, el aspecto de la misma sugiere en todos los casos un carácter bifásico; esta hipótesis fue posteriormente confirmada mediante las mediciones de composición con microsonda electrónica.

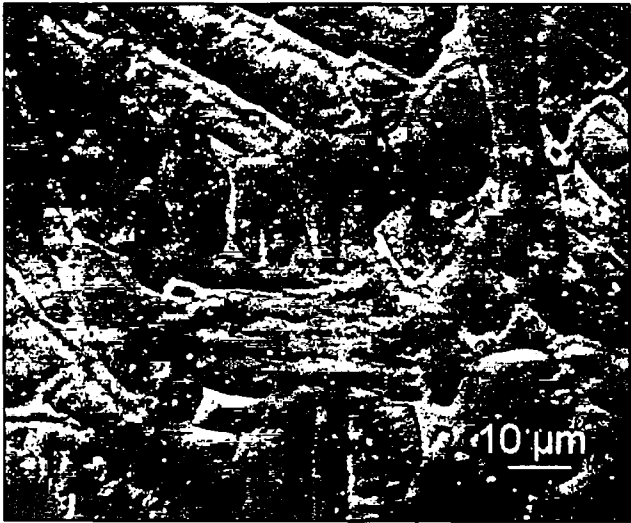


Figura VI.18: Microestructura de la aleación Zr (2.5 p. % Nb) pos interacción con la Al_2O_3 (seno del metal). Aumento: ~ 800 X. MEB

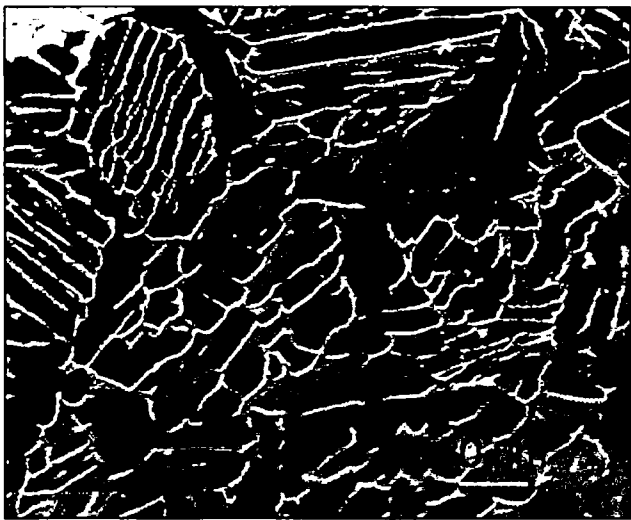


Figura VI.19: Microestructura de la aleación Zr (5 p. % Nb) pos interacción con la Al_2O_3 (seno del metal). Aumento: ~ 400 X. MEB

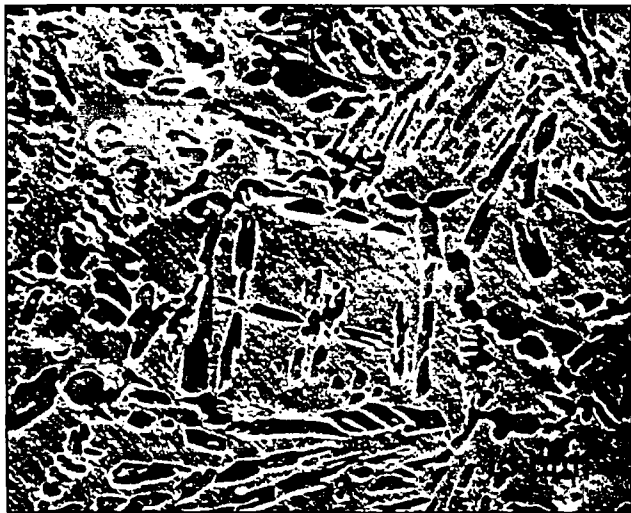


Figura VI.20: Microestructura de la aleación Zr (15 p. % Nb) pos interacción con la Al_2O_3 (seno del metal). Aumento: ~ 400 X. MEB

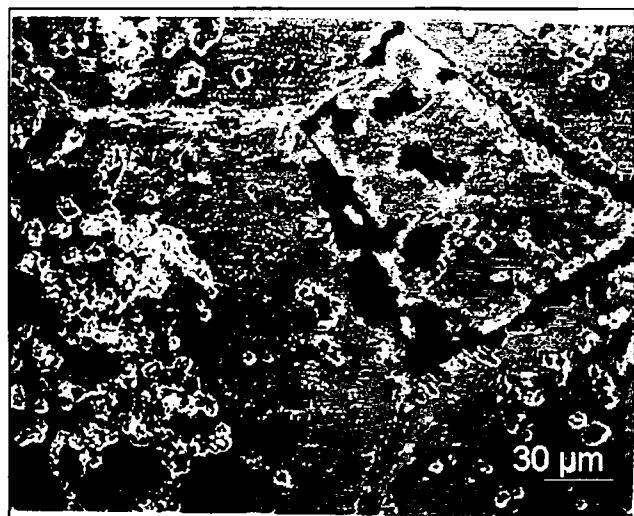


Figura VI.21: Microestructura de la aleación Zr (20 p. % Nb) pos interacción con la Al_2O_3 (seno del metal). Aumento: ~400 X. MEB.

La muestra Zr (2.5 % Nb) (Figura VI.18) exhibió una fase mayoritaria en forma de placas irregulares o alargadas, con bordes redondeados, acompañada por otra que resulta atrapada entre dichas placas. La fase mayoritaria mostró a su vez ser ópticamente anisótropa bajo luz polarizada. Este comportamiento sugiere el crecimiento de una estructura α a alta temperatura en una matriz originalmente β , cuyos remanentes dan lugar a la fase minoritaria.

Las mismas observaciones valen para la muestra Zr (5 % Nb) (Figura VI.19). En algunos casos es posible reconocer el grano β equiaxiado y decorado por la fase α ; la fase mayoritaria sigue siendo esta última.

La relación de cantidades de fase se invierte en el caso de la muestra Zr (15 % Nb) (Figura VI.20); ahora las placas irregulares o bien alargadas constituyen una fracción minoritaria y permiten reconocer, también ocasionalmente, el contorno del grano β equiaxiado. Asimismo, dichas placas exhibieron nuevamente anisotropía óptica frente a la luz polarizada; la fase mayoritaria en cambio no mostró dicha característica. También en este caso el aspecto de la microestructura sugiere su formación a alta temperatura.

En las tres muestras detalladas las mediciones de composición con microsonda electrónica dieron por resultado una partición casi completa del Nb y una diferencia -en algunos casos apreciable- en los tenores de O registrados. para ambas fases. Las composiciones medidas corroboran la hipótesis sugerida por la información metalográfica: la fase identificada como β contiene la casi totalidad del Nb y la fase identificada como α aparece enriquecida en O con respecto a la fase β . Cabe destacar que los contenidos de O se han calculado considerando espesores de óxido nativo de acuerdo con los resultados en la referencia⁽³⁾. Estas mediciones se presentan en la Tabla VI.2, mientras que la Tabla VI.3 exhibe las correspondientes a la muestra Zr (20 % Nb).

Muestra	Fase 1 (β)				Fase 2 (α)			
	Zr (%at.)	Nb (%at.)	O (%at.)	Total (%p.)	Zr (%at.)	Nb (%at.)	O (%at.)	Total (%p.)
2.5 % p. Nb (90 Å)	75.06	11.99	12.91	98.28	78.86	0.00	21.14	101.0
	82.22	14.09	3.65	97.99	77.41	0.00	22.59	101.1
	78.9	11.52	9.57	100.4	78.13	0.00	21.83	100.5
	83.47	12.42	4.11	96.38	78.95	0.00	21.03	100.9
	79.33	11.86	8.81	94.85	81.08	0.16	18.75	98.57
5 % p. Nb (90 Å)	67.2	18.78	13.98	99.61	79.05	0.00	20.94	97.16
	72.7	20.15	7.1	99.07	79.36	0.00	20.64	96.56
	75.14	23.06	1.75	95.88	79.93	0.00	19.97	95.74
	75.53	19.58	4.85	99.27	83.87	0.00 ^(*)	13.30	97.33
	71.64	22.13	6.21	98.43	79.49	0.23 ^(*)	19.22	100.1
15 % p. Nb (100 Å)	78.92	19.68	1.38	98.8	82.16	0.36	17.48	98.29
	75.00	20.40	4.59	100.4	83.75	0.39	15.84	97.00
	73.91	19.27	6.82	100.2	83.09	0.52	16.37	98.93
	74.28	18.95	6.72	101.2	87.24	0.37	12.38	96.33
	76.13	15.24	8.63	101.2	85.05	0.32	14.64	96.64

Tabla VI.2: Composiciones medidas en el seno del metal para las experiencias con Zr(Nb). Los espesores de óxido nativo se han estimado en base a lo expuesto en el Capítulo IV, sección IV.3. (*): Se midió además 1-2 % at. Al

No se realizaron experiencias de difracción de rayos X ni de difracción de electrones, por lo que no pudo verificarse si la fase que se postula β de alta temperatura es retenida en el enfriamiento para alguna de las muestras mencionadas. Sin embargo, el comportamiento observado frente a la luz polarizada y las mediciones de composición llevan a la fuerte presunción de que efectivamente dicha fase ha sido retenida para las tres aleaciones. La literatura existente en torno a este tipo de aleaciones es consistente con esta hipótesis. En efecto, existe acuerdo en que la fase β puede ser parcial o completamente retenida por templado (o aún por enfriamientos más lentos) desde el campo de fase bcc o desde el campo

$\alpha + \beta$, para contenidos de Nb superiores al 7 % ^(2, 4-6). En nuestro caso, debe agregarse que los contenidos de O en la fase β -retenida son relativamente importantes (1.4 a 13.8 % at.).

Por su parte, la muestra Zr (20 % Nb) (Figura VI.21) presentó una morfología caracterizada por granos β equiaxiados, con desarrollo considerable y bordes decorados por una fase precipitada. Asimismo se observaron estructuras con apariencia de precipitados en el seno de dichos granos; es factible suponer que esta fase precipitada se ha formado durante el enfriamiento. Las concentraciones de Nb y O registradas en el borde y el seno del grano -tanto en la fase matriz como en los precipitados- a diferencia de los casos anteriores, no poseen una tendencia clara.

Fase 1				Fase 2			
Zr (%at.)	Nb (%at.)	O (%at.)	Total (% p.)	Zr (%at.)	Nb (%at.)	O (%at.)	Total (%p.)
68.97	16.10	14.89	100.1	52.53	20.59	26.85	97.91
66.71	15.76	17.32	101.5	66.75	18.35	14.36	98.28
63.1	14.83	22.06	101.5	63.98	17.41	18.57	98.13
68.29	16.4	15.31	99.02	54.14	16.04	29.79	102.8
74.64	17.8	7.53	98.19	67.62	17.78	14.59	98.67
69.83	16.58	13.56	98.97	68.15	15.73	16.08	99.29
61.23	14.32	24.45	102.8	73.7	17.12	9.14	97.01

Tabla VI.3: Composiciones medidas en el seno del metal para las experiencias con Zr (20 % Nb)

En la evaluación de las composiciones presentadas en la Tabla VI.3 debe tenerse presente que el tamaño de la fase situada en borde de grano e intragranularmente (fase 2) torna inevitable la contribución de la matriz en una medida con microsonda electrónica. Así, probablemente dichas composiciones poseen un error por defecto en Nb y por exceso en O.

Obviamente, las determinaciones efectuadas no permiten por sí solas establecer la cantidad de O *total* incorporado en la zona que se está considerando, esto es, la composición global de dicha zona.

VI.2.2 Diagrama de equilibrio Zr-Nb-O. Discusión

Los cortes isotérmicos del diagrama de equilibrio Zr-Nb-O a 1000 °C y 1500 °C, evaluados en la referencia⁽⁷⁾, han sido presentados en el Capítulo I. Los puntos

experimentalmente obtenidos en este trabajo, a su vez, se han volcado en el diagrama de la Figura VI.23, que incluye además algunos bordes de campos de fase dibujados en forma tentativa (ver discusión abajo). Para una mayor comodidad en la lectura, se repite el corte isotérmico a 1500 °C en la Figura VI.22:

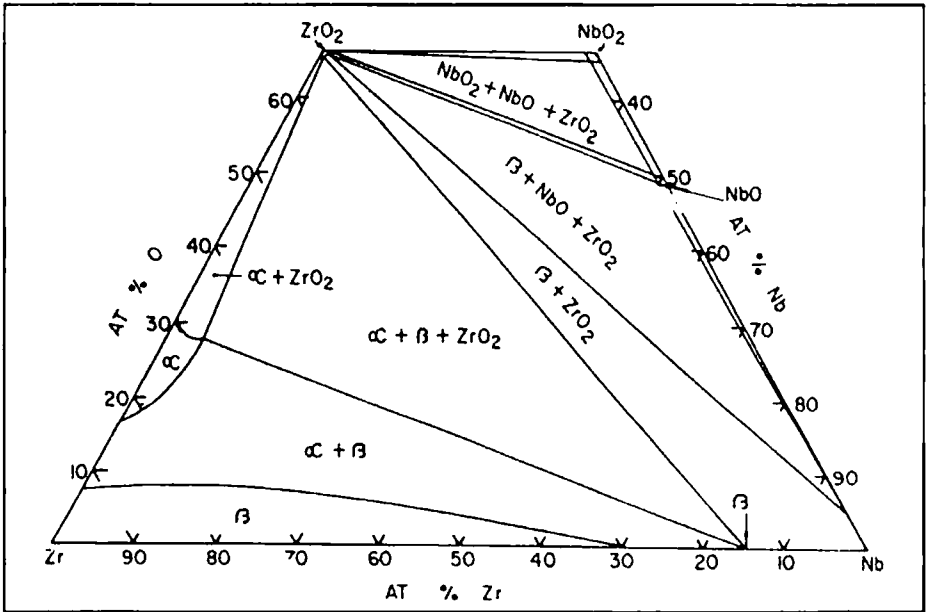


Figura VI.22: Corte isotérmico del diagrama Zr-Nb-O a 1500 °C (evaluado) (7)

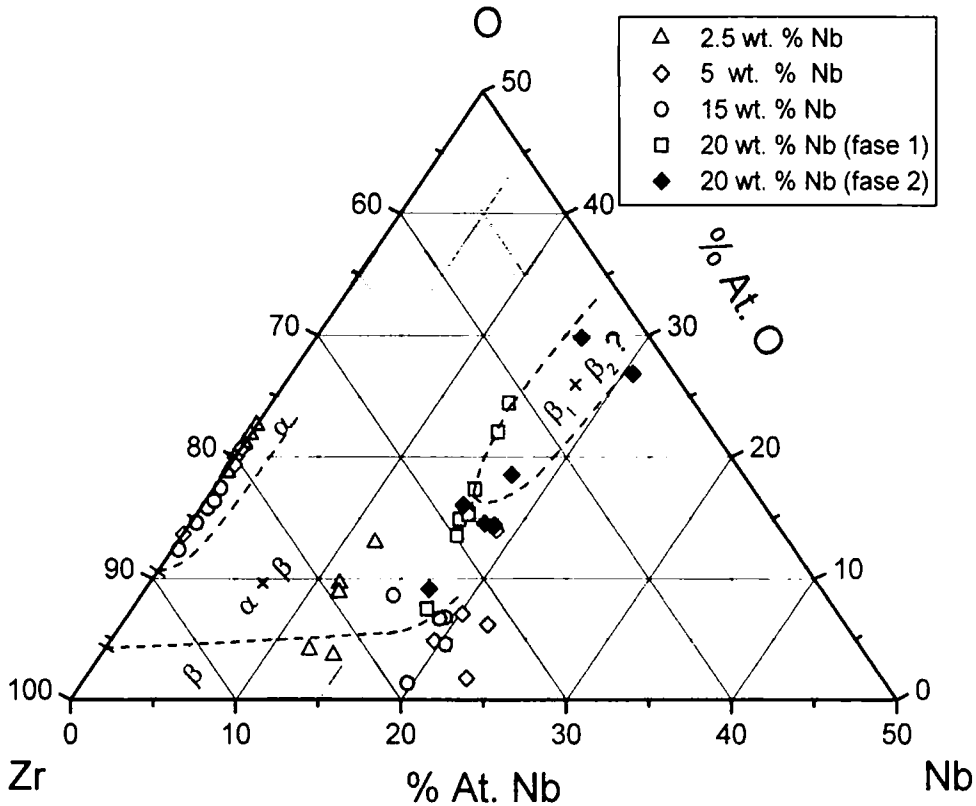


Figura VI.23: Composiciones de puntos aislados, medidas a 1200 °C en este trabajo. Los contenidos de O se han calculado considerando espesores de óxido nativo de acuerdo con la referencia (3). Las composiciones rotuladas 20 % Nb (fase 1) corresponden a la matriz equiaxiada, las rotuladas fase 2 corresponden a precipitados de borde de grano e intragranulares. Se incluyen bordes de campos de fase tentativos.

La comparación de los diagramas evaluados a 1000 °C y 1500 °C con los puntos experimentales obtenidos a 1200 °C permite formular las siguientes observaciones:

- 1) La solubilidad máxima de Nb en la fase α es del orden del 2 % at. a 1000 °C y del orden del 8 % at. a 1500 °C en los diagramas evaluados; por lo que cabría esperar un valor intermedio para la temperatura de 1200 °C. Por otra parte, Abriata y Bolcich⁽⁸⁾ han puntualizado que la solubilidad de Nb en fase α se incrementaría con la adición de O. Los valores medidos experimentalmente en este trabajo son sensiblemente inferiores a los estimados por Asundi y colaboradores, si bien cabe suponer que dichos valores medidos no corresponden a la situación de equilibrio.
- 2) La solubilidad máxima de O evaluada en la fase β es del orden del 2 % at. a 1000 °C y del orden del 9 % at. a 1500 °C. Así, a 1200 °C es posible suponer valores de solubilidad intermedios dentro de ese rango, lo que es aproximadamente verificado por las medidas obtenidas en nuestro caso para las muestras con tenores iniciales de Nb de 2.5, 5 y 15 %.
- 3) Las medidas efectuadas en la muestra Zr (20 % Nb) se muestran en conflicto con la mencionada evaluación. No se encontró una fase con tenores de Nb suficientemente altos como para justificar la inclusión de la composición global de esta zona en el triángulo de compatibilidad $\alpha\text{Zr}-\beta\text{Nb}-\text{ZrO}_2$. Por otra parte, las composiciones medidas en las estructuras distinguibles metalográficamente no parecen estar de acuerdo con la tendencia esperable para las tie-lines (líneas de equilibrio de fases) en el campo $\alpha + \beta$. En particular, los contenidos de O son, en numerosos puntos, mucho mayores que la solubilidad máxima estimada para la fase β .

Con respecto a la dificultad planteada en el punto 3), cabe señalar que las secciones isotérmicas evaluadas por Asundi y col. descartan en particular la propuesta efectuada por Shurin y Loktinov a 1000 °C⁽⁹⁾. En dicha propuesta, la forma de los campos α , $\alpha + \beta$ y β en la esquina rica en Zr es considerablemente diferente y la solubilidad máxima de O estimada para la fase β , mucho mayor. La Figura VI.24 da cuenta de esas características.

Los valores de solubilidad de O en fase β medidos en este trabajo para la muestra con contenido inicial 20 % Nb (Tabla VI.3 y Figura VI.23) se muestran más en acuerdo con el corte propuesto por Shurin y Loktinov. Aún así, tampoco en este caso es clara la interpretación de la microestructura, teniendo en cuenta los contenidos de Nb y O determinados. Nuevamente, los tenores de Nb en la fase de borde de grano son demasiado bajos para asignarlos a una estructura tipo $\beta\text{-Nb (Zr)}$ y sumamente altos para corresponder a la fase $\alpha\text{-Zr (Nb, O)}$. La validez del comentario efectuado en la sección anterior, relativo a los efectos de matriz, implicaría postular como más probable la primera opción, esto es se estaría en presencia de una descomposición incipiente de tipo $\beta \rightarrow \beta_1 + \beta_2$, a una fase más rica en Nb.

En ese caso, dichos efectos darían por resultado un contenido de O medido por exceso y una concentración de Nb medida por defecto.

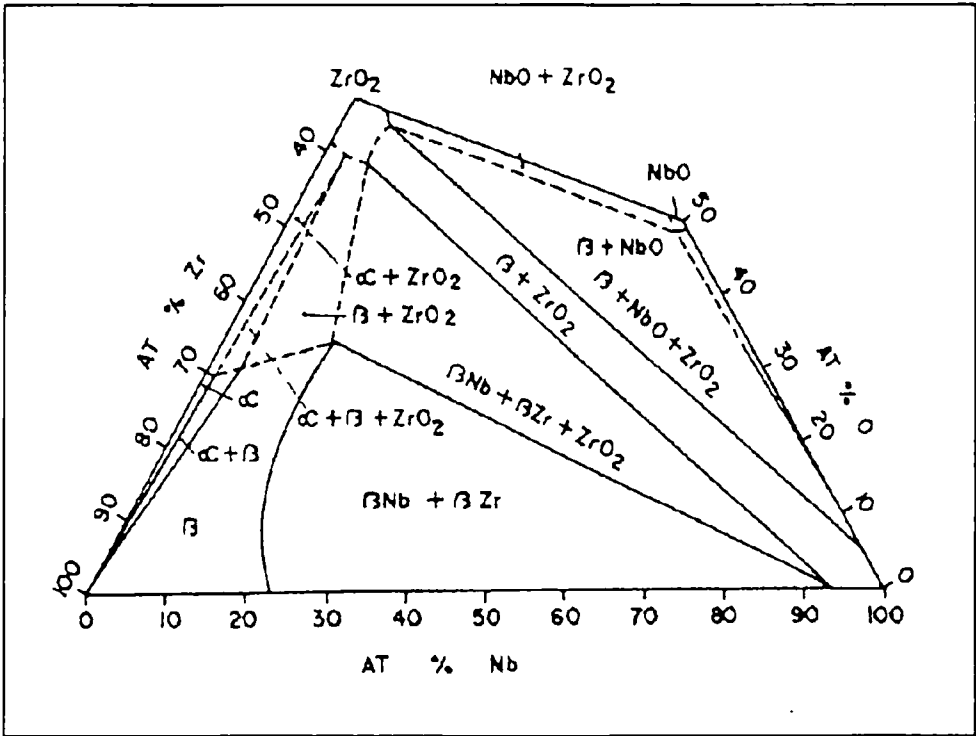


Figura VI.24: Corte isotérmico del diagrama Zr-Nb-O a 1000 °C, propuesto por Shurin y Loktinov ⁽⁹⁾

Si bien es claro que se requiere mayor trabajo experimental para dilucidar este punto, debe señalarse que existen estudios previos que aportarían indicios para una posible explicación.

En efecto, en la literatura ha sido informada *la modificación del gap de miscibilidad de sistemas binarios de tipo [Ti,Zr,Hf]-X (X un estabilizador β) en presencia de elementos intersticiales*. Recordemos, por otra parte, que en el caso de sistemas binarios tipo Zr-Nb (ver Capítulo I) dicho gap de miscibilidad está directamente asociado al fenómeno de descomposición de la fase β. Así, Khaled, Narayanan y Copley propusieron⁽¹⁰⁾, con relación al sistema Hf-Ta, que la localización y estabilidad del gap son funciones del contenido de intersticiales de las aleaciones estudiadas. A su vez, Nakai, Kinoshita y Kitajima⁽¹¹⁾ efectuaron observaciones similares para el sistema Nb-Zr, dibujando la forma aproximada del gap a partir de experiencias realizadas a 1200 °C en aleaciones base Nb con contenidos de Zr de hasta el 50 %.

Estos últimos autores introdujeron distintos tenores de O y N controlando la atmósfera bajo la cual realizaron sus experiencias, las que fueron analizadas mediante técnicas de metalografía óptica, difracción de rayos X y difracción de electrones. Los resultados indicaron la formación de la estructura β_{Nb} - β_{Zr} a 1200 °C, producida en forma celular y promovida por la presencia del O. En efecto, la estructura cristalina, parámetros de red, relaciones de orientación y contenido de Zr de cada precipitado eran casi o completamente los mismos que

los correspondientes a la mezcla $\beta_{Nb} + \beta_{Zr}$ en el sistema binario Nb-Zr, a temperaturas menores y sin O. En otras palabras, *en un rango de temperaturas que corresponde al campo monofásico β en el sistema binario -ver diagrama Zr-Nb, Capítulo I- el agregado de elementos intersticiales estabiliza la mezcla $\beta_{Nb} + \beta_{Zr}$* . Estas observaciones son a su vez consistentes con el corte isotérmico de Shurin y Loktinov a 1000 °C y podrían proveer la base para interpretar las composiciones medidas en el presente trabajo para la muestra con contenido inicial 20 % Nb., en términos de una descomposición incipiente de la fase β a una fase más rica en Nb. La fase β encontrada en las muestras con menores contenidos iniciales de Nb también podría sufrir este tipo de transformación.

VI.3 Conclusiones generales

La diferente movilidad del Al y el O en los procesos de difusión-reacción desarrollados durante la interacción $Zr(Nb) - Al_2O_3$ se refleja claramente en la microestructura de las muestras analizadas, dando por resultado una distancia de penetración diferente para ambos aleantes. Este hecho a su vez permite desacoplar el análisis de dicha microestructura en dos regiones, con y sin Al respectivamente. La primera consta de dos subregiones: banda intermetálica y zona de solución sólida, esta última con o sin precipitación.

Para la banda de formación de compuestos intermetálicos Zr-Al (Nb, O) y la zona de solución sólida se determinó que:

- La secuencia de formación de fases esperable de acuerdo con el diagrama de equilibrio binario Zr-Al no es la efectivamente obtenida, dado que ésta última no incluye al compuesto Zr_2Al .
- En las condiciones experimentales ensayadas, esto es, *en la situación de coexistencia metaestable de varios compuestos intermetálicos* el Nb muestra una tendencia a una disolución preferencial, exhibiendo un mayor tenor aquellos compuestos con menor contenido de Al. A su vez, la solución sólida Zr (Nb, Al, O) presenta una solubilidad máxima de Nb mayor que cualquiera de los compuestos identificados. La utilización de aleaciones con distintos contenidos iniciales de Nb permitió obtener una idea de los contenidos máximos de Nb admitidos por algunas de las fases identificadas, en la situación de par difusional.
- El comportamiento del O sigue la misma tendencia encontrada en aleaciones Zr-Al, esto es, una disolución preferencial en los compuestos ricos en Zr.
- El Nb aparentemente inhibe la ocurrencia del fenómeno de precipitación celular descrito en el Capítulo V. A su vez, el hecho de no observarse precipitación en la zona de solución

sólida para los tenores iniciales de Nb 15 % y 20 % indica que la adición de este aleante estabiliza la solución sólida Zr (Nb, Al, O), a partir de un cierto contenido de Nb.

- El estudio de la relación Zr:Nb en función del contenido de Al, en la zona de solución sólida, indicó tendencias en el comportamiento sustitucional del Al en las aleaciones con contenidos iniciales de Nb 15 y 20 % en peso.

En cuanto a la región situada en el seno de las muestras consideradas, se concluye que:

- Para las aleaciones con contenidos iniciales de Nb 2.5, 5 y 15 %, la adición de O desplaza la composición global a una región bifásica $\alpha + \beta$ del diagrama de equilibrio Zr-Nb-O a la temperatura de 1200 °C.
- Para la aleación con contenido inicial Zr (20 % Nb), no resulta clara la interpretación de la microestructura obtenida. Posiblemente, la composición global caiga en un campo de tipo $\beta - \text{Zr (Nb, O)} + \beta - \text{Nb (Zr)}$ a dicha temperatura.

Referencias

- (1) R.C. Hansen, A. Raman, "Alloy Chemistry of σ (β -U)-related Phases. III. σ -Phases with non Transition elements", Z. Metallkd., **61**, 2, 115-120 (1970)
- (2) Peruzzi, Tesis Doctoral, Instituto Balseiro, CAB-CNEA (1999)
- (3) D. Khatamian, S.D. Lalonde, "Crystal Structure of Thin Oxide Films Grown on Zr-Nb Alloys Studied by RHEED", AECL Report -11275 (1996)
- (4) V.N. Shemyakin, G. D. Baynova, "Influence of Thermocycling Treatment on the Structure and Properties of Zirconium Alloys with 2.5 % Nb", Phys. Met. Metall, **56**, 5, 108-112 (1983)
- (5) P. van Effenterre, G. Cizeron, P. Lacombe, "Etude des Transformations Structurales de l'Alliage Zirconium-Niobium a 8 % pds. Nb", J. Nucl. Mat., **31**, 269-278 (1969)
- (6) B.A. Cheadle, S. A. Aldridge, "The Transformation and Age Hardening Behaviour of Zr-19 wt. % Nb", J. Nucl. Mat., **47**, 255-258 (1973)
- (7) M.K. Asundi, S.P. Garg, P. Mukhopadhyay, G. P. Tiwari, A. Saroja, "The Niobium-Oxygen-Zirconium System", J. Alloy Phase Diagrams, **2**, 2, 141-148 (1986)
- (8) J. P. Abriata, J. C. Bolcich, "The Niobium-Zirconium System", Bull. Alloy Phase Diagrams, **3**, 1, 34-44 (1982)
- (9) A.K. Shurin, V.A. Loktinov en "Constitution Diagrams of Metallic Systems", Nauka Publication, Moscow, 82-87 (1971)
- (10) T. Khaled, G. H. Narayanan, S. M. Copley, "The Effect of Interstitials on Phase Equilibria in P[Ti, Zr, Hf]-X [β -Stabilizer(s)] Alloy Systems", Metall. Trans. 12A, 293-298 (1981)
- (11) K. Nakai, C. Kinoshita, S. Kitajima, "Effects of Oxygen and/or Nitrogen on Phase Transformations Above the Monotectoid Temperature in Nb-Zr Alloys", J. Nucl. Mat., **98**, 131-143 (1981)

Resumen final y conclusiones

En esta Tesis se ha iniciado en nuestro laboratorio el estudio de la interacción metal-cerámico Zr-Al₂O₃ y Zr(Nb)-Al₂O₃, desde el punto de vista de los pares difusionales formados con esos materiales. Dado el fuerte carácter reactivo del Zr, dicha interacción produjo la formación de un conjunto de fases a alta temperatura, en cada una de las condiciones de tiempo y temperatura ensayadas.

Podemos dividir las conclusiones del presente trabajo en metodológicas (relativas a los métodos de caracterización empleados) y temáticas (relativas a las líneas de trabajo desarrolladas).

En lo relativo a las *técnicas de caracterización* utilizadas, se concluye que:

- La particular configuración de las fases formadas (esto es, capas sucesivas perpendiculares a la dirección principal de difusión) dio lugar a problemas específicos en la identificación de dichas fases tanto por difracción de rayos X como por microanálisis cuantitativo. Con respecto a la primera técnica, ninguno de los métodos de análisis de la información experimental utilizados produjo una identificación unívoca del conjunto de fases formadas en cada caso, en el lado metálico del par. Sobre el lado cerámico en cambio, se identificó sin ambigüedad la fase producto ZrO₂.
- Sobre la segunda técnica (microanálisis) debe señalarse que la presencia del O en el sistema metal-cerámico obligó a introducir métodos de análisis de película delgada para obtener composiciones confiables. Asimismo, el hecho de que el borde del componente metálico (considerando la probeta en corte transversal) constituyera una región de interés suscitó la necesidad de evaluar cuidadosamente los efectos causados por la topografía de dicho borde en las composiciones medidas. Con respecto a este último punto, se comprobó que el simple proceso de normalización de los datos al 100 % atómico permite minimizar dichos efectos.
- Con los recaudos mencionados, fue posible utilizar el microanálisis en la identificación de un conjunto de fases intermetálicas y soluciones sólidas en los sistemas Zr-Al-O y Zr-Nb-Al-O. Los contenidos de O de dichas fases fueron evaluados cuantitativamente, lo cual permitió además formular hipótesis sobre la solubilidad de este elemento en dichas fases *en la situación de coexistencia metaestable*. En los sistemas estudiados en el presente trabajo, las observaciones metalográficas resultaron imprescindibles para el proceso de identificación.

Con respecto a las *líneas temáticas* desarrolladas, se concluye que:

- La complejidad de la microestructura obtenida en cada muestra condujo a separar el análisis de las diferentes regiones identificadas en la zona de difusión. Así, se estudiaron tres tipos de capas: banda intermetálica, zona precipitada y zonas de solución sólida.
- La secuencia de fases intermetálicas obtenidas en los pares Zr-Al₂O₃ y Zr(Nb)-Al₂O₃ permitió evaluar el comportamiento del O y el Nb como aleantes minoritarios dentro del sistema Zr-Al, en forma intersticial y sustitucional respectivamente. Con respecto al O, se encontró una tendencia manifiesta al aumento de la solubilidad conforme disminuye el contenido de Al de los compuestos intermetálicos Zr-Al, a 1200 °C y 1300 °C. A 1050 °C dicha tendencia es menos clara, pudiendo observarse una toma preferencial de O por parte del compuesto Zr₅Al₃. Se considera que la explicación para estas tendencias, en el contexto de un par difusional, debe formularse en términos de la estructura cristalina de cada una de las fases —esto es, la existencia de sitios favorables para la incorporación de O- y la *competencia* entre ellas por la toma del elemento intersticial. Por su parte, la solubilidad de Nb en los compuestos intermetálicos Zr-Al, a 1200 °C, mostró un comportamiento similar, es decir, aumento para una disminución del contenido de Al. Asimismo, la incorporación de O en los compuestos Zr-Al-Nb (Nb minoritario) observó la misma tendencia.
- El estudio de la zona precipitada en los pares Zr-Al₂O₃ se orientó a determinar sus fases constitutivas y mecanismo de formación. Se postuló -en base a la evidencia morfológica y los resultados de la microscopía analítica de transmisión- un mecanismo de precipitación celular o discontinua de la fase Zr₃Al en una matriz Zr (Al, O). Asimismo, las observaciones morfológicas y el microanálisis cuantitativo sugieren fuertemente que las colonias celulares tienen su origen en granos que poseyeron estructura β a alta temperatura. Dichos granos coexisten con otros de estructura α en regiones de tipo α + β. Por otra parte, la adición progresiva de Nb en el caso de los pares Zr(Nb)- Al₂O₃ modifica el carácter de la precipitación, hasta anularla en el caso de las muestras con contenidos iniciales 15 y 20 %.
- En cuanto a las soluciones sólidas formadas a partir de pares Zr-Al₂O₃, se encontró que el contenido de O en la fase α-Zr (O) depende de la temperatura y tiempo de tratamiento térmico. Asimismo, los perfiles de concentración de Al y O en la muestra tratada a 1050 °C durante 428 horas evidencian que la solubilidad del O en Zr disminuye con el agregado de Al.

- El estudio de la relación Zr:Nb en función del contenido de Al, en las zonas de solución sólida Zr (Nb, Al, O) (en pares Zr(Nb)- Al₂O₃), indicó tendencias en el comportamiento sustitucional del Al en las aleaciones con contenidos iniciales de Nb 15 y 20 % en peso.

Si bien los pares difusivos Zr-Al₂O₃ y Zr(Nb)-Al₂O₃, considerados como sistema, se encuentran fuera del equilibrio en los rangos de temperatura y tiempo estudiados, permiten extraer información experimental relativa a los sistemas ternarios y cuaternarios que involucran. La evaluación conveniente de dicha información (proveniente de los tres tipos de zona mencionados), aporta al conocimiento de los correspondientes diagramas de equilibrio. Así, debe señalarse que:

- Considerando las discontinuidades en los perfiles de concentración de Al y O como indicadores de posibles equilibrios locales en las interfases que presentan dichas discontinuidades, se formuló una propuesta para la esquina rica en Zr del diagrama de equilibrio Zr-Al-O, a la temperatura de 1050 °C. Dicha propuesta implica la modificación del corte tentativo presentado por Gukelberger y Steeb a 1130 °C. En efecto, en el presente trabajo se midió una solubilidad apreciable (del orden del 10 % at.) para el Al en la solución sólida α -Zr (O) a 1050 °C, lo que redundó en un cambio en la forma de los campos de fase α , β , $\alpha + \beta$ y $\alpha + \text{Zr}_2\text{Al}$ del mencionado diagrama.

Asimismo, se obtuvieron valores para las extensiones ternarias de los campos de fase de tipo Zr_xAl_yO_z, al medirse los contenidos de O de las diferentes fases intermetálicas en el sistema Zr-Al.

A 1200 y 1300 °C, los perfiles de concentración para el único tiempo de tratamiento experimentado indican una solubilidad de Al en α -Zr (O) extremadamente baja.

- En cuanto al sistema Zr-Nb-Al-O, la diferente movilidad del Al y el O en aleaciones Zr-Nb permitió desacoplar el análisis, obteniéndose resultados para diferentes subsistemas en diferentes regiones de una misma muestra. De este modo, la banda intermetálica y regiones de solución sólida remiten al sistema Zr-Nb-Al (con O como impureza) y la zona central de las muestras, al sistema Zr-Nb-O. En el primer caso, se obtuvieron valores de solubilidad máxima de Nb a 1200 °C, en compuestos intermetálicos Zr_xAl_y y en presencia de O. También se obtuvieron valores de solubilidad máxima de Al para el caso de las soluciones sólidas β -Zr (Nb, Al, O).

En la zona central de las muestras los resultados indicaron que la aleación Zr (Nb, O) formada se encuentra en el campo bifásico $\alpha + \beta$ para contenidos iniciales de Nb 2.5, 5 y 15 %. La microestructura formada en el caso de la muestra con contenido inicial 20 % Nb, en cambio, no tiene una interpretación clara, considerándose que probablemente sea el

resultado de una descomposición incipiente de la fase β -Zr (Nb, O) a una fase más rica en Nb.

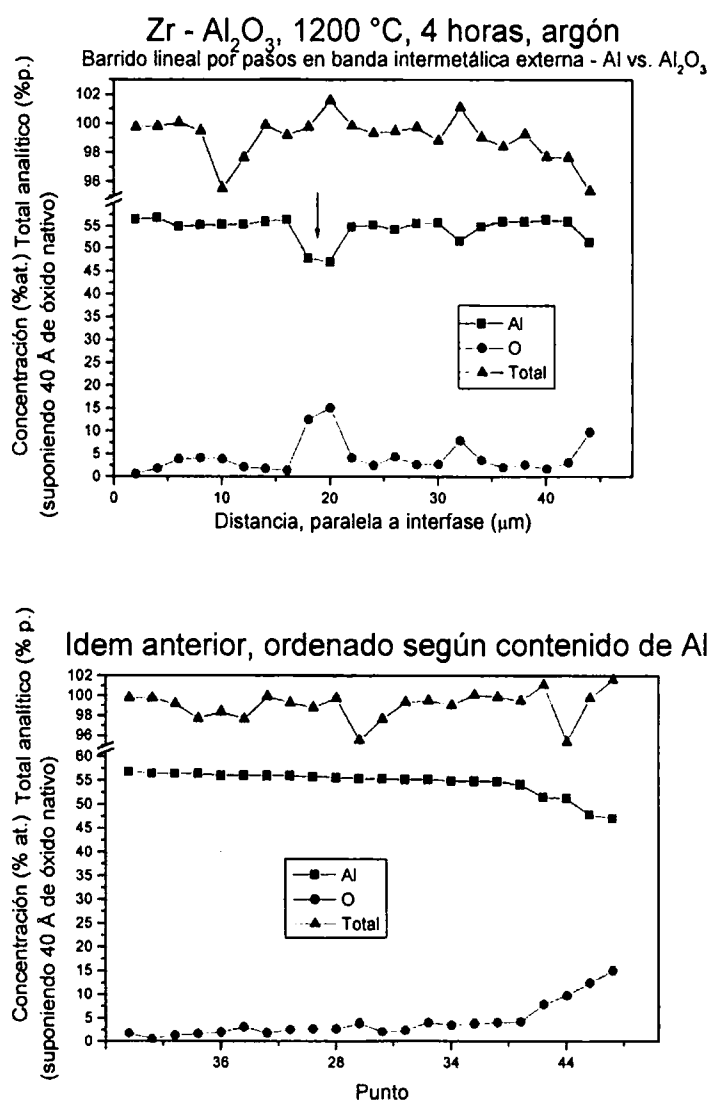
Sugerencias para futuros trabajos

La consideración de las anteriores conclusiones permite formular las siguientes sugerencias de líneas de trabajo:

- A. Profundizar el estudio del comportamiento del O como elemento intersticial frente a las aleaciones Zr-Al, desde el punto de vista de su solubilidad. Dicho estudio podría complementarse con cálculos termodinámicos en línea con el modelo propuesto por Clark y Wu (Capítulo IV).
- B. Estudiar detalladamente el mecanismo de precipitación celular o discontinua en aleaciones Zr-Al-O. Ello implicaría esclarecer la secuencia completa de transformaciones producidas en diferentes tratamientos térmicos para una variedad de composiciones y velocidades de enfriamiento. Para ello resulta indispensable la utilización de técnicas de microscopía electrónica de transmisión. En efecto, la gran resolución espacial de ese instrumento posibilitaría realizar tanto experiencias de difracción de electrones en áreas elegidas (matriz y precipitados) como perfiles cuantitativos de concentración transversales y longitudinales *en el interior* de las fases que componen la colonia celular.
- C. Extendiendo el punto anterior, dilucidar el rol del Nb en la inhibición del mecanismo celular de precipitación en el presente sistema.
- D. Completar el estudio de la esquina rica en Zr del diagrama Zr-Al-O, corroborando los resultados obtenidos en el presente trabajo con tratamientos térmicos de aleaciones ternarias convenientemente elegidas, en procura de obtener condiciones de equilibrio.
- E. Corroborar las tendencias de la solubilidad de Nb en compuestos intermetálicos Zr-Al, estudiando los sitios de preferencia para la sustitución de ese elemento en cada una de las estructuras Zr-Al.
- F. Continuar el estudio del sistema Zr-Nb-O en la región de contenidos de O menores al 40 % at. Para ello debe estudiarse detalladamente la modificación del gap de miscibilidad ($\beta_{Zr} + \beta_{Nb}$) presente en el sistema binario Zr-Nb frente a agregados de O. Asimismo, deben realizarse los correspondientes tratamientos térmicos con aleaciones de composiciones tales que permitan definir claramente los bordes de los campos de fase β -Zr (Nb, O) y β -Zr(Nb, O) + β -Nb (Zr, O).

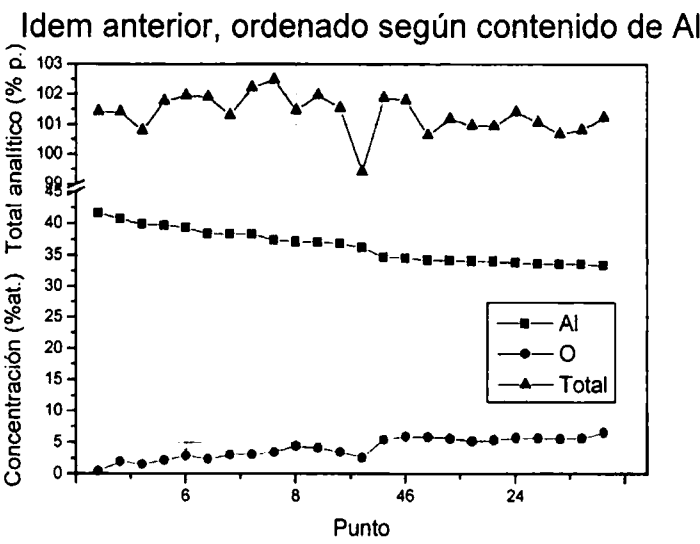
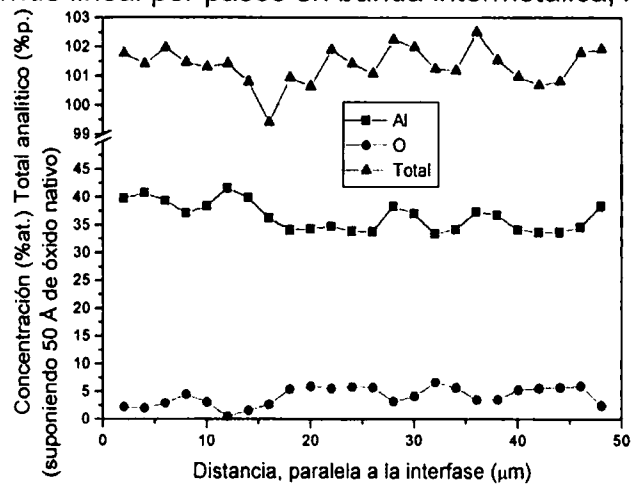
Apéndice I: Barridos lineales por pasos obtenidos en zonas de composición intermetálica en los sistemas Zr-Al- O y Zr-Nb-Al-O

i) Sistema Zr-Al-O, experiencia a 1200 °C

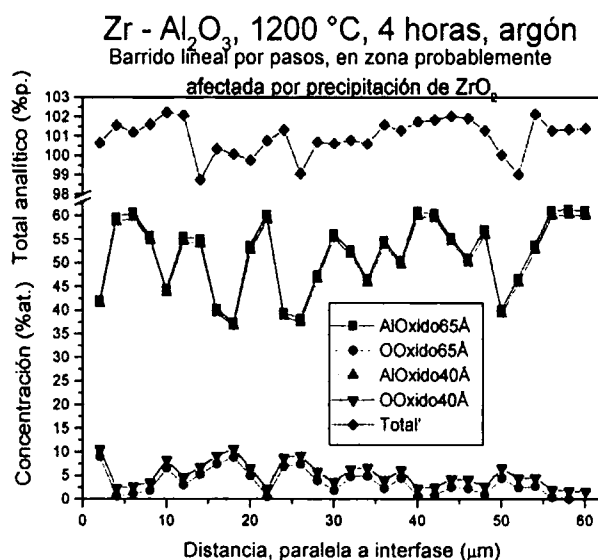


Figuras A.I.1 a y b: Concentraciones de Al y O medidas en un barrido lineal por pasos (1 punto cada 2 μm) sobre una banda intermetálica externa. Distribución “topográfica” y por contenido de Al. La flecha indica un lugar de posible precipitación de ZrO_2 . Aún descartando por este motivo los puntos de alto contenido de O (tres últimos puntos a la derecha en el último gráfico) la tendencia indica un aumento del contenido de O con la disminución del de Al. La fase mayoritariamente medida es Zr_2Al_3 (II en Figura IV.11). La flecha indica un posible precipitado de ZrO_2 .

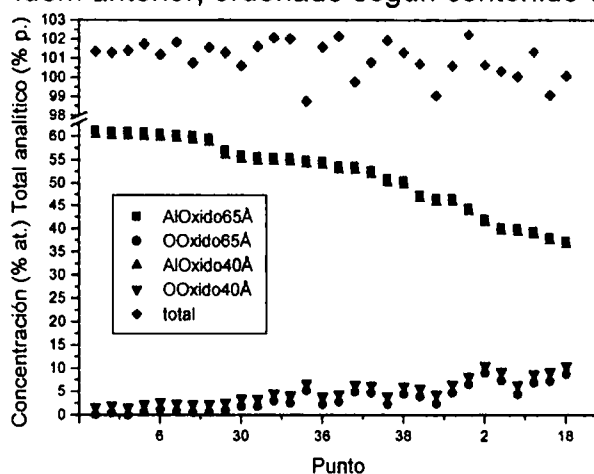
Zr - Al₂O₃, 1200 °C, 4 horas, argón
 Barrido lineal por pasos en banda intermetálica, Al vs. Al₂O₃



Figuras A.I.2 a y b: Concentraciones de Al y O medidas en un barrido lineal por pasos (1 punto cada 2 μm) sobre una banda intermetálica anterior a zona precipitada (Zona Intermetálica II en Figura IV.11). Distribución “topográfica” y por contenido de Al. Fases sugeridas: Zr₃Al₂O_x y Zr₅Al₃O_x.



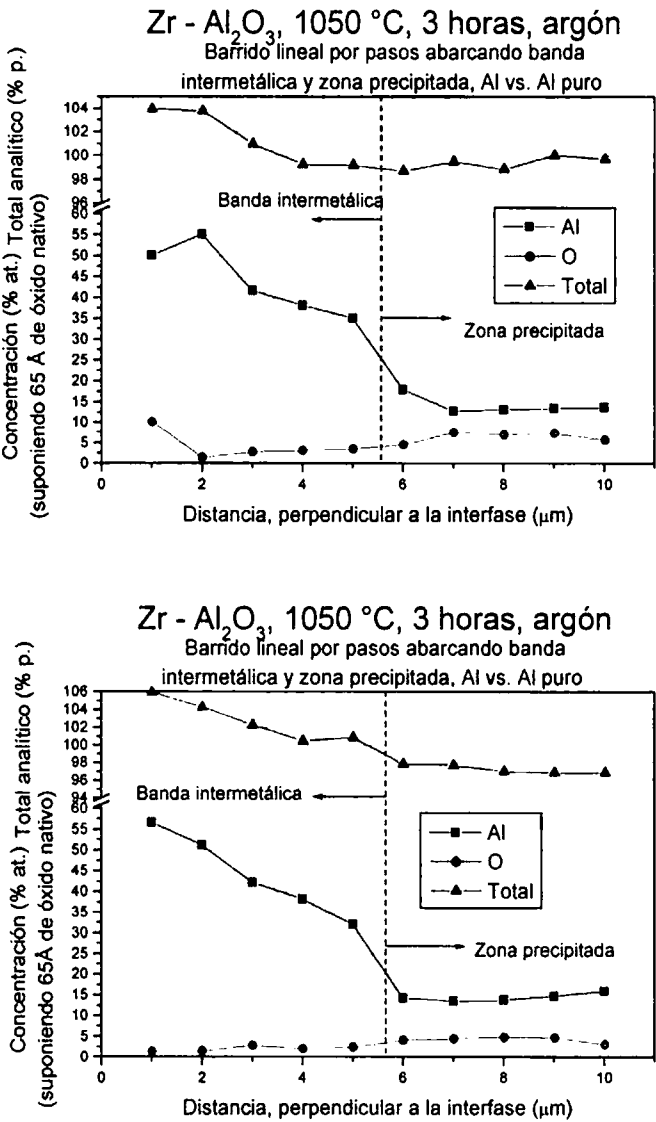
Idem anterior, ordenado según contenido de Al



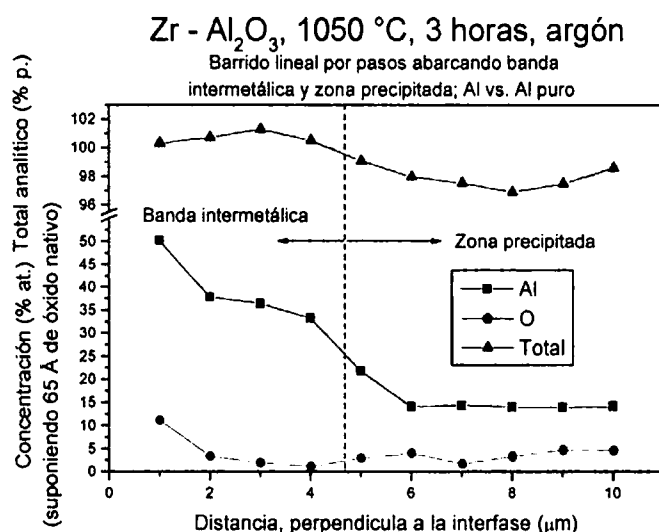
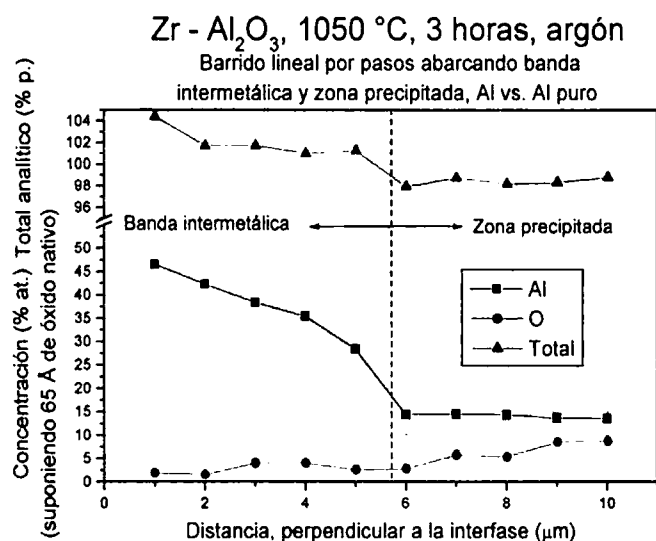
Figuras A.I.3 a y b: Concentraciones de Al y O medidas en un barrido lineal por pasos (1 punto cada 2 μm) sobre una banda intermetálica con posible presencia de ZrO₂ precipitada. Distribución “topográfica” y por contenido de Al. Se calculan las concentraciones de O y Al para dos valores propuestos de espesor de óxido nativo, admitiéndose la posibilidad de precipitación de ZrO₂ en los puntos que muestran un incremento en la concentración de O. Aun así (esto es, descartándose los puntos de concentración ≈ 8-10 % at. O) la tendencia exhibida por el gráfico indica un aumento en el contenido de O con la disminución del de Al. Se aprecia un gradiente de concentración de Al en la fase Zr₂Al₃.

ii) Sistema Zr-Al-O, experiencias a 1050 °C

La muestra tratada a 1050 °C durante 3 horas presentó un pronunciado gradiente de composición en Al en la dirección de difusión. Por este motivo se evaluaron los contenidos de O y Al en barridos lineales siguiendo esa dirección (esto es, en forma perpendicular a la interfase) y considerando un punto cada 1µm. Los resultados no evidencian una tendencia definida para los contenidos de O en la banda de composiciones intermetálicas; se muestran en las figuras A.I.4 a hasta A.I.4 d:



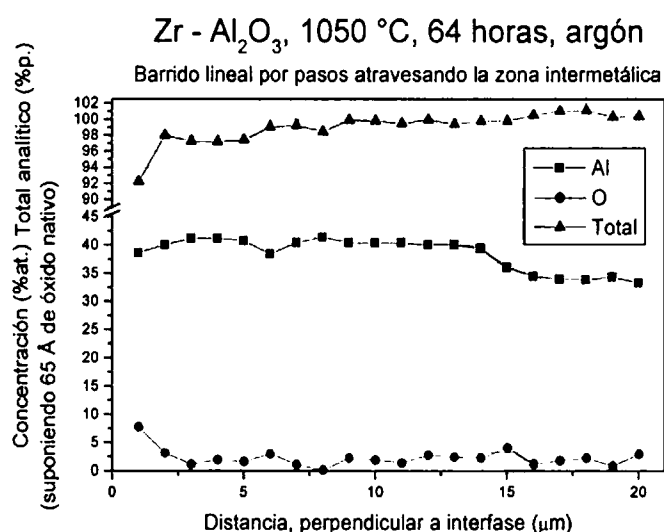
Figuras A.I.4 a y b: Concentraciones de Al y O medidas en dos barridos lineales por pasos (1 punto cada 1 µm), en la dirección de difusión



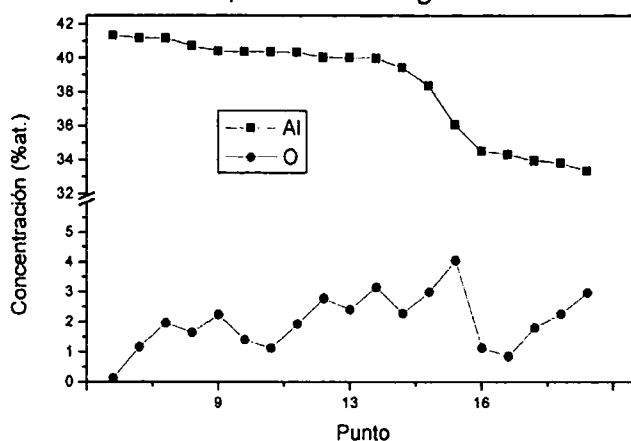
Figuras A.I.4 c y d: Concentraciones de Al y O medidas en dos barridos lineales por pasos (1 punto cada 1 μm), en la dirección de difusión

Se observa un aumento en la concentración medida de O muy cerca del borde reaccionado (primer punto a la izquierda en las figuras A.I.4 a y d), que podría deberse a un efecto de redondeo del mismo⁵. La identificación de las fases intermetálicas presentes es dificultosa debido al tamaño de la banda. La muestra tratada 64 horas presenta una situación más favorable en cuanto a este punto:

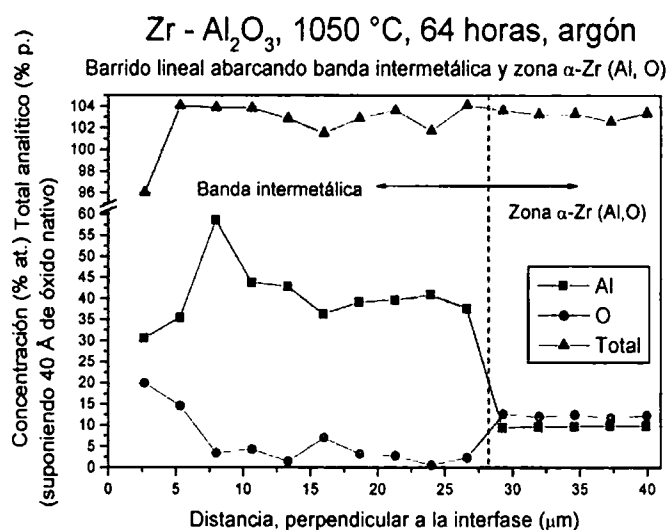
⁵ Nota: El espesor de película de óxido nativo se eligió en todos los casos tomando el máximo valor de espesor que no produjera concentraciones negativas de O en el sustrato, de acuerdo con el procedimiento de corrección utilizado (GMRfilm)



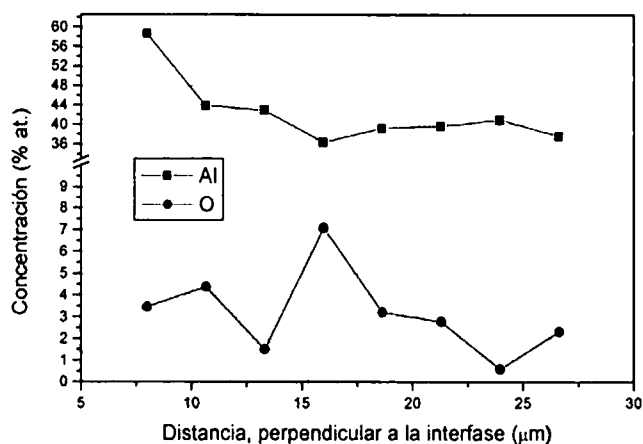
Idem anterior, ordenado según contenido de Al



Figuras A.I.5 a y b: Concentraciones de Al y O medidas en un barrido lineal por pasos (1 punto cada 1 μm), en la dirección de difusión. Distribución “topográfica” y por contenido de Al. El punto de alta concentración de O situado en el borde del metal reaccionado (primer punto a la izquierda en el gráfico de concentración vs. distancia perpendicular) se ha descartado por presentar un severo efecto de redondeo, que podría influir en la misma. Fases sugeridas: Zr₃Al₂O_x o Zr₄Al₃O_x, Zr₅Al₃O_x.

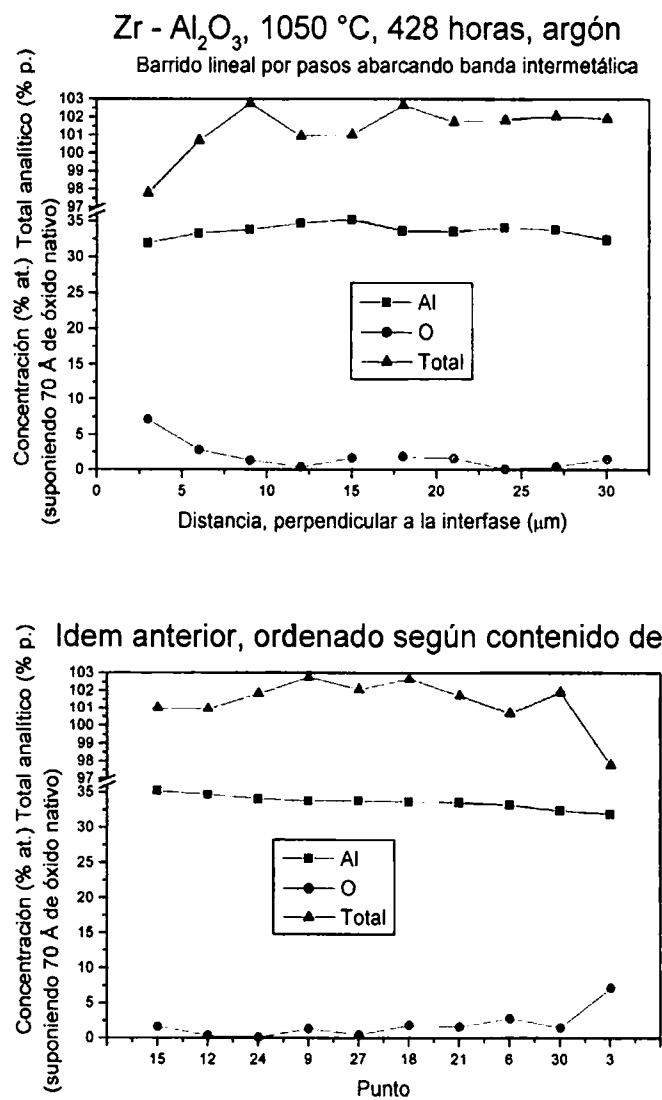


Idem anterior, ampliación

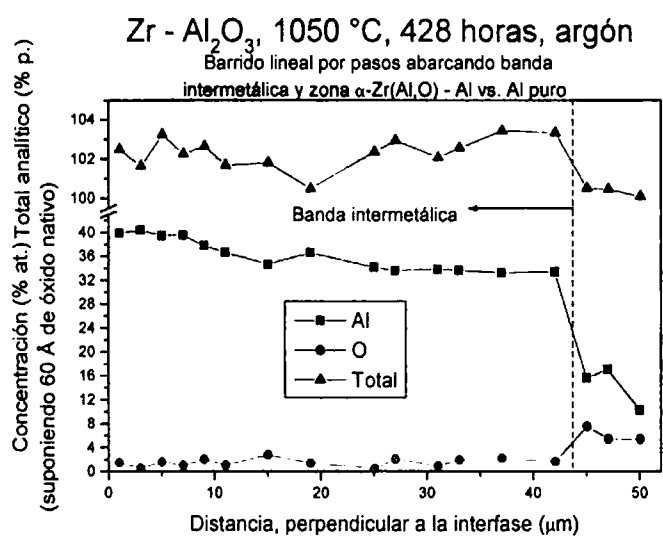


Figuras A.I.6 a y b: Concentraciones de Al y O medidas en un barrido lineal por pasos (1 punto cada 3 μm), en la dirección de difusión. El punto de alta concentración de O situado en el borde del metal reaccionado (primer punto a la izquierda en el gráfico de concentración vs. distancia perpendicular) se ha descartado por presentar un severo efecto de redondeo, que podría influir en la misma.

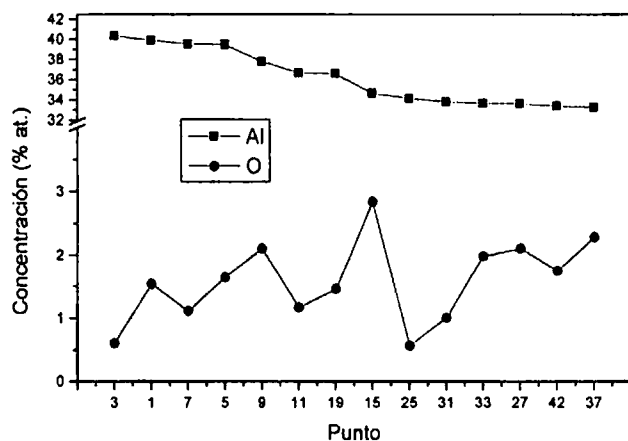
Por último, la muestra tratada durante 428 horas a 1050 °C tampoco evidenció una tendencia clara en el contenido de O para diferentes composiciones en el rango intermetálico, como se desprende de las figuras A.I.7 y A.I.8:



Figuras A.I.7 a y b: Concentraciones de Al y O medidas en un barrido lineal por pasos (1 punto cada 2 μm), en la dirección de difusión. Distribución “topográfica” y por contenido de Al. Fases sugeridas: Zr₃Al₃O_x, Zr₂AlO_x.



Idem anterior, ordenado según contenido de Al



Figuras A.I.8 a y b: Concentraciones de Al y O medidas en un barrido lineal por pasos (1 punto cada 3 μm), en la dirección de difusión. Distribución “topográfica” y por contenido de Al. Fases sugeridas: Zr₃Al₂O₈, Zr₅Al₃O₁₂, Zr₂AlO₆.

iii) Sistema Zr-Nb-Al-O, experiencias a 1200 °C

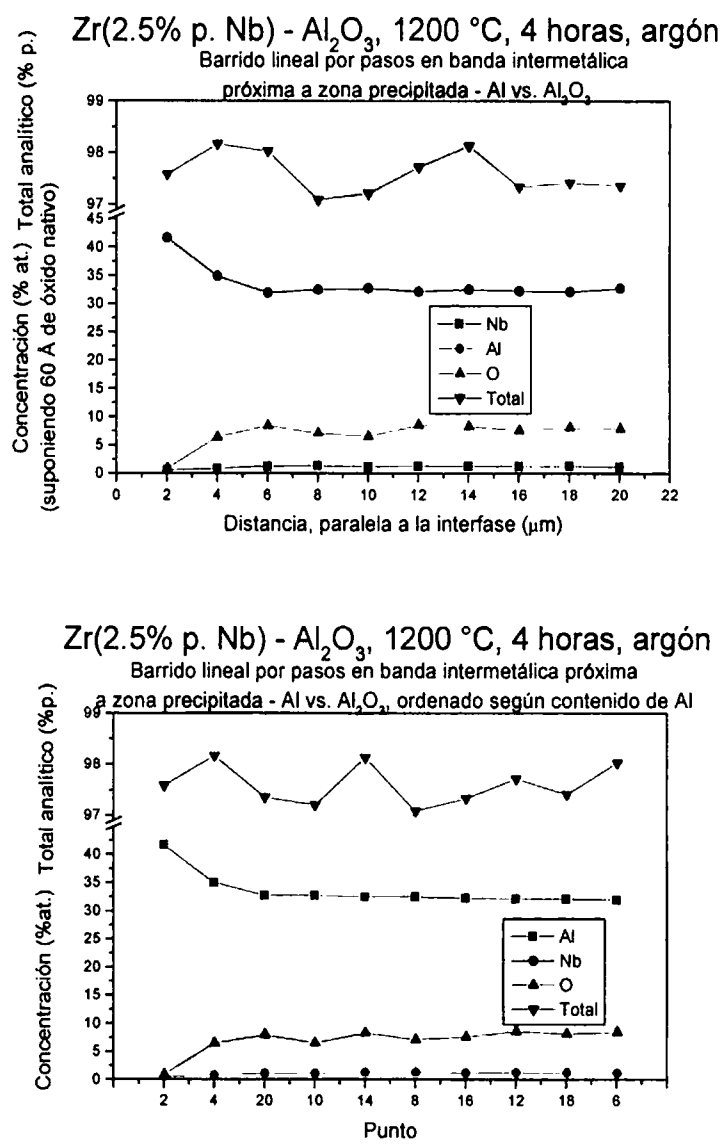
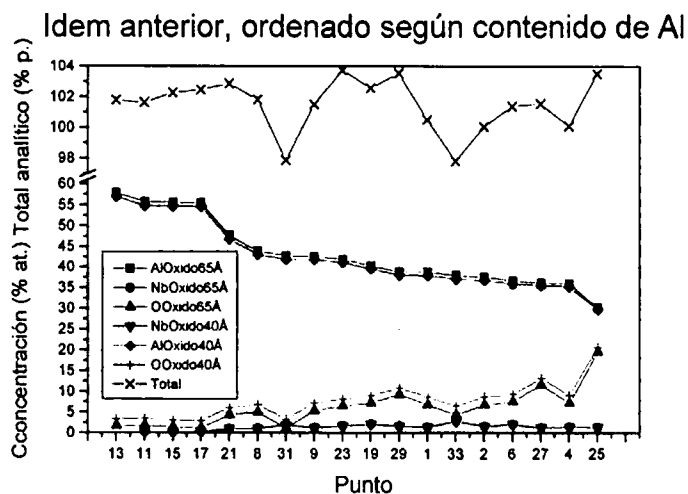
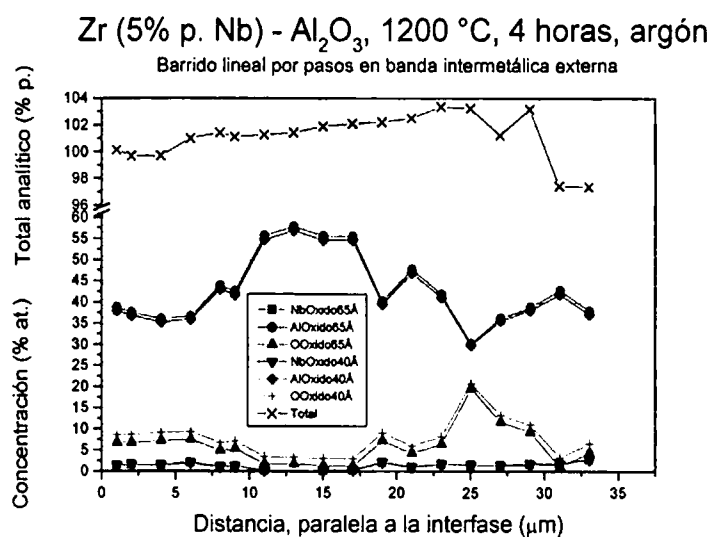


Figura A.I.9: Concentraciones de Al y O medidas en un barrido lineal por pasos (1 punto cada 2 μm), sobre banda intermetálica. Distribución “topográfica” y por contenido de Al.

En el siguiente ejemplo se consideran las concentraciones calculadas bajo dos hipótesis de espesor diferentes, dado el amplio rango de contenidos de Al encontrado en el barrido:



Figuras A.I.10 a y b: Concentraciones de Al y O medidas en un barrido lineal por pasos (1 punto cada 2 μm), sobre banda intermetálica. Distribución “topográfica” y por contenido de Al.

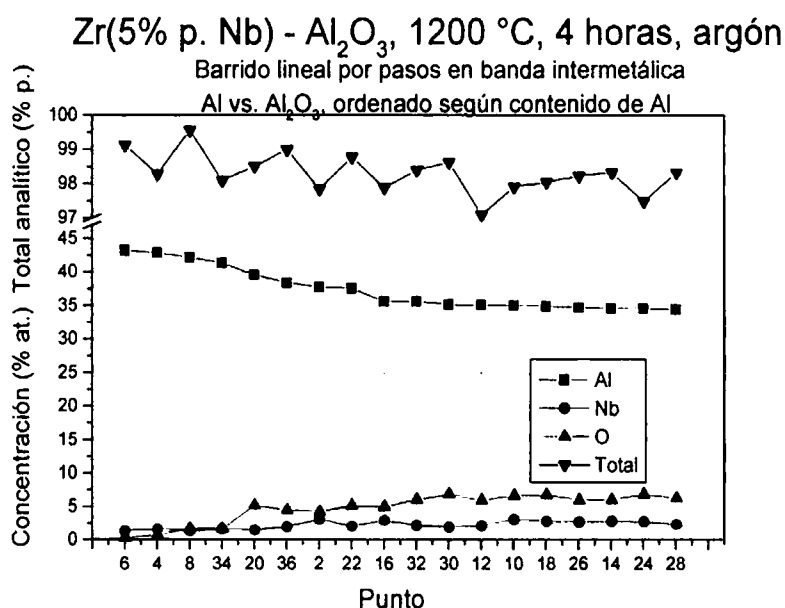


Figura VI.8: Barrido en zona intermetálica; Al calibrado contra Al_2O_3 . Ordenado según contenido de Al, contenido de O calculado suponiendo 60 Å de óxido nativo

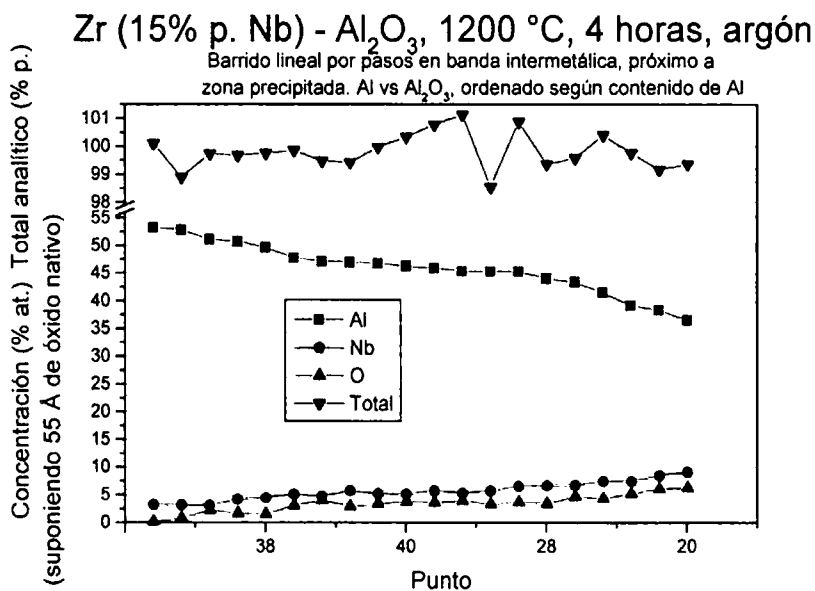
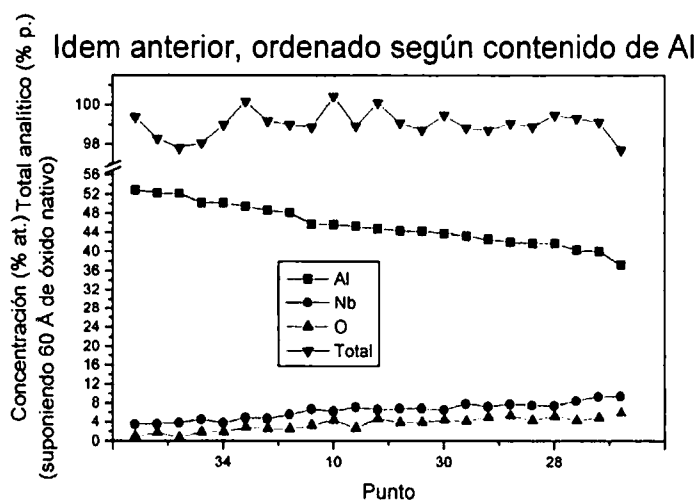
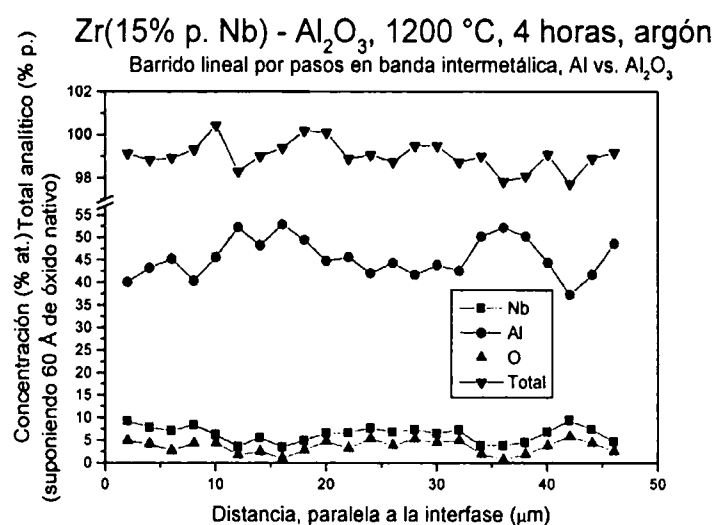
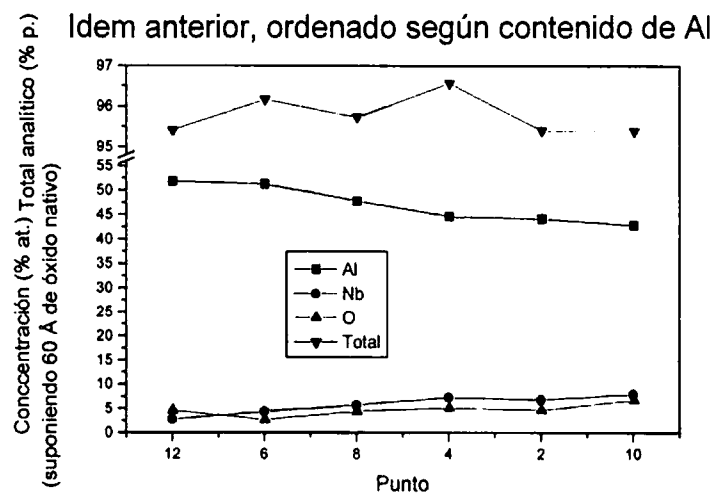
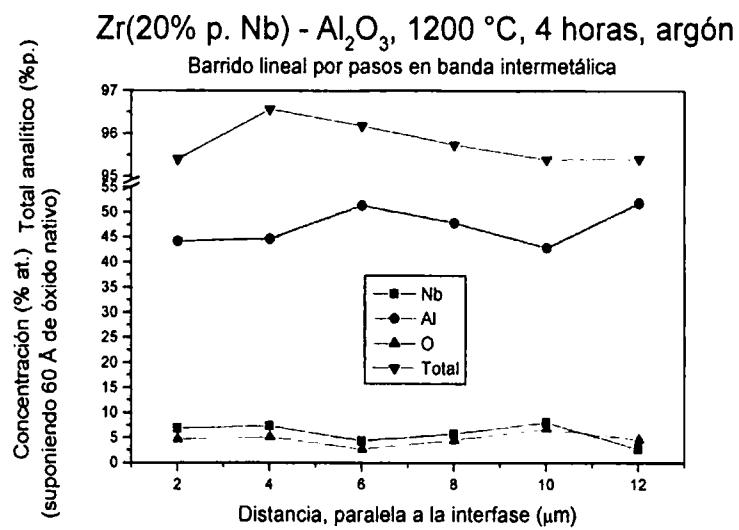


Figura VI.9: Barrido en zona intermetálica próxima a zona precipitada; Al calibrado contra Al_2O_3 . Ordenado según contenido de Al, contenido de O calculado suponiendo 55 Å de óxido nativo



Figuras A.I.11 a y b: Concentraciones de Al y O medidas en un barrido lineal por pasos (1 punto cada 2 μm), sobre banda intermetálica. Distribución “topográfica” y por contenido de Al.



Figuras A.I.12 a y b: Concentraciones de Al y O medidas en un barrido lineal por pasos (1 punto cada 2 μm), sobre banda intermetálica. Distribución “topográfica” y por contenido de Al.

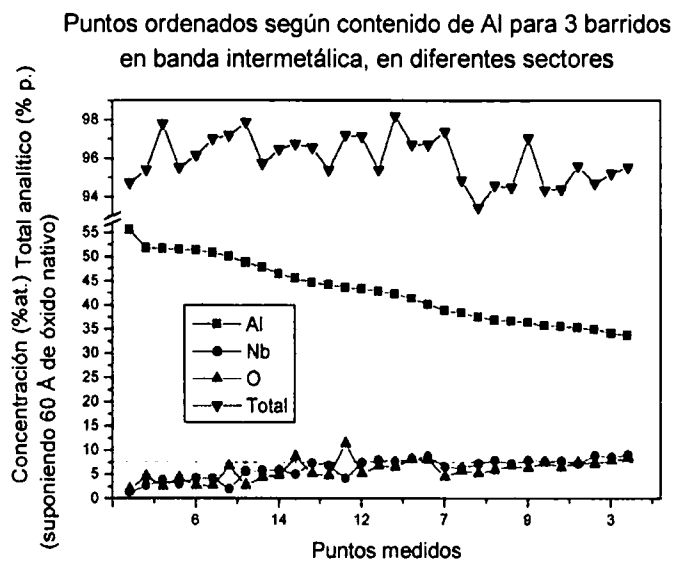


Figura A.I.13: Concentraciones de Al y O medidas en tres barridos lineales por pasos, sobre diferentes sectores de la banda intermetálica.

Apéndice II: Evaluación de los factores de error en las concentraciones medidas por microsonda electrónica

I) Error introducido por la elección de espesor de óxido nativo

La elección del espesor de película estimado para el óxido nativo influye no sólo en el cálculo del contenido de O sino también en el de Al. Para estimar cuantitativamente esta dependencia en el caso del Al se realizaron cálculos de corrección de intensidades en un conjunto de puntos correspondientes a la muestra $\text{Zr-Al}_2\text{O}_3$ tratada a 1200 °C, 4 horas, bajo dos hipótesis extremas de espesor de película, a saber, 40 y 80 Å.

La diferencia en concentración de Al obtenida entre ambos casos se aproxima al 2 % atómico, esto es, *se produce un aumento en la composición calculada de Al del orden del 0,5 % atómico por cada 10 Å de incremento en el espesor de óxido*. Ello indica que *errores de hasta 15-20 Å en la elección del espesor no alterarán la identificación de una fase, aún en el caso de los compuestos que presentan una diferencia pequeña en concentración de Al, suponiendo que dichos compuestos se forman en los pares difusionales con su composición estequiométrica*.

Los resultados de los cálculos efectuados se muestran en la Figura A.3.1

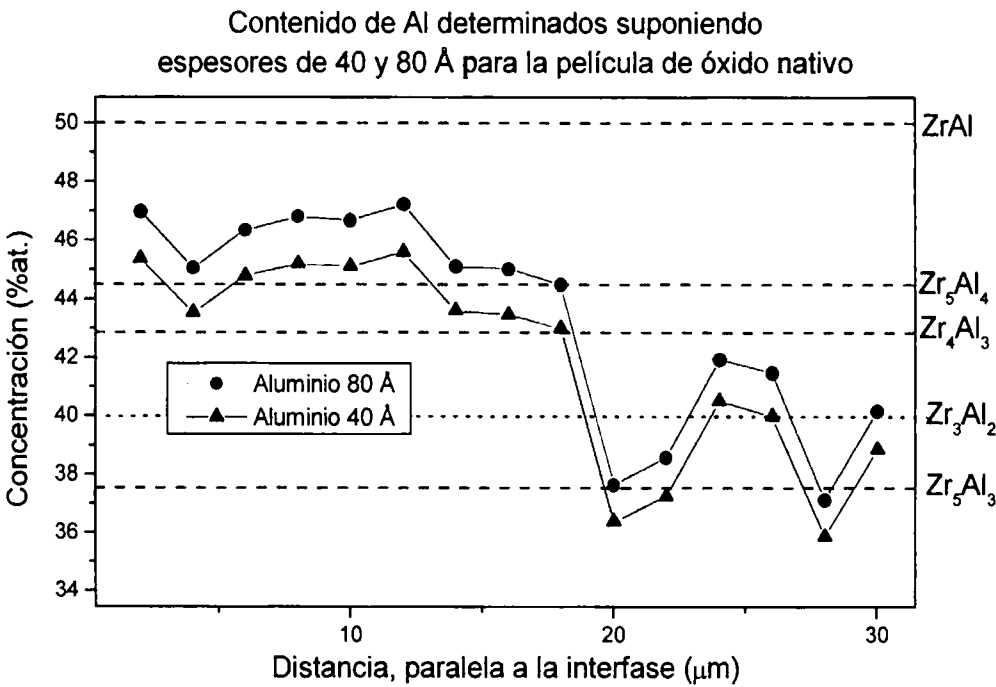


Figura A3.1: Influencia del espesor de película propuesto en la concentración de Al calculada

II) Error introducido por la elección de los standards

Tal como se discutió en el Capítulo IV, parágrafo IV.4, las expresiones para los factores Z, A y F (factores que determinan finalmente el valor de la concentración calculada para cada elemento) contienen explícitamente información relativa al standard, esto es, *la elección del standard influye directamente en las concentraciones obtenidas*. Durante el curso de este trabajo se realizaron mediciones calibrando el Al contra dos standards diferentes: Al puro y Al₂O₃. Para comparar los resultados correspondientes a cada elección se realizaron barridos por pasos en forma perpendicular a la interfase sobre la muestra Zr (2.5 p. % Nb) - Al₂O₃ tratada térmicamente a 1200 °C durante 4 horas. En primer lugar, se presentan en la Tabla AII.1 las concentraciones en peso y factores Z, A, F calculados mediante el programa CITZAF⁽¹⁾, con un esquema de corrección basado en la aproximación ϕ (ρz), para dos barridos efectuados en la banda intermetálica externa *sobre los mismos puntos* (en forma perpendicular a la interfase), en las dos condiciones de calibración mencionadas:

Punto	Elemento	% p (1)	% p (2)	Z (1)	Z (2)	A (1)	A (2)	F (1)	F (2)	ZAF (1)	ZAF (2)
1	Zr	70.73	71.10	1.103	1.113	1.156	1.171	1.000	1.000	1.2753	1.303
	Nb	0.25	0.27	1.101	1.110	1.111	1.123	1.000	1.000	1.223	1.247
	Al	27.34	31.23	0.731	0.781	1.253	1.554	0.987	0.987	0.904	1.198
	O	1.56	1.68	0.7005	0.708	3.149	3.089	1.000	1.000	2.207	2.187
	Total	99.88	104.28								
2	Zr	71.28	71.42	1.104	1.113	1.150	1.163	1.000	1.000	1.270	1.295
	Nb	0.18	0.15	1.102	1.111	1.106	1.1167	1.000	1.000	1.219	1.241
	Al	26.77	30.06	0.731	0.7812	1.257	1.562	0.987	0.9874	0.907	1.205
	O	2.41	2.71	0.702	0.708	3.136	3.079	0.996	1.000	2.201	2.182
	Total	100.64	104.34								
3	Zr	71.26	71.23	1.111	1.12	1.147	1.164	1.000	1.000	1.275	1.304
	Nb	0.28	0.24	1.109	1.118	1.103	1.117	1.000	1.000	1.224	1.249
	Al	27.14	31.02	0.736	0.786	1.256	1.557	0.987	0.987	0.913	1.209
	O	4.10	4.12	0.707	0.714	3.084	3.027	1.000	1.000	2.18	2.162
	Total	102.78	106.61								
4	Zr	70.91	71.08	1.102	1.11	1.152	1.166	1.000	1.000	1.27	1.295
	Nb	1.54	1.49	1.1	1.108	1.108	1.119	1.000	1.000	1.219	1.24
	Al	27.15	30.55	0.73	0.779	1.258	1.562	0.987	0.987	0.906	1.201
	O	1.88	1.73	0.7	0.706	3.157	3.110	1.000	1.000	2.21	2.195
	Total	101.49	104.87								
5	Zr	72.18	71.76	1.101	1.111	1.152	1.17	1.000	1.000	1.269	1.3
	Nb	0.94	0.77	1.099	1.109	1.108	1.123	1.000	1.000	1.218	1.245
	Al	27.32	31.32	0.729	0.779	1.258	1.557	0.987	0.9874	0.905	1.198
	O	1.70	1.42	0.699	0.706	3.162	3.105	1.000	1.0001	2.212	2.194
	Total	102.13	105.27								

6	Zr	77.53	76.76	1.0841	1.094	1.112	1.133	1.000	1.000	1.205	1.24
	Nb	2.03	2.18	1.0822	1.092	1.073	1.092	1.000	1.000	1.161	1.192
	Al	20.7	25.19	0.717	0.767	1.303	1.609	0.985	0.9861	0.921	1.217
	O	3.15	2.54	0.686	0.694	3.268	3.211	1.000	1.000	2.245	2.228
	Total	103.41	106.66								
7	Zr	79.08	79.25	1.072	1.080	1.090	1.101	1.000	1.000	1.169	1.189
	Nb	2.35	2.47	1.071	1.078	1.055	1.065	1.000	1.000	1.13	1.147
	Al	16.6	19.10	0.709	0.756	1.328	1.654	0.984	0.985	0.927	1.232
	O	3.33	3.54	0.678	0.683	3.344	3.296	1.000	1.000	2.268	2.253
	Total	101.35	104.37								
8	Zr	78.78	78.82	1.073	1.080	1.092	1.102	1.000	1.000	1.172	1.19
	Nb	2.18	2.42	1.071	1.078	1.056	1.065	1.000	1.000	1.132	1.148
	Al	16.78	19.12	0.710	0.756	1.327	1.653	0.984	0.985	0.927	1.232
	O	3.33	3.41	0.678	0.683	3.338	3.297	1.000	1.000	2.265	2.254
	Total	101.08	103.77								
9	Zr	72.08	72.65	1.095	1.102	1.140	1.147	1.000	1.000	1.249	1.264
	Nb	0.52	0.91	1.093	1.099	1.097	1.103	1.000	1.000	1.199	1.213
	Al	24.47	26.7	0.725	0.773	1.271	1.587	0.986	0.987	0.909	1.21
	O	1.83	2.3	0.695	0.699	3.2	3.157	1.000	1.000	2.223	2.21
	Total	98.9	102.5								
10	Zr	71.87	71.86	1.099	1.106	1.151	1.164	1.000	1.000	1.265	1.287
	Nb	0.28	0.39	1.097	1.104	1.106	1.117	1.000	1.000	1.214	1.233
	Al	26.46	29.5	0.728	0.776	1.26	1.566	0.987	0.987	0.905	1.199
	O	1.37	1.22	0.697	0.703	3.176	3.134	1.000	1.000	2.22	2.203
	Total	99.99	102.97								

Tabla AII.1: Concentraciones y factores Z, A, F obtenidas por el método CITZAF⁽¹⁾ para mediciones sobre los mismos puntos, en dos situaciones experimentales: Al calibrado con un standard de Al₂O₃ (1) y Al calibrado con un standard de Al puro (2).

Se observa claramente que las concentraciones en peso del Zr, Nb y O no varían de la misma manera que la de Al entre ambas situaciones. En efecto, el contenido de Al medido con un standard de Al puro es sistemáticamente mayor (entre un 2 y 5 % en peso) que el mismo contenido medido con un standard de Al₂O₃, lo que se ve reflejado en el total analítico. A pesar de que la variación relativa porcentual que sufren las concentraciones en peso del Al y el O es similar, las concentraciones atómicas normalizadas difieren mucho más en el caso del primero. Asimismo, los resultados sugieren que la diferencia entre los contenidos de Al determinados de ambos modos es una función creciente de dicho contenido.

La razón para esta pronunciada variación en los resultados para el Al debe buscarse principalmente en el factor A de absorción. El coeficiente de absorción de masa de la línea Al-K α con respecto al Zr se parece mucho más al coeficiente Al-K α con respecto al O que al coeficiente Al-K α con respecto al Al, por lo que una matriz de Zr-Al con contenidos importantes de Al se parecerá más (desde el punto de vista de la absorción) a una matriz de Al₂O₃ que a una de Al puro. De esta manera, la corrección total ZAF para el Al resulta del

orden del 10 % *por defecto* cuando se utiliza un standard de Al_2O_3 y del 20 % *por exceso* cuando se utiliza un standard de Al puro.

En la próxima tabla se presentan los resultados obtenidos para dos barridos también perpendiculares a la interfase y realizados sobre los mismos puntos, pero en la zona precipitada:

Punto	Elemento	% p (1)	% p (2)	ZAF (1)	ZAF (2)	Punto	Elemento	%p (1)	% p (2)	ZAF (1)	ZAF (2)
1	Zr	91.7	91.87	1.056	1.066	4	Zr	90.04	89.9	1.056	1.056
	Nb	1.93	1.57	1.029	1.038		Nb	2.09	2.59	1.029	1.029
	Al	5.1	6.25	0.939	1.249		Al	5.08	4.99	0.938	1.252
	O	2.29	2.36	2.35	2.342		O	2.09	2.44	2.352	2.35
	Total	101.02	102.06				Total	99.29	99.93		
2	Zr	91.73	93.02	1.053	1.057	5	Zr	92.25	93.06	1.051	1.051
	Nb	2.21	1.86	1.027	1.03		Nb	1.94	2.03	1.024	1.025
	Al	4.84	5.26	0.939	1.251		Al	4.66	4.72	0.938	1.25
	O	2.18	2.36	2.353	2.349		O	1.89	2.04	2.356	2.355
	Total	100.96	102.5				Total	100.75	101.85		
3	Zr	90.82	90.21	1.058	1.054	6	Zr	91.54	91.07	1.059	1.068
	Nb	2.11	2.32	1.031	1.027		Nb	2.14	1.47	1.032	1.040
	Al	5.20	4.72	0.94	1.252		Al	5.41	6.35	0.939	1.25
	O	2.58	2.43	2.346	2.351		O	2.48	2.66	2.347	2.338
	Total	100.71	99.68				Total	101.57	101.54		

Tabla AII.2: Concentraciones y factores Z, A, F obtenidas por el método CITZAF⁽¹⁾ sobre los mismos puntos, en dos situaciones experimentales: Al calibrado con un standard de Al_2O_3 (1) y Al calibrado con un standard de Al puro (2).

En este caso, las diferencias entre las concentraciones de Al obtenidas en ambas condiciones son menores (del orden del 1-2 % atómico); más aún, en algunos puntos las mediciones se apartan del comportamiento sistemático evidenciado en la tabla anterior, esto es, la concentración de Al determinada con un standard de Al puro resulta menor que la determinada con un standard de Al_2O_3 .

Estos resultados implican que *la utilización de uno u otro standard no reviste importancia en el análisis de la zona precipitada, pero puede influir en el problema de la identificación de fases en la banda intermetálica.*

En efecto, dentro del rango de composiciones de las fases intermetálicas, las concentraciones atómicas normalizadas de Al - determinadas por el procedimiento GMRfilm descrito en el Capítulo IV y con la correspondiente consideración de la película de óxido nativo- conservan una diferencia del orden del 3 % entre ambas situaciones (standard de Al_2O_3 vs. standard de Al puro).

En la evaluación de esta situación, con miras a calificar una y otra serie de mediciones, deben tenerse en cuenta los siguientes factores:

- Como se puntualiza más arriba, la Tabla AII.1 revela que *los totales analíticos resultan cercanos al 100 % cuando se calibra el Al con un standard de Al_2O_3 y sistemáticamente superiores cuando se calibra el Al con un standard de Al puro*; esto se debe casi exclusivamente al “exceso” en el contenido de Al medido en esta última configuración.
- Sin embargo, en algunos casos, *las concentraciones atómicas normalizadas se aproximan más a las estequiometrias aceptadas para los compuestos intermetálicos del sistema Zr-Al al calibrar con un standard de Al puro*, notablemente en el caso de la fase Zr_2Al_3 . Al mismo tiempo, en dichos casos, las concentraciones de Al resultan sistemáticamente inferiores al valor aceptado cuando se utiliza el standard de Al_2O_3 . De todos modos, ha sido mencionada en esta Tesis la posibilidad de obtener fases subestequiométricas en Al debido a las condiciones experimentales utilizadas (par difusional).
- La comparación de los resultados de la corrección ZAF exhibidos en las Tablas AII.1 y AII.2 muestra que *la magnitud de dicha corrección crece para el standard de Al puro y decrece para el standard de Al_2O_3 cuando disminuye el contenido de Al*. Esta tendencia indicaría que el standard de Al_2O_3 introduce menos error en el caso de los contenidos menores de Al y el standard de Al puro hace lo propio para los contenidos mayores. De todos modos, los *valores absolutos* de las correcciones ZAF son menores para el standard de Al_2O_3 .

Asimismo, es probable que las concentraciones de Al determinadas con un standard de Al_2O_3 posean un error *por defecto* y las determinadas con un standard de Al puro, un error *por exceso*, siendo el primero probablemente *menor* que el segundo.

Como corolario de las observaciones efectuadas, se considera que las mediciones realizadas con un standard de Al_2O_3 introducen menos error que las obtenidas con un standard de Al puro.

III. Sensibilidad analítica de las mediciones

La sensibilidad analítica es la habilidad para distinguir, para un dado elemento, entre dos concentraciones próximas C y C'. De acuerdo con la referencia⁽²⁾, la sensibilidad analítica para un grado del 95 % de confianza puede ser aproximada, cuando cada una de las concentraciones C y C' tiene su propio error pero se descuentan para ambas los errores instrumentales-, por la expresión

$$\frac{C - C'}{C} (\%) = \frac{233}{\sqrt{n < N >}}$$

en donde n es el número de mediciones, siempre que $\langle N \rangle$ (número promedio de cuentas de rayos X del elemento de interés en la muestra) sea mucho mayor que $\langle N_F \rangle$ (número promedio de cuentas de rayos X del fondo en la muestra). En vista de esta última condición, la expresión presentada sólo vale en el caso de los elementos Zr y Al.

Para una sensibilidad analítica del 1 % debe entonces obtenerse un número mayor o igual a 54290 cuentas acumuladas, $n\langle N \rangle$.

Por ejemplo, los valores típicos del número total de cuentas obtenidas para $n = 1$ en el tiempo de medición utilizado (10 segundos), en el compuesto Zr_2Al_3 , son Zr ~ 30000 , Al ~ 76000 , de modo tal que para $n = 2$ la sensibilidad analítica es menor al 1 % para ambos elementos. Similares resultados se obtienen para el resto de los compuestos intermetálicos Zr-Al. En la zona precipitada la sensibilidad analítica del Al desmejora a medida que cae el contenido del mismo, situándose aproximadamente en el 2 % para $n = 1$ y un contenido de Al de ~ 13 %.

En el caso de la medición del contenido de O en compuestos intermetálicos la condición de número de cuentas en el pico mucho mayor que número de cuentas en el fondo no se cumple, por lo que debe utilizarse la expresión⁽²⁾

$$\frac{100\% C_s}{C(N_s - N_{sf})} \frac{S_c t_{n-1}^{1-\alpha} \sqrt{2}}{n^{1/2}}$$

para evaluar el error relativo o precisión. En dicha expresión, nuevamente n es el número de mediciones, $t_{n-1}^{1-\alpha}$ es el factor t de Student (dependiente del nivel de confianza $1-\alpha$), N_s y N_{sf} son los números promedio de cuentas en el pico y en el fondo para el standard respectivamente, C_s es la concentración porcentual en peso del elemento de interés en el standard, y C es la concentración incógnita. S_c es la desviación standard del número de cuentas en el pico (*no corregidas por fondo*), en la muestra.

A modo de ejemplo, se calcula el error relativo en la concentración de O determinada en una serie de 5 mediciones sobre el compuesto intermetálico Zr_2Al_3 , usando un standard de Al_2O_3 . Para ello, es útil separar en la expresión anterior el *límite de detectabilidad*⁽²⁾, dado por

$$C_{LD} = \frac{C_s}{(N_s - N_{sf})} \frac{S_c t_{n-1}^{1-\alpha} \sqrt{2}}{n^{1/2}}$$

Para un nivel de confianza del 95 %, se tiene:

$$S_c = 2,38$$

$$C_s = 47.08 \%$$

$$N_s = 1908,63$$

$$N_{sf} = 58,81$$

$$n = 5$$

$$t^{95}_4 = 2.776$$

lo que arroja un límite de detectabilidad para el O de $\sim 0.11 \%$ en peso. Ahora, el error relativo se calcula como C_{LD}/C (100 %). Así, para una concentración medida de O del 1 % en peso ($\sim 4\text{-}5 \%$ atómico) el error relativo es del 10 %, y para una concentración medida de 0.5 % en peso ($\sim 2\text{-}2.5 \%$ atómico) dicho error relativo es del 20 %.

Referencias

- (1) J.T. Armstrong, "CITZAF: A Package of Correction Programs for the Quantitative Electron Microbeam X-Ray Analysis of Thick Polished Materials, Thin Films, and Particles", *Microbeam Analysis*, 4, 177-200 (1995)
- (2) J.I. Goldstein y coautores, "Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis", Plenum, Segunda Edición, 1992

Lista de trabajos presentados en congresos

Trabajos presentados en Congresos Nacionales

“Problemas asociados a la medición de oxígeno en microanálisis por sonda electrónica. Resultados en el sistema Zr-Al-O”, presentado en la reunión de la Sociedad Argentina de Materiales e IBEROMET V, Rosario, septiembre de 1998

“Interacción de placas de Zr (y % Nb) con Al_2O_3 ”, presentado en la XXVI Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Bariloche, noviembre de 1999. Coautor: D. Arias.

Trabajos presentados en Reuniones Internacionales

“Interfase Metal-Cerámico: algunos resultados en los sistemas Al_2O_3 -Ag y Al_2O_3 -Zr”, presentado en la Escuela de Invierno Franco-Latinoamericana sobre Difusión en Materiales, Ouro Preto, julio de 1994. Coautor: D. Arias.

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer en primer término a la Dra. Delia Arias, directora de este trabajo, por transmitirme su experiencia, enseñarme a dudar y ayudarme a convencerme de un resultado.

Además, quiero expresar mi reconocimiento a las siguientes personas, que sumaron su colaboración para la realización de esta tesis:

Ramón Castillo Guerra –el Negro- y Ricardo Montero, de la Sección Metalografía del Departamento de Materiales de la C.N.E.A., por acompañarme a lidiar con la preparación de las muestras metal-cerámico, siempre con el mejor humor

Rubén González y Gustavo Vigna, por la insustituible ayuda que me ofrecieron cuando me interné en los brumosos caminos del microanálisis

María Ortiz (Maru), por soportar pacientemente mi insistencia en desentrañar inexpugnables difractogramas, (y a Norma Mingolo por soportarme en ausencia de Maru)

Claudio di Grillo, por la realización de los difractogramas de rayos X

Jorge di Gaetano, por su disposición a encausar los exabruptos electrónicos de la rebelde microsonda

Adriana Domínguez y Sara Novas, por su voluntarioso trabajo en el microscopio electrónico de barrido

Bernardo Pentke, por la preparación de mis primeras láminas delgadas y la ayuda en su observación

Patricia Bozzano, por animarme a enfrentar al microscopio electrónico de transmisión, y por las fructíferas charlas

Julián Fernández, por su colaboración incondicional en el manejo del software

Pablo Gargano y Virgilio Goldbeck, por acudir a cada pedido de auxilio cuando las computadoras deciden actuar por sí solas

Julio Papalia, por la siempre eficaz tarea de sellados

Mercedes Bavio, Laura Foz y todo el personal del Centro de Documentación del CAC, por la infatigable tarea de ayudarnos a navegar en el mar de la bibliografía

María José Cancio, Bernardo Pentke y Edith Parma, por haberme dado refugio en su oficina para poder escribir esta tesis

Silvia Balart y Elena Forlerer, por la generosidad con que me brindaron su tiempo y sus sugerencias

Mis compañeros –nos perdemos por el mundo, nos volvemos a encontrar- del Grupo de Transformaciones de Fase, a lo largo de todos estos años (en riguroso orden alfabético): Alicia Alcaraz, Paula Alonso, Sergio Aricó, Edgardo Cabanillas, Marcelo Canay, Hilario Cortés, Jorge di Gaetano, Virgilio Goldbeck, Rubén González, Marta Granovsky, Luis Gribaudo, Andrés Kutran, Daniela Mainardi, Liliana Morales, Nicolás Nieva, Julio Papalia, Cinthia Ramos, Víctor Vanzulli, por su cotidiana presencia, su aliento, las charlas, los mates...

Quiero también mencionar a mi amigo Juan Pla, del Departamento de Física de la C.N.E.A., y a todos los (muchos) amigos del Departamento de Materiales y del Departamento de Combustibles Nucleares de la C.N.E.A, por los años compartidos.

Finalmente, vaya mi agradecimiento para mi esposa Adriana, por su compañerismo, su paciencia, y su comprensión.