

PMM/T - 38/97

IT/T - 18/97

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C A C

INSTITUTO DE
TECNOLOGIA

PROF. JORGE A. SABATO

UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN

COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA

MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES

SISTEMA CIRCONIO- ESTAÑO-OXIGENO (Zr-Sn-O) DETERMINACION DEL DOMINIO DE ESTABILIDAD DE LA FASE HCP α Zr (Sn,O) Y LOS EQUILIBRIOS CIRCUNDANTES

Sergio Fabián Aricó

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN

**INSTITUTO DE TECNOLOGIA
"Profesor JORGE A. SABATO"**

**SISTEMA CIRCONIO-ESTAÑO-OXIGENO (Zr-Sn-O)
DETERMINACION DEL DOMINIO DE ESTABILIDAD DE LA
FASE HCP α Zr (Sn,O) Y LOS EQUILIBRIOS CIRCUNDANTES**

por Lic. Sergio F. Aricó

Director

Dr. Luis M. Gribaudo

(^o) Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

1997

AGRADECIMIENTOS

Deseo manifestar nuevamente mi agradecimiento a:

- el Dr. Ovejero Garcia, jefe de la Unidad de Actividad Materiales de la Gerencia Desarrollo de la Comisión Nacional de Energía Atómica en cuyas instalaciones se realizó el presente trabajo.
- la Dra. Delia Arias quien me brindó la posibilidad de poder desarrollar este trabajo en la división a su cargo.
- el Dr. Luis Gribaudo por aceptarme nuevamente bajo su dirección.
- todo el personal dependiente de la unidad de actividad Materiales, especialmente a los Sres. Oscar Carpineta, Julio Papalia, Ramón Castillo Guerra y Ricardo Montero.
- además mi reconocimiento a Andrés Kutran, Marta Granovsky, Marcelo Canay, Paula Alonso, Daniela Mainardi, Ariel Danon, Virgilio Goldbeck y Nicolás Nieva por su constante colaboración haciendome sentir un integrante más del grupo.

Quisiera agradecer especialmente a:

- la Dra Delia Arias por su participación en la discusión de este trabajo.
- el Dr. Luis Gribaudo, por su completa dedicación y constante estímulo.
- el Lic. Ariel Danon por la excelente predisposición para el trabajo y las discusiones, principalmente en aquellos interminables turnos de medición en la microsonda.

Finalmente, mi reconocimiento a todos mis compañeros de curso, muy especialmente a mis queridos amigos: Marcelo y Paula.

A mis Padres Salvador y Elvira.

A mi hermano Héctor.

A mi esposa Mónica.

A quien en estos días hará de mi un orgulloso padre.

Indice Temático

RESUMEN	6
ABSTRACT	7
INTRODUCCION	8
1. CAPITULO 1: ELEMENTOS PARA LA INTERPERTACION DEL DIAGRAMA DE FASES TEMPERATURA - COMPOSICION	10
1.1. EQUILIBRIO DE FASES.....	10
1.2. DIAGRAMAS DE SISTEMAS BINARIOS	11
1.2.1. SOLUCIONES SOLIDAS, FUSION CONGRUENTE	12
1.2.2. SISTEMAS NULIVARIANTES.....	12
1.2.3. FASES INTERMEDIAS	13
1.3. DIAGRAMAS DE SISTEMAS TERNARIOS.....	13
2. CAPITULO 2: ANTECEDENTES RELACIONADOS CON EL SISTEMA ZR-SN-O	17
2.1. ELEMENTOS CONSTITUTIVOS.....	17
2.1.1. EL CIRCONIO.....	17
2.1.2. EL ESTAÑO	17
2.1.3. EL OXIGENO.....	18
2.2. SISTEMAS BINARIOS	18
2.2.1. SISTEMA Zr-Sn.....	18
2.2.2. SISTEMA Zr-O	23
2.3. SISTEMA TERNARIO	24
2.3.1. SISTEMA Zr-Sn-O.....	24
3. CAPITULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	28
3.1. INTRODUCCION.....	28
3.2. MATERIAL UTILIZADO	28
3.3. FABRICACION DE LAS ALEACIONES	28
3.3.1. PREPARACION DEL MATERIAL	30
3.3.2. FUNDICION.....	30
3.4. TRATAMIENTOS TERMICOS	33
3.5. PULIDO	34
3.5.1. PULIDO MECANICO.....	34
3.5.2. PULIDO ATAQUE	34
3.6. TECNICAS DE CARACTERIZACION	35

3.6.1. OBSERVACION POR MICROSCOPIA OPTICA35

3.6.2. OBSERVACION POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO35

3.6.3. DETERMINACION POR DIFRACCION DE RAYOS X36

 3.6.3.1. IDENTIFICACION DE LAS FASES36

3.6.4. ANALISIS CON MICROSONDA ELECTRONICA36

 3.6.4.1. PREPARACION DE LAS MUESTRAS Y MATERIALES USADOS COMO
PATRONES.....37

3.7. ESTUDIO DE LA VARIACION DE LA RESISTIVIDAD ELECTRICA CON LA
TEMPERATURA.....38

 3.7.1. PREPARADO DE LAS MUESTRAS.....38

 3.7.2. PROCEDIMIENTO.....39

 3.7.3. PRESENTACION DE LOS RESULTADOS.....39

4. CAPITULO 4: RESULTADOS EXPERIMENTALES.....41

4.1. ANALISIS METALOGRAFICO41

4.2. CARACTERIZACION POR DIFRACCION DE RAYOS X.....47

 4.2.1. IDENTIFICACION DE LAS FASES47

 4.2.2. CALCULO DE LOS PARAMETROS DE RED47

4.3. CARACTERIZACION POR MICROSONDA.....48

 4.3.1. COMPOSICION DE LAS FASES.....48

4.4. RESISTIVIDAD ELECTRICA.....52

5. CAPITULO 5: ANALISIS Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS.....56

5.1. EQUILIBRIOS A 1050°C.....56

 5.1.1. CAMPO BIFASICO $\alpha\text{Zr} + \beta\text{Zr}$ 56

 5.1.2. CAMPO BIFASICO $\alpha\text{Zr} + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$56

5.2. EQUILIBRIOS A 1300°C.....59

 5.2.1. CAMPO MONOFASICO βZr 59

 5.2.2. CAMPO BIFASICO $\beta\text{Zr} + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$60

 5.2.3. CAMPO BIFASICO $\alpha\text{Zr} + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$61

5.3. SINTESIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS61

 5.3.1. CORTE ISOTERMICO A 1050°C.....61

 5.3.1.1. OBSERVACIONES REMARCABLES65

 5.3.2. CORTE ISOTERMICO A 1300°C.....65

 5.3.2.1. OBSERVACIONES REMARCABLES68

6. CAPITULO 6: CONCLUSIONES.....70

7. APENDICE 1: FUNDICION EN HORNO DE ARCO72

7.1. CARACTERISTICAS DE LOS COMPONENTES DEL EQUIPO 73

8. APENDICE 2: RESISTIVIDAD ELECTRICA.....75

Índice de Tablas

Tabla 1: Parámetros de red y composición del compuesto Zr_3Sn_3 presentados por distintos autores.....	22
Tabla 2: Fases identificadas en aleaciones del tipo Zr_3SnO_7	25
Tabla 3: Composición nominal de las aleaciones	29
Tabla 4: Fabricación de las aleaciones de base.....	32
Tabla 5: Condiciones de fabricación de cada aleación.....	32
Tabla 6: Composición definitiva de cada aleación.....	33
Tabla 7: Tratamientos isotérmicos.....	34
Tabla 8: Fases identificadas mediante análisis metalográfico.....	41
Tabla 9: Parámetros de red de las fases identificadas en aleaciones tratadas a 1050°C.....	48
Tabla 10: Composición de la fase identificada en la aleación 1 (Zr - 4,0% at. Sn - 1,9% at. O).....	48
Tabla 11: Composición de la fase identificada en la aleación 2 (Zr - 4,0% at. Sn - 5,0% at. O).....	49
Tabla 12: Composición de las fases identificadas en la aleación 3 (Zr - 16,0 % at. Sn - 2,2% at. O).....	49
Tabla 13: Composición de las fases identificadas en la aleación 4 (Zr - 23,5 % at. Sn - 3,8 % at. O).....	49
Tabla 14: Composición de las fases identificadas en la aleación 5 (Zr - 22,8 % at. Sn - 5,7 % at. O).....	50
Tabla 15: Composición de las fases identificadas en la aleación 6 (Zr - 21,3 % at. Sn - 9,6 % at. O).....	50
Tabla 16: Composición de las fases identificadas en la aleación 7 (Zr - 20,6 % at. Sn - 11,4 % at. O).....	50
Tabla 17: Composición de las fases identificadas en la aleación 8 (Zr - 7,9 % at. Sn - 16,7 % at. O).....	50
Tabla 18: Medición de composición de los patrones utilizados.....	51

Índice de Figuras

Figura 1: Solución sólida.....	11
Figura 2: Línea conodal.....	11
Figura 3: Corte isotérmico de un diagrama ternario.....	14
Figura 4: Corte seccional de un diagrama ternario.....	14
Figura 5: Triángulo de Gibbs.....	14
Figura 6: Lectura de concentración.....	15
Figura 7: Diagrama de equilibrio del sistema Zr-Sn.....	19
Figura 8: Modificaciones al diagrama de equilibrio del sistema Zr-Sn.....	21
Figura 9: Diagrama de equilibrio del sistema Zr-O.....	23
Figura 10: Sección del Corte a 1014°C del diagrama de equilibrio del sistema Zr-Sn-O.....	27
Figura 11: Composición nominal de las aleaciones fundidas.....	29
Figura 12: Micrografía óptica. Aleación 1. Estructura de fundición.....	42
Figura 13: Micrografía óptica. Aleación 1. Tratada a 1300°C.....	42
Figura 14: Micrografía óptica. Aleación 2. Tratada a 1300°C.....	42
Figura 15: Micrografía óptica. Aleación 3. Tratada a 1300°C.....	43
Figura 16: Micrografía M.E.B.. Aleación 4. Estructura de fundición.....	43
Figura 17: Micrografía M.E.B.. Aleación 4. Tratada a 1050°C.....	43
Figura 18: Micrografía M.E.B.. Aleación 4. Tratada a 1050°C (zona tipo eutéctica).....	45
Figura 19: Micrografía M.E.B.. Aleación 4. Tratada a 1300°C.....	45
Figura 20: Micrografía M.E.B.. Aleación 4. Tratada a 1300°C (zona tipo eutéctica).....	45
Figura 21: Micrografía M.E.B.. Aleación 7. Tratada a 1050°C.....	46
Figura 22: Micrografía M.E.B.. Aleación 8. Tratada a 1050°C.....	46
Figura 23: Micrografía M.E.B.. Aleación 8. Tratada a 1300°C.....	46
Figura 24: Barrido de Sn.....	52
Figura 25: Barrido de O.....	52
Figura 26: Curva de variación de la resistividad eléctrica con la temperatura de la aleación Zr - 4.0% at. Sn - 1.9 % at. O.....	53
Figura 27: Curva de variación de la resistividad eléctrica con la temperatura de la aleación Zr - 4.0% at. Sn - 5.0 % at. O.....	54
Figura 28: Diagrama propuesto para el corte isotérmico a 1050°C.....	62
Figura 29: Diagrama propuesto para el corte isotérmico a 1300°C.....	66
Figura 30: Dispositivo montado para fundir.....	72
Figura 31: Método de cuatro puntas.....	75
Figura 32: Esquema del equipo de medición de la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura.....	75

RESUMEN

Se fabricaron aleaciones de Zr-Sn-O por fundición en horno de arco, con distintas concentraciones de los aleantes seleccionados según el objetivo del estudio.

Se realizaron tratamientos isotérmicos a 1050 y 1300°C para lograr los equilibrios.

Se emplearon distintas técnicas para caracterizar las fases presentes y establecer su composición; análisis metalográfico, difracción de rayos X y microanálisis cuantitativo con microsonda electrónica.

Se realizaron experiencias de estudio de la variación de la resistividad eléctrica en función de la temperatura para determinar temperaturas de transformaciones de fases.

Se calcularon los parámetros de red de las fases α Zr y Zr_5Sn_3 a 1050°C.

Se reconocieron distintos equilibrios de fases.

Como resultante se proponen los límites de existencia de las fases en el diagrama triangular de composiciones a las temperaturas de 1050 y 1300°C.

ABSTRACT

Eight alloys corresponding to different compositions of the Zr-Sn-O system were obtained in an arc-melting furnace.

Isothermic heat treatments were performed at 1050 and 1300 °C.

Phase characterizations and composition measurements were determined by metallographic analysis and X-ray diffraction and electron microprobe techniques. Transformation temperatures were calculated from resistivity vs. temperature curves obtained from experimental determinations.

Crystal parameters of the solid solution α Zr and the intermetallic Zr_5Sn_3 were calculated.

Different equilibrium zones were recognized.

Finally the phase's boundaries are proposed and drawn on the composition triangular diagram at temperatures of 1050 and 1300 °C.

INTRODUCCION

El sistema Zr-Sn-O es el más representativo de todos los ternarios posibles de formar para la simplificación del Zircaloy (material de uso en las centrales nucleares) interactuando con los gases presentes durante la elaboración o el funcionamiento de elementos o partes elaboradas con esta aleación.

La información publicada que existe actualmente está relacionada principalmente con la esquina muy cercana al circonio en el diagrama triangular. Otras experiencias realizadas a temperaturas entre 1010 y 1317°C permitieron establecer el equilibrio monovariante (αZr ; Zr_3Sn_3 ; αZrO_2) donde interviene la fase αZr en los sistemas con alto contenido de oxígeno y estaño.

Para determinar completamente el contorno del dominio de estabilidad de la fase αZr es necesario realizar estudios en la zona de concentraciones donde la suma de Sn + O sea aproximadamente del 30 % at. Este es el objetivo de este trabajo: determinar los equilibrios de fases en el sistema Zr-Sn-O entre 900 y 1300°C, donde participa la fase αZr .

El presente trabajo consta de seis capítulos:

- En el primero se realiza una breve descripción de los elementos necesarios para la interpretación de un diagrama de fases temperatura-composición.
- En el segundo se presentan los antecedentes del sistema en estudio. Allí se describe toda la información previa que se conoce hasta el momento y que está directamente involucrada con la sección del diagrama Zr-Sn-O.
- En el tercer capítulo se describen las distintas técnicas experimentales utilizadas para la fabricación de las aleaciones y la caracterización de las muestras.
- El cuarto capítulo presenta los resultados que se obtuvieron y las dificultades encontradas durante el desarrollo experimental.
- En el quinto capítulo se realiza la discusión de los resultados obtenidos, finalizando con una síntesis de los resultados alcanzados incluyendo los diagramas correspondientes a los cortes isotérmicos de 1050 y 1300°C.
- En el capítulo sexto se presentan las conclusiones del trabajo y se sugieren futuras posibles tareas a realizar.

Las principales conclusiones de este trabajo son:

1. Se proponen los cortes isotérmicos a 1050 y 1300°C del diagrama de fases Zr-Sn-O en los que se incluyen todos los equilibrios en los que participa la fase α Zr.
2. Se calcularon los parámetros de red de las fases α Zr y Zr_5Sn_3 a 1050°C.
3. Se determinó la temperatura de transformación $\alpha / \alpha + \beta$ para la aleación Zr - 4,0 % at. Sn - 1,9% at. O.
4. El compuesto intermetálico Zr_5Sn_3 solubiliza intersticialmente oxígeno en equilibrio con la solución sólida α Zr

1. CAPITULO 1: ELEMENTOS PARA LA INTERPERTACION DEL DIAGRAMA DE FASES TEMPERATURA - COMPOSICION

1.1. EQUILIBRIO DE FASES

La representación gráfica de las condiciones termodinámicas que definen los dominios de existencia de una fase o la coexistencia de varias de ellas se denomina "diagrama de equilibrio".

De los diagramas de equilibrio es posible obtener, inversamente, información de carácter termodinámico.

En la construcción de los diagramas de equilibrio se respeta la "Regla de las Fases" de Gibbs. Con ella es posible conocer "a priori" la cantidad de variables intensivas independientes (variancia) en un sistema en donde otras se fijan. En Metalurgia se aplica comúnmente esta regla para conocer el número máximo de fases que pueden estar presentes en un sistema determinado a una dada temperatura y presión.

Un sistema en equilibrio queda termodinámicamente determinado cuando se conocen las concentraciones de los componentes en cada una de las fases, la temperatura y la presión. La regla de las fases postula que el número de variables independientes (V) necesarias para definir un sistema, es igual al número de componentes (C) menos el número de fases (F) más dos

$$V = C - F + 2$$

Se denominan componentes a las diferentes especies que forman un sistema. Estos pueden ser elementos individuales de la tabla periódica o compuestos que posean identidad propia.

En Metalurgia se trabaja normalmente con fases condensadas a presión atmosférica, como consecuencia, una de las variables permanece fija y la variancia queda:

$$V = C - F + 1$$

En un sistema en equilibrio formado por C componentes el máximo número de fases que pueden coexistir es C + 1. Si se forman C + 1 fases, la temperatura debe quedar determinada (pues V = 0). Si se permite variar la temperatura la cantidad de fases es igual al número de componentes del sistema.

Para todos los diagramas analizados en este trabajo se fija la presión en 1 atmósfera.

1.2. DIAGRAMAS DE SISTEMAS BINARIOS

Un caso simple de un hipotético diagrama de equilibrio de un sistema binario se muestra en la Figura 1.

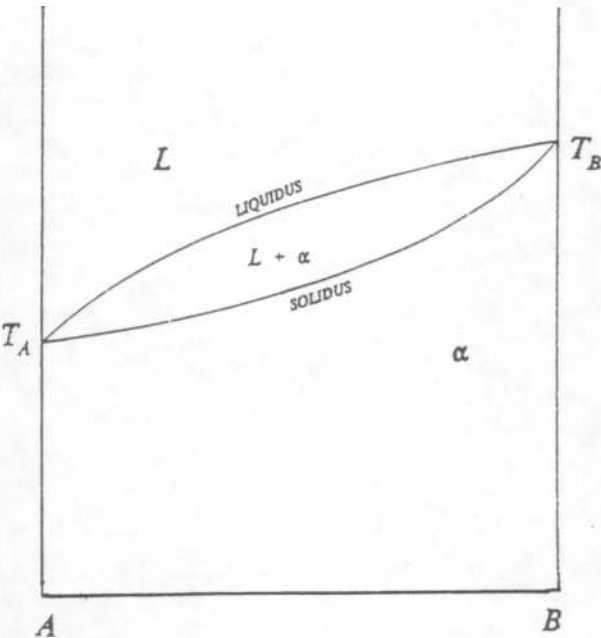


Figura 1: Solución sólida

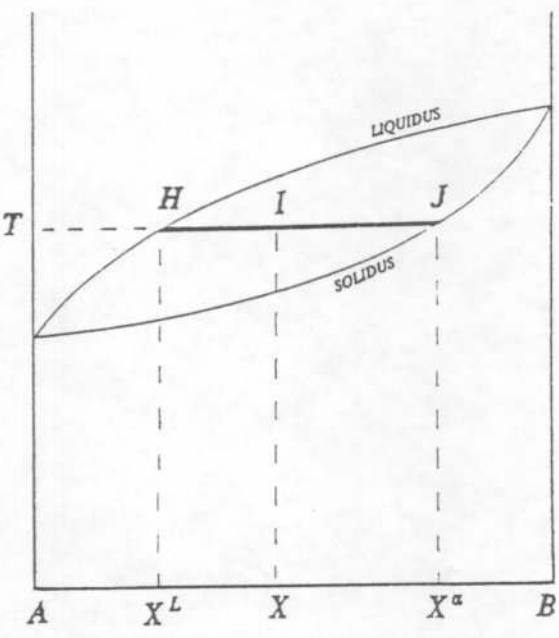


Figura 2: Línea conodal

En el eje horizontal se ubican las concentraciones en porcentaje de átomos de ambos componentes. El eje vertical corresponde a la temperatura.

Si se denomina X al porcentaje atómico del componente B en una mezcla. El de A queda definido por (100 - X) dada la relación $X_A + X_B = 100$.

Si la temperatura (T) y la concentración (X) son tales que las condiciones ubican al sistema dentro del campo bifásico, la concentración de cada fase se lee en la intersección del segmento de línea horizontal (isoterma) con las curvas que delimitan los campos de las fases. A este trazo se lo denomina línea de unión o "conodal", Figura 2.

- La concentración del líquido (X^L) está dada por el punto en que la conodal toca la curva liquidus
- la concentración del sólido α (X^α) está dada por el punto en el que la conodal toca la curva solidus.

La "Regla de la Palanca" permite hallar la proporción en que se encuentran las fases. Si llamamos H, I y J a los puntos de la conodal que corresponden a las concentraciones X^L , X y X^α respectivamente, se pueden establecer las siguientes proporciones:

$$\frac{\text{cantidad de liquido}}{\text{cantidad total}} = \frac{IJ}{HJ} \qquad \frac{\text{cantidad de } \alpha}{\text{cantidad total}} = \frac{HI}{HJ}$$

Esta regla establece el balance de materia de los componentes del sistema. La concentración global del sistema está representada por X .

1.2.1. SOLUCIONES SOLIDAS, FUSION CONGRUENTE

Son fases compuestas por más de un componente que forman una mezcla. Se denomina en general solvente al componente de mayor concentración y éste es quien fija la estructura cristalina.

La distribución másica del elemento soluto en el solvente puede establecerse de dos formas:

- ocupando los intersticios de la red del solvente, soluciones intersticiales
- reemplazando átomos de la red del solvente, soluciones sustitucionales.

Las soluciones sólidas sustitucionales podrían abarcar todo el rango de concentraciones (soluciones isomorfas), mientras que las soluciones sólidas intersticiales poseen una solubilidad limitada máxima.

Algunos sistemas presentan un punto denominado "de fusión congruente" en el cual las curvas liquidus y solidus se tocan. Ambas curvas tienen en este punto un máximo o un mínimo. Allí, la aleación funde o solidifica como un metal puro, es decir, la fase líquida y la sólida no difieren en composición.

1.2.2. SISTEMAS NULIVARIANTES

En un sistema binario, la regla de las fases indica que si la variancia es cero, la cantidad de fases presentes en ese punto deben ser tres. Todo equilibrio trifásico en un sistema binario, se realiza a una temperatura determinada. En analogía con la química, se suele llamar "reacción" a la transformación que se produce al pasar por un invariante calentando o enfriando la aleación.

Las reacciones características presentes en sistemas binarios y directamente relacionados con las encontradas en este trabajo son:

- eutética $L \leftrightarrow \alpha + \beta$
- eutectoide $\gamma \leftrightarrow \alpha + \beta$
- peritética $L + \beta \leftrightarrow \alpha$
- peritectoide $\gamma + \alpha \leftrightarrow \beta$

En ellas: L representa una fase líquida y α , β y γ representan distintas fases sólidas.

1.2.3. FASES INTERMEDIAS

En una aleación pueden aparecer fases sólidas con características diferentes a las de las fases terminales que no son isomorfas con los componentes puros y se forman por combinación de éstos. A estas fases se las denomina fases intermedias.

Si una fase intermedia tiene un rango de concentración muy estrecho se la denomina compuesto intermetálico. Es común llamarlo “compuesto lineal”.

Los compuestos intermetálicos pueden fundir o transformar en forma congruente o incongruente. La transformación incongruente de un intermetálico se caracteriza por dar lugar a reacciones peritéticas o peritectoides.

1.3. DIAGRAMAS DE SISTEMAS TERNARIOS

Para poder construir los diagramas de equilibrio para sistemas ternarios se deberían dibujar prismas tridimensionales. Si así se hiciera, la información sería engorrosa ya que estos prismas deberían ser dibujados en el plano con perspectiva espacial y transparencia.

Existen variantes para poder facilitar la lectura de la información en diagramas:

- tomar cortes isotérmicos o proyecciones en un gráfico triangular (Figura 3)
- seleccionar cortes de isoconcentración denominados cortes seccionales (Figura 4)

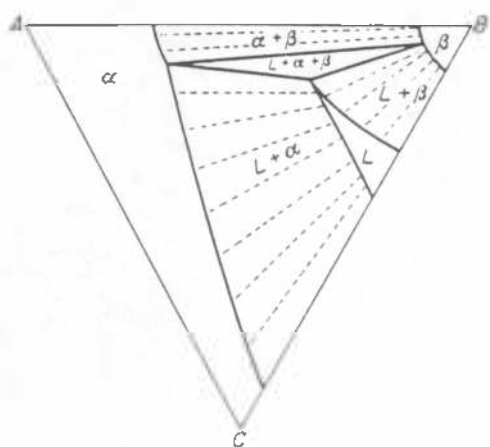


Figura 3: Corte isotérmico de un diagrama ternario

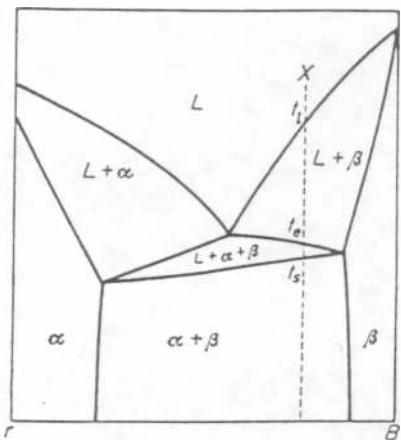


Figura 4: Corte seccional de un diagrama ternario

En el presente trabajo se utilizarán cortes isotérmicos como el de la Figura 3.

Los cortes isotérmicos de los diagramas ternarios se representan generalmente en un triángulo llamado Triángulo de Gibbs (Figura 5).

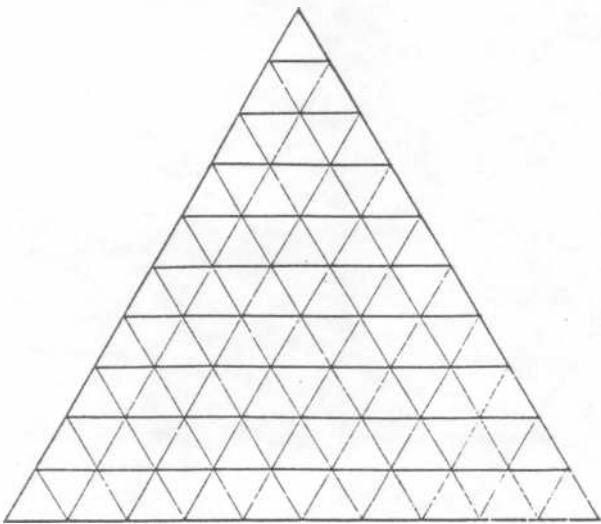


Figura 5: Triángulo de Gibbs

El Triángulo de Gibbs es un triángulo equilátero en donde se pueden representar todas las concentraciones conseguibles al realizar una mezcla de tres componentes ($X_A + X_B + X_C = 100$).

Los vértices se corresponden con los componentes puros, los lados representan a los sistemas binarios y los puntos interiores a aleaciones ternarias.

Al igual que para los sistemas de ejes cartesianos, el Triángulo de Gibbs puede ser reticulado para facilitar su lectura.

Las concentraciones de cada componente pueden leerse teniendo en cuenta la calibración como indica la Figura 6.

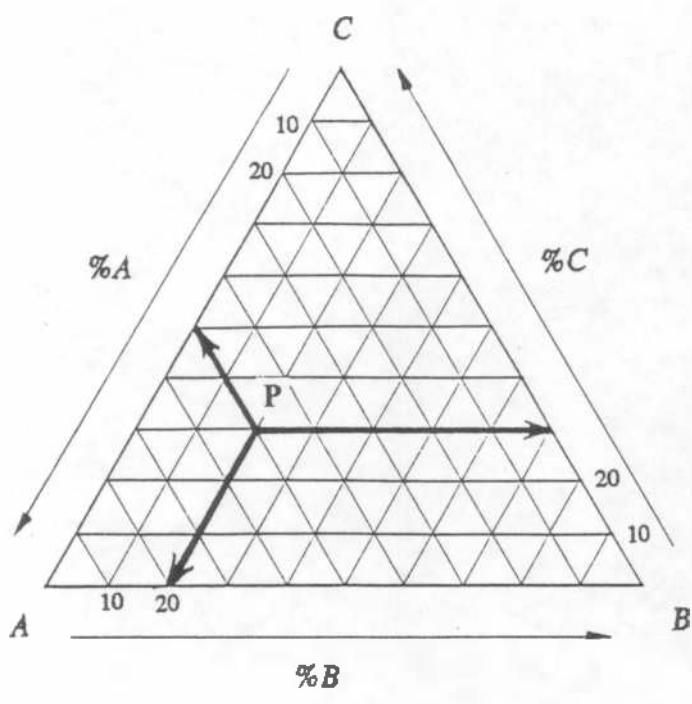


Figura 6. Lectura de concentración

En este ejemplo, el punto P se lee: 50% A; 20% B y 30% C.

A presión constante en un sistema ternario, la regla de las fases quedaría expresada del siguiente modo:

$$V = 4 - F$$

Por lo tanto:

- los campos **monofásicos** poseen **tres** grados de libertad (temperatura y dos concentraciones)
- los campos **bifásicos** poseen **dos** grados de libertad (temperatura y un valor de concentración o dos valores de concentración)
- los campos **trifásicos** poseen **un** grado de libertad (temperatura o un valor de concentración)

- los campos de **cuatro fases no tienen** grados de libertad

Para los campos trifásicos a temperatura constante, es posible saber en qué proporción se encuentran cada una de las tres fases aplicando una versión modificada de la regla de la palanca que tiene en cuenta la relación entre las superficies representativas.

2. CAPITULO 2: ANTECEDENTES RELACIONADOS CON EL SISTEMA Zr-Sn-O

2.1. ELEMENTOS CONSTITUTIVOS

2.1.1. EL CIRCONIO

El circonio es un elemento de transición que está clasificado en el subgrupo IV A de la tabla periódica junto con el titanio y el hafnio. Su concentración en la corteza terrestre está estimada en 220 ppm, parecida a la del bario (250 ppm) y a la del cromo (200 ppm) [1]. Forma un óxido muy estable, la circonia (ZrO_2).

Presenta una transformación alotrópica ($\alpha\text{Zr} \leftrightarrow \beta\text{Zr}$) a 1136 K (863°C) [2]. La fase estable a baja temperatura (αZr) posee estructura hexagonal compacta (hcp) y la de alta temperatura (βZr) estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc). El punto de fusión del circonio es de 2128 K (1855°C) [3].

El circonio de alta pureza fue producido por primera vez en 1925, vaporizando el tetraioduro en una ampolla conteniendo un filamento caliente de tungsteno para permitir la disociación del ioduro que se depositaba sobre el filamento.

2.1.2. EL ESTAÑO

El estaño es un metal que ha sido usado por el hombre desde tiempos muy remotos [4]. No se conoce cuándo y dónde fue descubierto pero existen evidencias de que fue usado entre los años 3500 y 3200 A.C. De los nueve compuestos de estaño que existen naturalmente en la corteza terrestre el único de importancia es la casiterita, (SnO_2).

Pertenece al grupo IV B de la tabla periódica al igual que el carbono, el silicio, el germanio y el plomo. Se presenta en dos formas cristalinas: una a temperaturas inferiores a 286 K (13°C) denominada estaño gris (αSn), de estructura cúbica tipo diamante (fcc); y otra a temperaturas entre 286 K y 505 K (232°C), el estaño blanco (βSn), con estructura tetragonal centrada en el cuerpo (bct).

El punto de fusión (232°C) es bajo comparado con los metales estructurales comunes, mientras que el punto de ebullición (2625°C) sobrepasa al de la mayoría de los metales con excepción del grupo del tungsteno y del platino.

La forma más familiar es la del estaño blanco. El gris se forma cuando el estaño de muy alta pureza es sometido a temperaturas por debajo del cero centígrado. La transformación alotrópica se retarda si el estaño contiene pequeñas cantidades de bismuto, plomo o antimonio. La aparición del estaño gris es rara porque el inicio de la transformación requiere, en algunos casos, tiempos del orden de años de permanencia a temperaturas menores a -40°C .

2.1.3. EL OXIGENO

El oxígeno constituye el 46,6 % de la masa de la corteza terrestre (libre, unido o combinado) lo que lo hace el elemento más abundante [5]. Es incoloro, inodoro y sin gusto. Enfriado a 90,188K se vuelve líquido y de color pálidamente azulino, levemente más denso que el agua. Con ulterior enfriamiento se vuelve un sólido azul.

Es un elemento que pertenece al grupo VI B de la tabla periódica al igual que el azufre, el selenio, el telurio y el polonio.

2.2. SISTEMAS BINARIOS

2.2.1. SISTEMA Zr-Sn

El diagrama de fases más completo experimental del sistema Zr-Sn fue presentado por Mc Pherson y Hansen en 1953 [6]. En 1983, Abriata y colaboradores [7] realizaron una revisión crítica de este sistema que está basada fundamentalmente en el trabajo experimental de Mc Pherson y Hansen; ellos proponen el diagrama que se presenta en la Figura 7.

Las fases en equilibrio y las transformaciones indicadas por [7] son:

- L, líquido
- (βZr), solución sólida terminal de estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) con una solubilidad máxima de estaño del 17 % at. a 1865 K (1592°C)

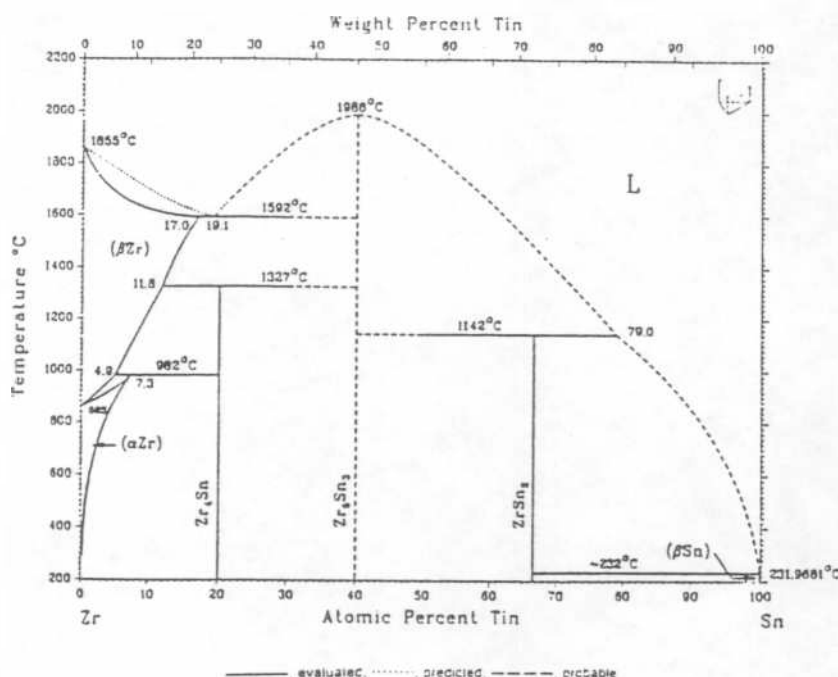


Figura 7: Diagrama de equilibrio del sistema Zr-Sn

- “**Zr₅Sn₃**”, nombre asignado al compuesto intermetálico ubicado, aproximadamente, en el 40 % at. Sn, con una estructura hexagonal tipo Mn₅Si₃ y que funde congruentemente a 2261 K (1988°C)
- **reacción eutéctica** $L \leftrightarrow (\beta Zr) + Zr_5Sn_3$, correspondiente a una temperatura de 1865 K (1592°C). La concentración de Sn en el líquido es 19,1 % at.
- **Zr₄Sn**, compuesto estequiométrico ubicado en el 20 % at. Sn con una estructura cúbica A15 del tipo OW₃. Este compuesto es estable hasta que se produce la reacción peritectoide a 1600 K (1327°C)
- **reacción peritectoide** $(\beta Zr) + Zr_5Sn_3 \leftrightarrow Zr_4Sn$, a 1600 K (1327 °C). La concentración de Sn en el Zr₄Sn es 20 % at. y la de la fase (βZr) es de 11,8 % at. Sn
- **ZrSn₂**, compuesto estequiométrico ubicado en el 66,7 % at. Sn, con una estructura ortorrómbica centrada en las caras tipo TiSi₂, estable hasta la reacción peritética que ocurre a 1415 K (1142°C)

- **reacción peritética** $Zr_5Sn_3 + L \leftrightarrow ZrSn_2$ que ocurre a 1415 K (1142°C), donde el líquido tiene una solubilidad de Zr del 21,0 % at.
- **reacción peritectoide** $(\beta Zr) + Zr_4Sn \leftrightarrow (\alpha Zr)$ a 1255 K (982°C)
- **(αZr)**, solución sólida terminal con estructura hexagonal compacta que muestra una solubilidad máxima de 7,3 % at. Sn a 1255 K (982°C)
- **(βSn)**, solución sólida terminal con estructura tetragonal centrada en el cuerpo, con solubilidad de Zr despreciable y estable hasta que se produce la reacción eutéctica o peritética a 505 K (232°C)
- **(αSn)**, variedad alotrópica del Sn, estable por debajo de 286 K (13°C), con solubilidad de Zr prácticamente nula

Roberti [8], en 1992, estudió la zona rica en Zr utilizando aleaciones de hasta 23,8 % at. de Sn y fabricadas con materiales de mayor pureza que los usados por Mc Pherson y Hansen [6], propone el diagrama de la Figura 8.

Las modificaciones propuestas por Roberti en [8] son:

- **para la reacción eutéctica** $L \leftrightarrow (\beta Zr) + Zr_5Sn_3$:
 - temperatura eutéctica ≥ 1883 K (1610°C)
 - composición del líquido a la temperatura eutéctica: 19,4 % at. Sn
 - solubilidad de 16,2 % at. Sn en (βZr), a la temperatura de esta reacción
- **para la reacción peritectoide** $(\beta Zr) + Zr_5Sn_3 \leftrightarrow Zr_4Sn$:
 - temperatura peritectoide 1613 K (1340°C)
 - solubilidad de 12,2 % at. Sn en (βZr), a la temperatura de la reacción
- **para el compuesto** Zr_5Sn_3 :
 - compuesto estequiométrico con composición 37,5 % at. Sn

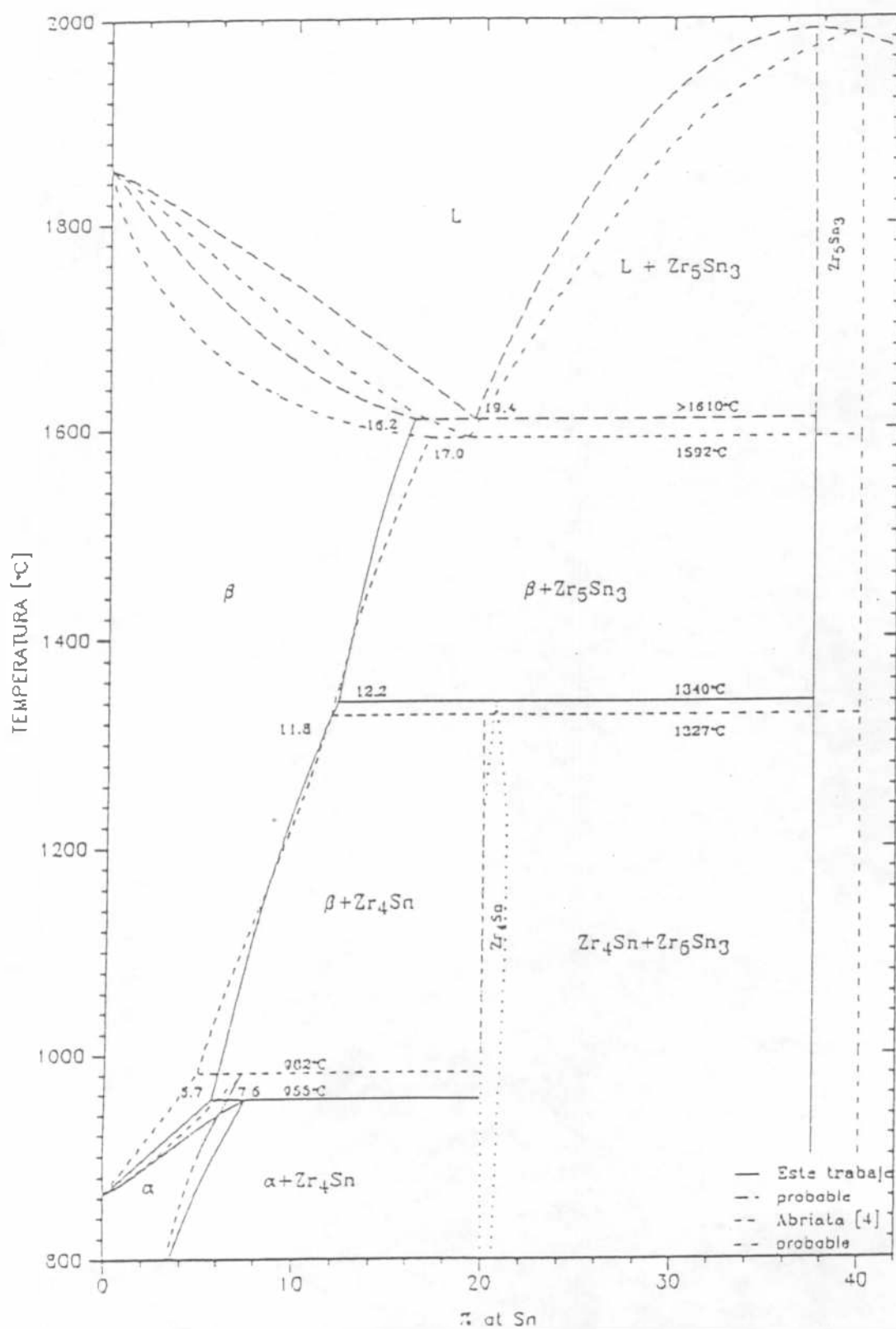


Figura 8: Modificaciones al diagrama de equilibrio del sistema Zr-Sn

- para el compuesto Zr_4Sn :
 - intermetálico con rango de composición entre el 20,0 y el 21,2 % at. Sn
- para la reacción peritectoide $(\beta Zr) + Zr_4Sn \leftrightarrow (\alpha Zr)$:
 - temperatura peritectoide: 1228 K (955°C)
 - composición de (αZr) peritectoide: 7,5 % at. Sn
 - solubilidad de 5,7 % at. Sn en (βZr) a la temperatura de esta reacción

En los trabajos publicados relacionados con el sistema Zr-Sn es posible encontrar ciertas diferencias en la caracterización del compuesto Zr_5Sn_3 . En la Tabla 1 se detallan los datos aportados por Mc. Pherson y Hansen [6], Nowotny y col. [9], Gran y Anderson [10], Kwon y Corbett [11] y Roberti [8].

Tabla 1: Parámetros de red y composición del compuesto Zr_5Sn_3 presentados por distintos autores

Autor	Parametro de red (nm)	Composición (% at. Sn)	Observaciones
Mc. Pherson y Hansen [6]	a=0.8461 c=0.5795	40	Cita de un trabajo no publicado de Pietrokowsky
Nowotny y col. [9]	a=0.844 (5) c=0.575 (5)		Obtenido por fusión por inducción en crisol de alúmina. Análisis Rayos X: Debye-Scherrer
Gran y Anderson [10]	a=0.846 c=0.578 a=0.850 c=0.581	33 ± 1 Zr_5Sn_3' 39 ± 1 Zr_5Sn_3''	Fusión en horno de arco, recocido dos meses a 1173 K. Análisis Rayos X: Guinier y difracción de monocristales. Gran observó que ambos compuestos coexisten.
Kwon y Corbett [11]	a=0.84560 (7) c=0.5779 (1)		Sinterizado a 1273 K. Análisis Rayos X: Guinier.
Roberti [8]	a=0.845 (1) c=0.578 (1)	37.5	Fundida en horno de arco con diferentes recocidos. Análisis Rayos X: Debye-Scherrer

2.2.2. SISTEMA Zr-O

Los primeros trabajos sobre este sistema datan del año 1954. En 1986, Abriata y colaboradores [12] revisaron la bibliografía existente sobre el tema y propusieron el siguiente diagrama para una presión de 1 bar (Figura 9):

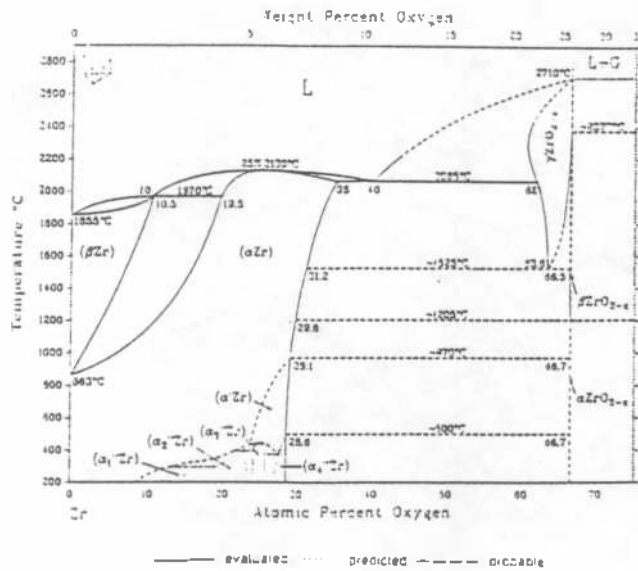


Figura 9: Diagrama de equilibrio del sistema Zr-O

Las fases en equilibrio y las transformaciones presentadas en [12] son:

- **L**, líquido
- **(βZr)**, solución sólida terminal con estructura cúbica centrada en el cuerpo. La solubilidad máxima de O en esta fase es 10,5 % at. a la temperatura de la reacción peritética $L + (\alpha Zr) \leftrightarrow (\beta Zr)$
- **reacción peritética** $L + (\alpha Zr) \leftrightarrow (\beta Zr)$, a 2243 K (1970°C)
- **(αZr)**, solución sólida terminal con estructura hexagonal compacta. La solubilidad máxima del O en esta fase es 35 % at. a 2338 K (2065°C). Tiene un punto de fusión congruente en 25 % at. O a 2403 K (2130°C). A bajas temperaturas presenta estructuras ordenadas denominadas (α'Zr) y (α''Zr)

- **reacción eutéctica** $L \leftrightarrow \alpha\text{Zr} + \gamma\text{ZrO}_{2-x}$, a 2338 K (2065°C). La composición del líquido es 40% at. O
- **ZrO_{2-x}** , compuesto no estequiométrico, con $x \leq 0.44$. Este compuesto se presenta en tres formas cristalográficas:
 - **αZrO_{2-x}** , estable a las temperaturas más bajas y con estructura monoclinica
 - **βZrO_{2-x}** , con estructura tetragonal y estable a temperaturas intermedias
 - **γZrO_{2-x}** , cúbica tipo CaF_2 , estable hasta 2983 K (2710°C), temperatura a la que funde congruentemente con $x=0$
- **G**, fase gaseosa

2.3. SISTEMA TERNARIO

2.3.1. SISTEMA Zr-Sn-O

Existen muy pocos trabajos publicados en la literatura técnica que se relacionan con estudios de aleaciones formadas con los elementos Zr, Sn y O. Se incluyen aquí solamente resultados presentados por distintos autores y que pertenecen al dominio de interés de este trabajo, es decir, información acerca de la fase αZr , de los equilibrios circundantes y de cada una de las fases que componen esos equilibrios.

Stocker J. y Collongues R. [13] en el año 1957, estudiando mezclas de SnO_2 y ZrO_2 en distintas proporciones, mencionan una solubilidad máxima de 10% de SnO_2 en ZrO_2 .

Kwon Y. U. y Corbett J. D. [11] en 1992, estudiando la estabilidad de la fase Zr_4Sn , analizan las fases encontradas en seis aleaciones del tipo Zr_4SnO_y presentan y discuten los siguientes resultados:

- La fase Zr_4Sn es estable entre 800 y 1050°C

- A temperaturas mayores a los 1050°C el Zr_4Sn se descompone en αZr y Zr_5Sn_3 . Tres de las aleaciones tratadas durante siete días a 1050°C presentan tres fases: Zr_4Sn , αZr y Zr_5Sn_3 , y en otras tres se observaron dos fases: αZr y Zr_5Sn_3 . Esta diferencia es dependiente de la concentración de oxígeno en la muestra (Tabla 2).
- Los parámetros de red de la fase αZr medidos en dos de las seis aleaciones son los que se muestran en la Tabla 2.
- En presencia de la fase αZr , las fases Zr_4Sn y Zr_5Sn_3 no poseen una solubilidad significativa de oxígeno debido a la alta actividad del Zr
- Existe una cantidad importante de oxígeno como intersticial en el compuesto Zr_5Sn_3 sólo si la fase αZr no está presente.

Tabla 2: Fases identificadas en aleaciones del tipo Zr_4SnO_y

Fases identificadas	Aleación			Parámetros de red de la fase αZr		
	% Zr	% Sn	% O	a (nm)	c (nm)	c/a
$\alpha Zr + Zr_4Sn + Zr_5Sn_3$	79,4	19,9	0,7	-	-	-
$\alpha Zr + Zr_4Sn + Zr_5Sn_3$	78,4	19,6	2,0	0,32214 (8)	0,5162 (3)	1,602
$\alpha Zr + Zr_4Sn + Zr_5Sn_3$	77,7	19,4	2,9	-	-	-
$\alpha Zr + Zr_5Sn_3$	77,4	19,3	3,3	-	-	-
$\alpha Zr + Zr_5Sn_3$	76,9	19,2	3,9	-	-	-
$\alpha Zr + Zr_5Sn_3$	74,1	18,5	7,4	0,32411 (3)	0,51705 (4)	1,5953

Kwon Y. U. y Corbett J. D. [14] en 1992, estudiando la incorporación de distintos elementos como intersticiales en el compuesto Zr_5Sn_3 , presentan resultados que indican que dicha fase es capaz de solubilizar oxígeno formando un compuesto con hasta 5,9 % at.

En este trabajo los autores presentan una tabla donde se resumen los parámetros de red modificados del compuesto Zr_5Sn_3 según el elemento que introduce como intersticial. Si se incorpora 5,9 % at. de oxígeno los parámetros son:

$$a = 0,84256 \text{ (8) nm.} \qquad c = 0,5763 \text{ (1) nm.} \qquad c/a = 0,684$$

Roberti L. [8] en su tesis doctoral en el año 1992, estudió el sistema Zr-Sn y observó, en aleaciones con contenidos de hasta 1 % at. de (oxígeno más nitrógeno), un campo trifásico compuesto por las fases αZr , βZr y Zr_4Sn a 970°C y 1010°C.

Roberti L. y col. [15] en 1993, estudiando la esquina rica en composición de circonio del diagrama ternario Zr-Sn-O, basados en resultados experimentales [8] correspondientes al equilibrio

$\alpha\text{Zr} / \alpha\text{Zr} + \text{BZr} / \text{BZr}$, proponen cortes isotérmicos a 877°C, 970°C y 1050°C obtenidos a partir del cálculo por modelado termodinámico.

Tsuji T y colaboradores [16] en 1993, estudiando la capacidad calorífica en aleaciones tipo $(\text{Zr}_{1-y}\text{Sn}_y)\text{O}_x$ en temperaturas entre 325 y 905 K, encuentran aleaciones en las que coexistían dos fases: Zr_5Sn_3 y $\alpha''\text{Zr}$, y aleaciones en las que solo se identifica la fase ordenada $\alpha''\text{Zr}$ dependiendo de la temperatura y de la concentración de estaño.

Aricó S. [17] en su tesis de licenciatura de 1994, estudiando el diagrama Zr-Sn-O, presenta los siguientes resultados experimentales:

- un equilibrio trifásico a 1014°C compuesto por las fases

- αZr : Zr - 2,1 % at. Sn - 29,7 % at. O
- Zr_5Sn_3 : Zr - 37,9 % at. Sn
- αZrO_2 : Zr - 0,02 % at. Sn - 66,7 % at. O

- un equilibrio trifásico a 1304°C compuesto por las fases

- αZr : Zr - 1,3 % at. Sn - 29,5 % at. O
- Zr_5Sn_3 : Zr - 37,2 % at. Sn
- αZrO_2 : Zr - 0,02 % at. Sn - 66,7 % at. O

- parámetros de red de la fase αZr :

- a 1014°C: a = 0,3242 nm. c = 0,5198 nm.
- a 1304°C: a = 0,3244 nm. c = 0,5212 nm.

- parámetros de red de la fase Zr_5Sn_3 :

- a 1014°C: a = 0,8425 nm. c = 0,5777 nm.
- a 1304°C: a = 0,8423 nm. c = 0,5765 nm.

Posteriormente en 1996, se presenta un diagrama tentativo de equilibrio de fases a 1014°C [18] en el que se incluyen los equilibrios en los que participa la fase αZr (Figura 10).

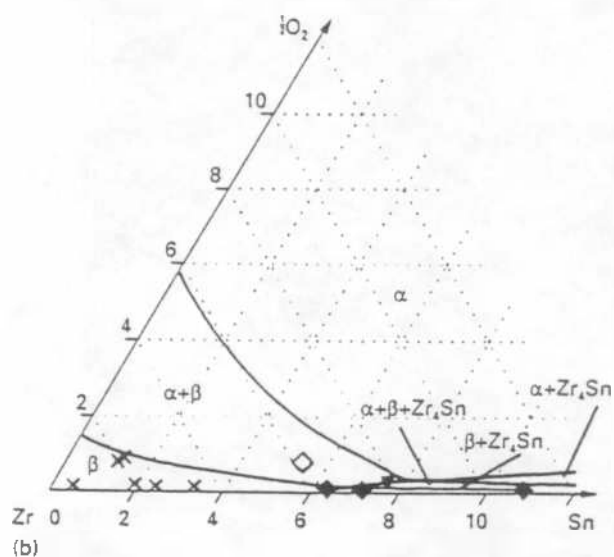
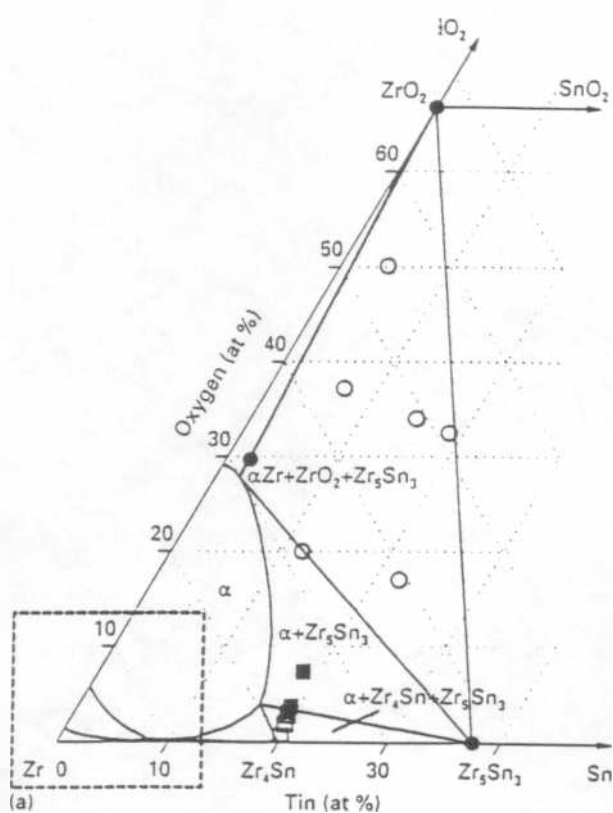


Figure 3 Equilibria surrounding the $\alpha\text{Zr}(\text{O}, \text{Sn})$ phase at 1014 °C. (a) Proposed boundaries. (b) Enlarged view. (■) $\alpha\text{Zr} + \text{Zr}_3\text{Sn}_3$ [3]; (□) $\alpha\text{Zr} + \text{Zr}_4\text{Sn} + \text{Zr}_3\text{Sn}_3$ [3], (x) β [2], (◆) $\alpha\text{Zr} + \beta\text{Zr}$ [2], (◇) $\beta\text{Zr} + \text{Zr}_4\text{Sn}$ [2], (▼) $\alpha\text{Zr} + \beta\text{Zr} + \text{Zr}_4\text{Sn}$ [2], (○) $\alpha\text{Zr} + \text{Zr}_3\text{Sn}_3 + \text{ZrO}_2$ (present work). (—) Tentative boundaries. (●) averaged composition from microprobe analysis of αZr , αZrO_2 and Zr_3Sn_3 .

Figura 10: Sección del Corte a 1014°C del digrama de equilibrio del sistema Zr-Sn-O

La indeterminación del borde del dominio de existencia de la fase $\alpha\text{Zr}(\text{Sn}, \text{O})$ es la razón fundamental que motiva el estudio realizado en la presente tesis.

3. CAPITULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. INTRODUCCION

Para desarrollar el presente trabajo se fabricaron ocho aleaciones de composiciones diferentes por fundición en horno de arco y se realizaron tratamientos isotérmicos a 1050°C y 1300°C.

Se efectuó la caracterización de las fases mediante tres técnicas: de observación de la estructura por microscopía óptica y electrónica de barrido, análisis de difractogramas de difracción de rayos X, medición de composición por microanálisis cuantitativo.

Se estudiaron las transformaciones de fases que experimentan dos de las aleaciones utilizando la técnica de variación de la resistividad eléctrica en función de la temperatura.

Se hace a continuación una descripción somera de las diversas técnicas empleadas. Se presentan los resultados obtenidos en el capítulo que sigue.

3.2. MATERIAL UTILIZADO

Para preparar las aleaciones se utilizaron metales puros y óxidos cuyas composiciones y purezas se describen a continuación:

- **Zr** con 99,8 % de pureza. Las impurezas principales en ppm en peso son: 500 - 600 Fe, 1000 - 1100 O
- **Sn** con más de 99.999 % de pureza
- **ZrO₂** con más de 99 % de pureza

3.3. FABRICACION DE LAS ALEACIONES

Todas se fabricaron por fundición en horno de arco. En la Tabla 3 se muestran las composiciones nominales de cada aleación.

En el triángulo de Gibbs truncado (Figura 11) se ubican las composiciones nominales de las aleaciones fabricadas.

Tabla 3: Composición nominal de las aleaciones

Aleación	Zr (% at.)	Sn (% at.)	O (% at.)
1	94,0	4,0	2,0
2	91,0	4,0	5,0
3	81,8	16,0	2,2
4	72,5	23,5	4,0
5	71,2	22,8	6,0
6	68,7	21,3	10,0
7	67,5	20,5	12,0
8	72,0	8,0	20,0

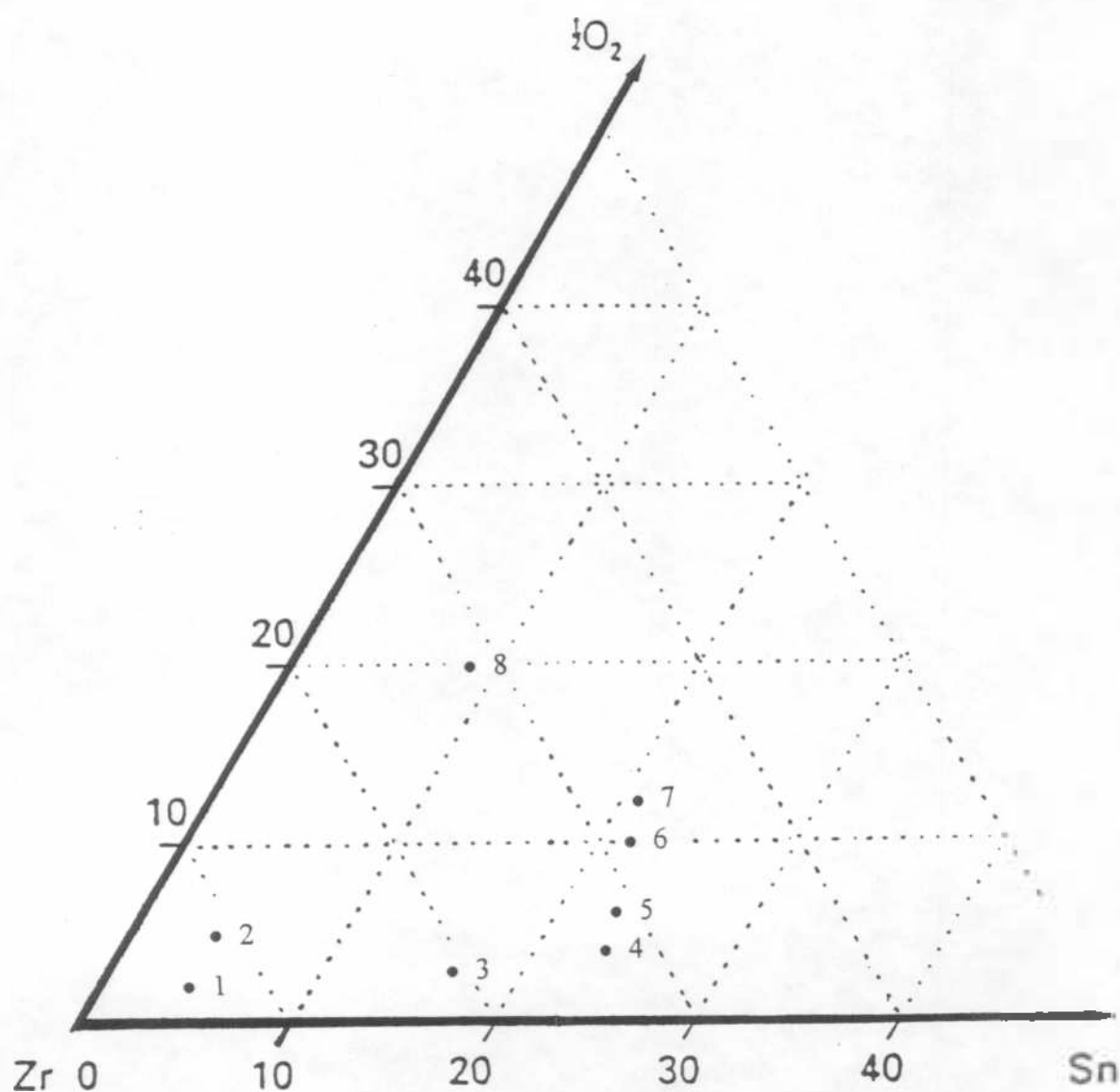


Figura 11: Composición nominal de las aleaciones fundidas

3.3.1. PREPARACION DEL MATERIAL

La preparación de los elementos usados como aleantes dependía del estado de agregación inicial en que fueron adquiridos.

Los metales, provistos en forma masiva, fueron cortados en trozos cúbicos de hasta 50 mm³ y desbastados con papel abrasivo. Luego eran decapados con una solución de agua destilada, ácido nítrico (HNO₃) y ácido fluorhídrico (HF) en relación 60:20:20, para eliminar la contaminación superficial producida durante el corte. Finalmente, todo el material se sometía a un baño de éter caliente durante un minuto para eliminar restos del reactivo y desengrasar la superficie.

El polvo de circonia (ZrO₂) fue compactado en forma de pastillas y éstas fraccionadas convenientemente. Para compactar las pastillas de 4 mm de espesor se utilizó una prensa hidráulica y una matriz cilíndrica de 13,6 mm de diámetro.

3.3.2. FUNDICION

La elección del horno de arco para la fabricación de las aleaciones se justifica por lo siguiente:

- La necesidad de alcanzar temperaturas del orden de los 3000°C
- Trabajar bajo atmósfera de gas inerte
- Obtener pequeñas muestras
- Lograr homogeneidad
- Sencillez operativa

En los sistemas binarios Zr-Sn y Zr-O se forman compuestos intermetálicos que funden a temperaturas muy elevadas (el Zr₅Sn₃ funde a 1988°C y el γZrO₂ funde a 2710°C), ambas fases estan generalmente presentes en el sistema durante la fundición. Se hace necesario entonces poder alcanzar temperaturas del orden de los 3000°C para lograr tener todo el material en estado líquido y realizar una mezcla homogénea.

Es sabido que el circonio, a temperaturas superiores a los 600°C, toma facilmente oxígeno y nitrógeno del aire. Teniendo en cuenta que las temperaturas de trabajo durante la fundición superan ampliamente los 600°C, fue necesario trabajar bajo atmósfera de gas inerte para minimizar la contaminación de la aleación.

El horno de arco utilizado, de un único electrodo, posibilitaba llegar hasta aproximadamente 3000°C mediante el arco eléctrico inmerso en gases inertes (el dispositivo comúnmente se denomina horno de botón).

Las aleaciones se fundieron en el horno de arco con un electrodo no consumible de tungsteno usando crisol de cobre, bajo atmósfera de argón de alta pureza. Las especificaciones del horno y el dispositivo montado para fundir se describen en el Apéndice 1.

El proceso de minimización del oxígeno en la cámara involucraba los siguientes pasos:

- obtener vacío de bomba mecánica dentro de la cámara
- purgar varias veces con argón
- estabilizar el flujo de argón mediante válvula de escape
- fundir una pequeña cantidad de un metal convenientemente elegido para absorber el oxígeno residual

El último paso se realizaba inmediatamente antes de la fundición de cada botón, se fundía una pequeña cantidad de aleación de Zr/Ti colocada en un compartimiento separado adecuado para absorber el oxígeno residual que pudiera quedar en la cámara.

Cada botón se refundió 4 veces sin cambiar las condiciones dentro de la cámara, invirtiendo cada vez el botón formado, para lograr homogeneización. Las condiciones de cada etapa, seleccionadas luego de la optimización de las variables del proceso fueron:

- Intensidad de corriente: entre 130 y 200 Amperes
- Duración de la operación de fundición en cada etapa: de 15 a 30 segundos

Otro aspecto a tener en cuenta en aleaciones de este sistema es la pérdida de material por evaporación durante la fundición. Los aleantes con los que se trabajó poseen una diferencia importante entre sus temperaturas de fusión. El Zr funde a 1855°C, el ZrO_2 funde a 2710°C y el Sn funde a 232°C y evapora a 2625°C. Esto muestra que el Sn se evaporaría antes que el ZrO_2 se funda.

Se fabricaron cinco aleaciones de base (o ligas madre), con el objeto de reducir las diferencias entre las temperaturas de fusión de los compuestos iniciales y minimizar la evaporación de Sn. La composición nominal elegida para fabricar las ligas madre fue:

Zr - 25,0 % at. Sn

Las cinco ligas madre se fabricaron de acuerdo a la Tabla 4:

La aleación con mayor pérdida de material fue la denominada B, gran parte de esa pérdida se depositó en el crisol en forma de polvo. En los polvos recogidos, se identificó la fase (β Sn) mediante difracción de rayos X.

Tabla 4: Fabricación de las aleaciones de base

Nombre	Zr (g)	Sn (g)	Peso inicial (g)	Pérdida (g)	Concentración de Sn corregida (% at.)
A	8,045	3,489	11,534	0,006	25,0
B	8,051	3,492	11,543	0,023	24,9
C	5,730	2,485	8,215	0,001	25,0
D	6,528	2,832	9,360	0,008	25,0
E	5,488	2,377	7,865	0,015	24,9

Se corrigieron las concentraciones de las ligas madre considerando que todo el material perdido era Sn.

Finalmente, las aleaciones se fabricaron según la Tabla 5

Tabla 5: Condiciones de fabricación de cada aleación

Aleación	Zr (g)	ZrO ₂ (g)	Liga madre (g)	Peso inicial (g)	Pérdida (g)
1	7,655	0,128	1,626	9,408	0,003
2	8,549	0,377	1,902	10,828	0,001
3	2,528	0,116	5,295	7,938	0,002
4	0	0,212	7,938	8,150	0,007
5	0	0,322	7,785	8,107	0,010
6	0	0,558	7,551	8,109	0,015
7	0	0,636	6,923	7,559	0,017
8	3,403	1,210	3,082	7,695	0,038

Se modificaron los valores de las concentraciones de las ocho aleaciones y se adjudicaron los errores teniendo en cuenta las tres posibilidades extremas de pérdida de material, es decir:

- Todo lo perdido es Zr
- Todo lo perdido es Sn
- Todo lo perdido es O

Las concentraciones definitivas de las aleaciones se muestran en la Tabla 6

Tabla 6: Composición definitiva de cada aleación

Aleación	Zr (% at.)	Sn (% at.)	O (% at.)
1	94,1 ± 0,1	4,0 ± 0,1	1,9 ± 0,1
2	91,0 ± 0,1	4,0 ± 0,1	5,0 ± 0,1
3	81,8 ± 0,1	16,0 ± 0,1	2,2 ± 0,1
4	72,7 ± 0,2	23,5 ± 0,2	3,8 ± 0,3
5	71,5 ± 0,3	22,8 ± 0,1	5,7 ± 0,3
6	69,1 ± 0,4	21,3 ± 0,2	9,6 ± 0,5
7	67,9 ± 0,5	20,6 ± 0,2	11,4 ± 0,6
8	75,4 ± 3,6	7,9 ± 0,9	16,7 ± 3,6

En lo que sigue de la exposición se utilizarán las concentraciones corregidas.

3.4. TRATAMIENTOS TERMICOS

Para realizar los tratamientos térmicos de homogeneización y de equilibrio, se usaron dos hornos de resistencia:

- para el tratamiento isotérmico a 1050°C un horno con resistencia de Kanthal marca Chevenard-Journier y un controlador de temperatura marca Honeywell modelo UDC-2000.
- para el tratamiento a 1300°C se usó un horno con resistencia de Globar marca Lindberg con el mismo tipo de controlador.

Las aleaciones tratadas a 1050°C fueron encapsuladas en un tubo de sílice bajo atmósfera de argón. El tubo del encapsulado fue previamente limpiado cuidadosamente con solución sulfocrómica, luego enjuagado con agua destilada y secado en mufla. Para evitar posibles reacciones con la sílice, las aleaciones se recubrieron con láminas de tantalio previamente decapadas y desengrasadas.

Las aleaciones tratadas a 1300°C fueron acondicionadas en un tubo de mulite bajo atmósfera de argón. El tubo fue previamente limpiado cuidadosamente y las aleaciones se recubrieron con láminas de tantalio previamente decapadas y desengrasadas como en el caso anterior.

En ambos casos, luego de hacer vacío dentro del tubo, se realizaron purgas con argón de alta pureza y se sellaron a una presión de argón tal que, a la temperatura del tratamiento, la presión fuera levemente superior a la atmosférica.

Para controlar la temperatura del horno durante los tratamientos se usaron termocuplas de Pt-Pt 10%Rh.

Al dar por finalizado los tratamientos térmicos las probetas se "templaban", es decir se enfriaban hasta temperatura ambiente. Los templados realizados fueron de dos tipos: sacando las muestras rápidamente del horno y sumergiéndolas en un recipiente con agua (templado en agua) o enfriando dentro del horno a la velocidad de enfriamiento del mismo (templado en horno).

En la Tabla 7 se muestran las condiciones de los distintos tratamientos térmicos.

Tabla 7: Tratamientos isotérmicos

Temperatura (°C)	Duración (hs.)	Templado	Aleaciones tratadas
1050 ± 2	814	agua	4 a 8
1300 ± 2	122	horno	1 a 8

3.5. PULIDO

Mediante un adecuado pulido de la superficie de las muestras metálicas es posible visualizar las fases presentes. En algunos casos la observación de éstas es mejorada luego de ser atacada usando reactivos convenientes.

3.5.1. PULIDO MECANICO

En todos los casos el desbaste grueso y fino de las muestras se hizo utilizando papeles esmeriles de Carburo de Silicio (CSi) de granulometría: 220, 280, 320, 400, 600 y 1200, en máquina de abrasión rotativa con lubricación acuosa.

Luego de desbastar con papel de 1200, se continuaba el pulido usando en algunos casos alúmina (Al_2O_3) de 0.25 μm . y en otros polvo de diamante de 6 y 1 μm .

3.5.2. PULIDO ATAQUE

El reactivo más conveniente para los ataques de caracterización de estructuras en estas aleaciones es la solución acuosa de ácido nítrico y ácido fluorhídrico refrigerada.

Se usaron en dos concentraciones:

- 50% de agua destilada, 45% de HNO_3 y 5% de HF , denominada 50:45:5
- 60% de agua destilada, 20% de HNO_3 y 20% de HF , denominada 60:20:20

La duración del ataque estaba relacionada con la composición de cada aleación y las fases presentes. El enjuague se hizo con abundante agua y alcohol y el secado, con aire caliente.

Tanto para preparar los materiales para la fundición como para acondicionar las aleaciones para los tratamientos térmicos, se efectuó, luego del pulido hasta papel de 1200, un desoxidado por ataque con el reactivo 60:20:20 durante aproximadamente un minuto. Luego se desengrasó y eliminaron los restos del reactivo lavando la probeta con éter caliente y secando al aire.

Los reactivos más convenientes para la observación fueron: el 50:45:5 para revelar mejor las soluciones sólidas αZr y βZr , y el 60:20:20 para poner de manifiesto el Zr_5Sn_3 .

3.6. TECNICAS DE CARACTERIZACION

Se utilizaron tres técnicas:

- análisis metalográfico
- difracción de rayos X
- microanálisis cuantitativo.

3.6.1. OBSERVACION POR MICROSCOPIA OPTICA

Esta técnica permite identificar las fases y estimar la fracción en volumen de cada una de ellas.

Se utilizó el banco metalográfico Reichert-MEV con fuente de lámpara de vapor de mercurio y dispositivo para trabajar bajo luz polarizada.

3.6.2. OBSERVACION POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

Se empleó el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) modelo PSEM-500 marca Philips que permite trabajar con aumentos desde 12X hasta 80000X.

Las observaciones realizadas con este microscopio se interpretan del mismo modo que las que brinda el microscopio óptico. Los contrastes que dan sensación de relieve, son una buena aproximación de la topografía de la muestra.

3.6.3. DETERMINACION POR DIFRACCION DE RAYOS X

Para obtener los espectros de rayos X se empleó un difractómetro tipo PW3710 BASED PHILLIPS. Se utilizó radiación $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ del Cu con monocromador para evitar la radiación $K\beta$. Los datos fueron procesados mediante el programa PC-APD que contiene el sistema de análisis que acompaña al difractómetro.

En todos los casos las muestras fueron analizadas bajo la forma de polvos. Este se obtuvo limando con lima diamantada. Todos los polvos se tamizaron en tamiz de malla de 40 μm .

3.6.3.1. IDENTIFICACION DE LAS FASES

Los espectros se midieron entre $2\theta=10^\circ$ y $2\theta=130^\circ$ con un paso de 0.02° . Se obtuvieron espectros complejos debido a que las muestras analizadas eran polifásicas.

Las distancias interplanares (1) asociadas a las familias de planos $\{h,k,l\}$, se compararon con datos aportados por distintos investigadores.

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (1)$$

Se identificaron los picos característicos de cada fase, se calcularon los parámetros de red de αZr y del Zr_5Sn_3 y se compararon los resultados con los parámetros correspondientes a estas fases obtenidos por otros autores.

3.6.4. ANALISIS CON MICROSONDA ELECTRONICA

Esta técnica fue empleada principalmente, para medir la composición de cada una de las fases identificables en las distintas muestras.

El microanálisis cuantitativo se realizó con una Microsonda Electrónica CAMECA SX50, operando con un potencial acelerador de 20 KV. La microsonda electrónica utiliza un haz de electrones acelerados focalizado sobre el punto de la muestra a analizar. Allí se produce la emisión

de radiación X característica de todos los elementos presentes en el microvolumen estudiado. Esta radiación es analizada mediante espectrómetros con cristales monocromadores.

Las mediciones obtenidas fueron recibidas ya procesadas con los programas CALIB, DECLAR y QUANTI que contiene el equipamiento de análisis adosado a la microsonda.

3.6.4.1. PREPARACION DE LAS MUESTRAS Y MATERIALES USADOS COMO PATRONES

Optimizar la preparación de las muestras a analizar y de los materiales usados como patrones es fundamental para obtener resultados satisfactorios. En este sentido, se consiguió preparar las muestras teniendo en cuenta lo siguiente:

- Obtener una superficie lo más plana posible
- Minimizar el óxido superficial presente en cada fase

Durante el desarrollo del presente trabajo se ensayaron distintos procesos para preparar las muestras donde además se tuvo en cuenta la posibilidad de tener una o más fases presentes.

El proceso que en definitiva se empleó fue el siguiente: las muestras fueron desbastadas con papel abrasivo de carburo de silicio hasta granulometría 1200, luego pulidas con pasta de diamante de 6 y 1 μm . Inmediatamente antes de ser metalizadas se les practicaba un suave pulido con pasta de diamante de 1 μm . (a las muestras que sólo contenían la fase αZr) o con alúmina de 0,25 μm . (a las que además contenían el compuesto intermetálico Zr_5Sn_3).

Los patrones utilizados fueron:

- **Zr:** con 99,8 % de pureza. Las impurezas principales en ppm atómicos son: 400 -500 Fe, 1000 - 1100 O
- **Sn:** con más de 99.999 % de pureza
- **Al_2O_3 :** con más de 99,7 % de pureza

Las muestras y los patrones fueron metalizados con grafito y colocados simultáneamente en la metalizadora para obtener idénticas condiciones de metalizado.

3.7. ESTUDIO DE LA VARIACION DE LA RESISTIVIDAD ELECTRICA CON LA TEMPERATURA

Esta técnica que mide la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura es un método dinámico de análisis útil para estimar rangos de temperatura en los que se producen transformaciones de fases. Para poder aplicarla convenientemente, la diferencia entre las resistividades de las fases en cuestión debe ser importante.

Los valores de la resistividad eléctrica en la fase βZr son notablemente menores que los correspondientes a la fase αZr , estas diferencias fueron perfectamente resolubles con el equipamiento en uso. Aprovechando esta posibilidad que presenta el sistema estudiado, se realizaron experiencias en las aleaciones en donde se esperaba podrían presentar transformaciones de la fase αZr a la fase βZr dentro del rango de temperaturas de interés para este trabajo.

Para las experiencias de variación de la resistividad eléctrica con la temperatura se empleó el "método de cuatro puntas". Las especificaciones del equipo y el procedimiento utilizado para la obtención de los datos se presentan en el Apéndice 2.

3.7.1. PREPARADO DE LAS MUESTRAS

Se aconseja preparar las muestras en forma de cintas. Las ventajas principales son:

- poder colocarlas de modo que corte la menor cantidad de isothermas dentro del tubo calefaccionado
- aumentar la longitud de la muestra. Esto mejora la relación señal - ruido en los datos medidos de caída de tensión en la muestra estudiada

Para la preparación de las cintas es necesario laminar el material, esto exige que la muestra tenga un cierto grado de ductilidad.

Las tres aleaciones destinadas a ser analizadas por esta técnica no pudieron ser laminadas, más aún, la fragilidad de la aleación 3 (Zr - 16,0 % at. Sn - 2,2 % at. O) no permitió ni siquiera la preparación de una muestra en forma de bastón por desbastado mecánico.

De las aleaciones 1 y 2 se cortaron trozos de 2 cm. de largo con sección rectangular de aproximadamente 1 mm². La superficie de cada trozo fue desbastada con papel abrasivo de carburo de silicio de granulometría 600 y luego limpiada en un baño de éter caliente.

Los alambres conductores fueron soldados con soldadora de punto de modo que los dos encargados de suministrar tensión a la muestra queden del lado externo y los dos que se usan para medir la caída de tensión queden del lado interno.

Se aseguró que luego de soldados los cuatro alambres de Zr - 1 % Nb, la separación entre los dos alambres interiores fuese mayor a 1 cm.

3.7.2. PROCEDIMIENTO

Las muestras fueron sometidas al ciclo térmico siguiente:

- calentamiento desde temperatura ambiente hasta 500°C a una velocidad de 10°C/min.
- calentamiento desde 500°C hasta 1100°C a una velocidad de 3°C/min.
- enfriamiento desde 1100°C hasta 500°C a una velocidad de 3°C/min.
- enfriamiento desde 500°C hasta temperatura ambiente a una velocidad de 10°C/min.

El cumplimiento de la velocidad de enfriamiento en la última etapa dependía principalmente de la inercia de enfriamiento del horno, por eso no fue incluida en las curvas a analizar.

Cada muestra recibió dos ciclos de calentamiento - enfriamiento. Se tuvo en cuenta para el segundo ciclo la incorporación de oxígeno durante la primera experiencia.

3.7.3. PRESENTACION DE LOS RESULTADOS

Los datos extraídos simultáneamente (medidos) de cada experiencia son:

- la caída de tensión instantánea entre dos puntos de la muestra
- la temperatura correspondiente al mismo instante

La caída de tensión en la probeta es proporcional a su resistencia eléctrica, por ser la corriente constante. La resistencia eléctrica es proporcional a la resistividad eléctrica a menos de un factor geométrico constante a lo largo de toda la experiencia.

En las curvas de variación de la resistividad eléctrica con la temperatura se graficó la caída de tensión instantánea en la probeta dividida por el valor máximo de caída de tensión en el ciclo calentamiento - enfriamiento. Esto equivale a tener los valores de resistividad instantánea divididos por el valor máximo de resistividad de todo el proceso pues la constante geométrica y la corriente se cancelan.

Las curvas obtenidas no coinciden exactamente en los ciclos de calentamiento y enfriamiento, generalmente se produce histéresis. Si las experiencias se realizaran a una velocidad

infinitamente lenta podría disminuirse la histéresis. A la velocidad a la que se desarrollan las experiencias el material no alcanza el equilibrio termodinámico.

4. CAPITULO 4: RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1. ANALISIS METALOGRAFICO

En la Tabla 8 se detallan las fases identificadas en cada una de las muestras. Las fases se ordenan teniendo en cuenta las cantidades relativas (de mayor a menor) en cada muestra.

Tabla 8: Fases identificadas mediante análisis metalográfico

Aleación	Tratamiento térmico	
	1050°C 814 hs.	1300°C 122 hs.
1 Zr - 4,0 % Sn - 1,9 % O	-	β^t
2 Zr - 4,0 % Sn - 5,0 % O	-	β^t
3 Zr - 16,0 % Sn - 2,2 % O	-	Zr ₅ Sn ₃ β^t
4 Zr - 23,5 % Sn - 3,8 % O	Zr ₅ Sn ₃ α Zr	Zr ₅ Sn ₃ α Zr
5 Zr - 22,8 % Sn - 5,7 % O	Zr ₅ Sn ₃ α Zr	Zr ₅ Sn ₃ α Zr
6 Zr - 21,3 % Sn - 9,6 % O	Zr ₅ Sn ₃ α Zr	Zr ₅ Sn ₃ α Zr
7 Zr - 20,6 % Sn - 11,4 % O	Zr ₅ Sn ₃ α Zr	Zr ₅ Sn ₃ α Zr
8 Zr - 7,9 % Sn - 16,7 % O	α Zr Zr ₅ Sn ₃	α Zr Zr ₅ Sn ₃

β^t : se denomina β transformada a la fase α Zr (hcp) que se forma debido al enfriamiento con morfología diferente a la fase α Zr común y que indica que a la temperatura de equilibrio la fase correspondiente es la β Zr (bcc)

Las microestructuras se describen presentando las micrografías correspondientes:

La Figura 12 corresponde a la aleación 1 (Zr - 4,0 % at. Sn - 1,9 % at. O). Se observa una imagen representativa de la estructura de fundición. La muestra fue atacada con una solución de

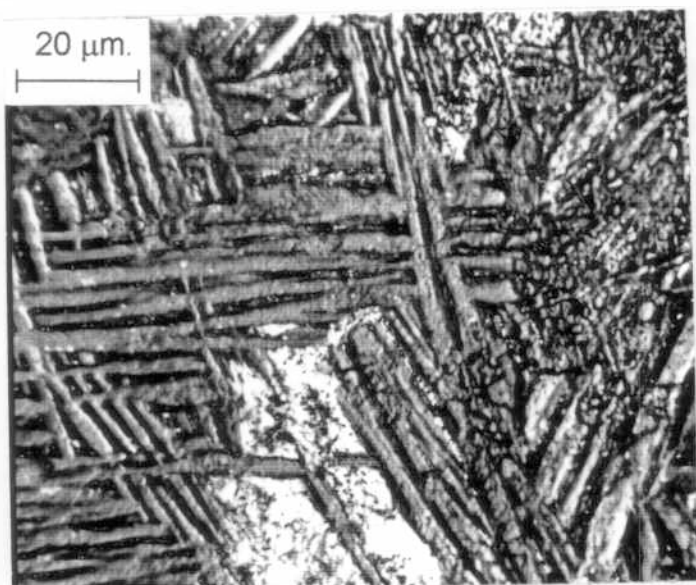


Figura 12:

Zr-4,0%at.Sn-1,9%at.O.

Estructura de fundición.

M. óptica.

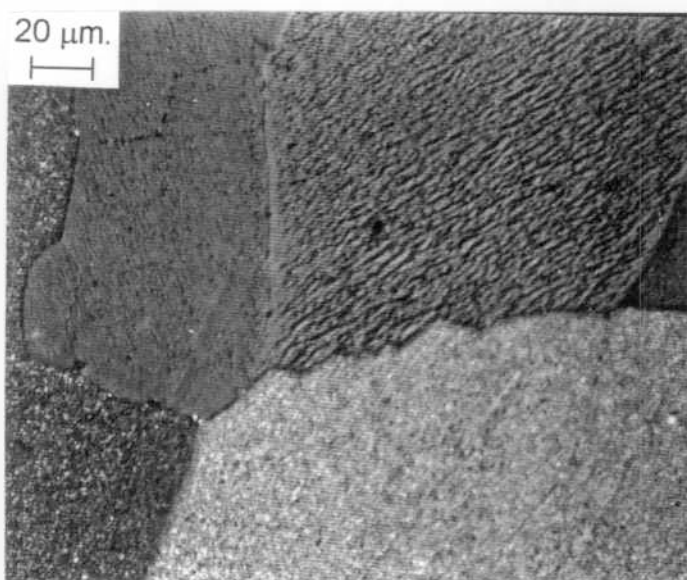


Figura 13:

Zr-4,0%at.Sn-1,9%at.O.

Tratada 122 hs. a 1300°C.

M. óptica.

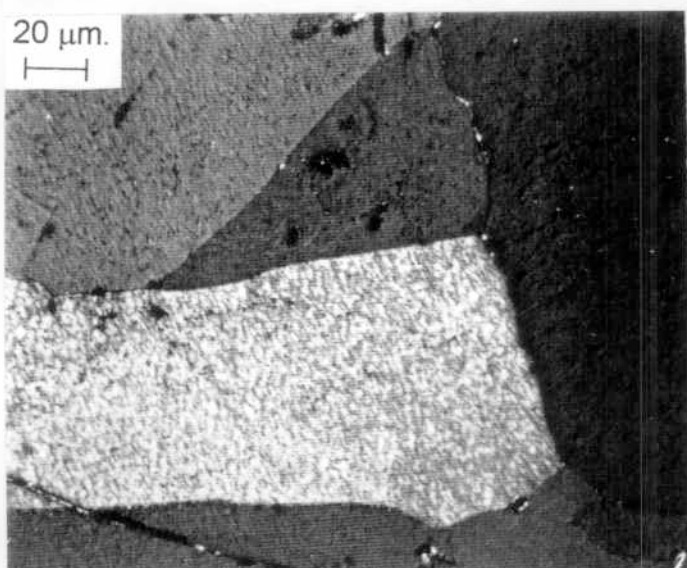


Figura 14:

Zr-4,0%at.Sn-5,0%at.O.

Tratada 122 hs. a 1300°C.

M. óptica.

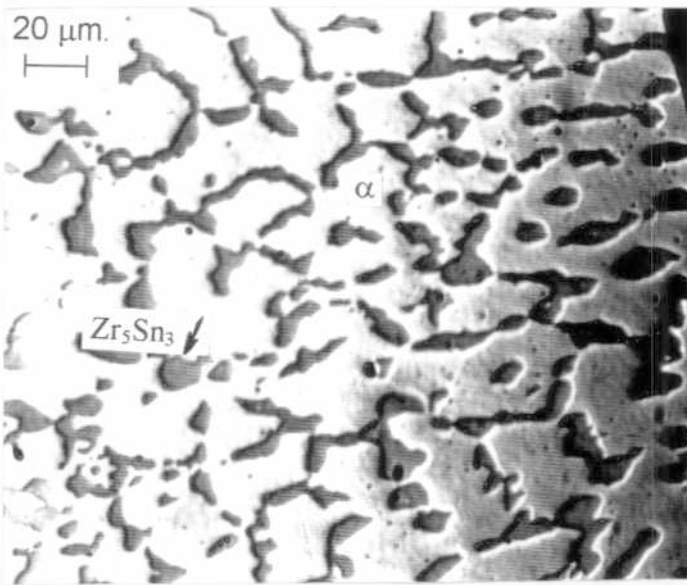


Figura 15:
Zr-16,0%at.Sn-2,2%at.O.
Tratada 122 hs. a 1300°C.
M. óptica.

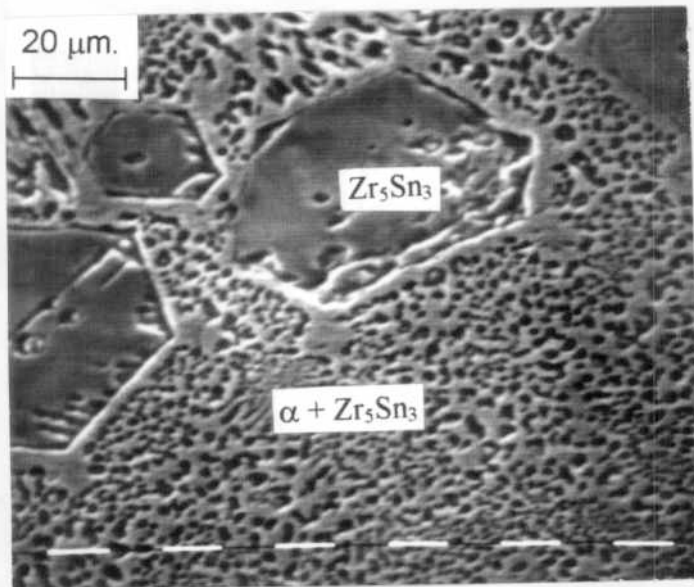


Figura 16:
Zr-23,5%at.Sn-3,8%at.O.
Estructura de fundición.
M. electrónica.

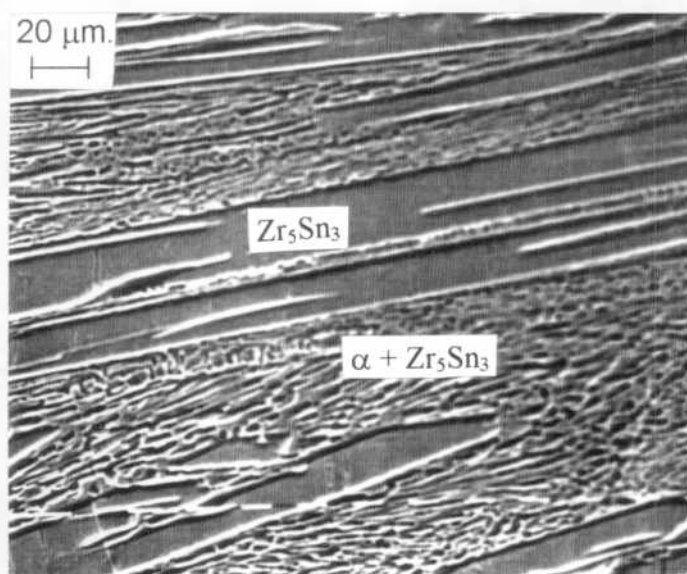


Figura 17:
Zr-23,5%at.Sn-3,8%at.O.
Tratada 814 hs. a 1050°C.
M. electrónica.

agua, ácido nítrico y ácido fluorhídrico en proporción 50:45:5. Presenta una estructura acicular tipo Widmanstätten.

La Figura 13 pertenece a la aleación 1 tratada isotérmicamente durante 122 hs. a 1300°C. Esta fue atacada con el reactivo 50:45:5. Se observa una estructura compuesta por granos que corresponden a la fase β -transformada.

La Figura 14 corresponde a la aleación 2 (Zr - 4,0 % at. Sn - 5,0 % at. O) tratada isotérmicamente durante 122 hs. a 1300°C. La muestra fue atacada con la solución 50:45:5. La estructura que se observa presenta granos que corresponden en su mayoría a la fase β' , no se descarta la posibilidad de que algún grano sea α Zr.

La Figura 15 pertenece a la aleación 3 (Zr - 16,0 % at. Sn - 2,2 % at. O) tratada isotérmicamente durante 122 hs. a 1300°C. La superficie fue pulida hasta diamante de 1 μ m. Se determinó la presencia de dos fases, precipitados de Zr_5Sn_3 en una matriz α Zr.

Las aleaciones 4, 5, 6 y 7 presentan una morfología similar en su estructura de fundición y en los dos tratamientos isotérmicos, por ello, se mostrará el aspecto general solamente de la aleación 4 entendiéndose la similaridad con las otras tres aleaciones.

La Figura 16 pertenece a la aleación 4 (Zr - 23,5 % at. Sn - 3,8 % at. O). Se observa una imagen representativa de la estructura de fundición. La muestra fue atacada con el reactivo 50:45:5 más un suave pulido con alúmina de 0,25 μ m. Los precipitados facetados pertenecen al compuesto intermetálico Zr_5Sn_3 mientras que el resto de la muestra presenta una morfología tipo eutéctica con zonas de Zr_5Sn_3 en una matriz de α Zr.

La Figura 17 corresponde a la aleación 4 tratada isotérmicamente durante 814 hs. a 1050°C. La imagen es representativa de la muestra que fue atacada con la solución reconocida como 60:20:20, más un suave pulido con alúmina. Se observa la presencia de las dos fases α Zr y Zr_5Sn_3 mostrando las dos morfologías observadas en la estructura de fundición. La Figura 18 muestra una ampliación en la zona eutéctica de la figura anterior.

La Figura 19 pertenece a la aleación 4 tratada isotérmicamente durante 122 hs. a 1300°C. Se observa una imagen representativa de la muestra que fue pulida con diamante de 1 μ m, más ataque con el reactivo 60:20:20, más un suave pulido con alúmina. Se destaca en esta micrografía la aparición de fisuras atravesando las agujas de Zr_5Sn_3 que se presentan típicamente en el compuesto.

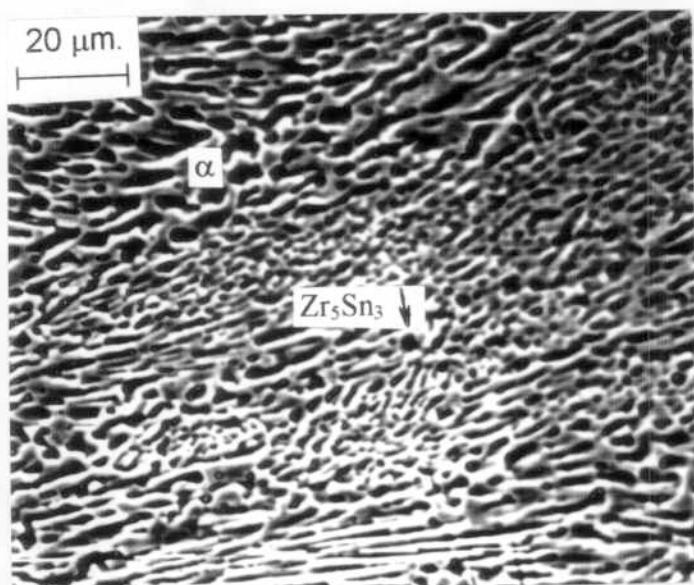


Figura 18

Zr-23,5%at.Sn-3,8%at.O.
Tratada 814 hs. a 1050°C.
Zona tipo eutéctica.
M. electrónica.

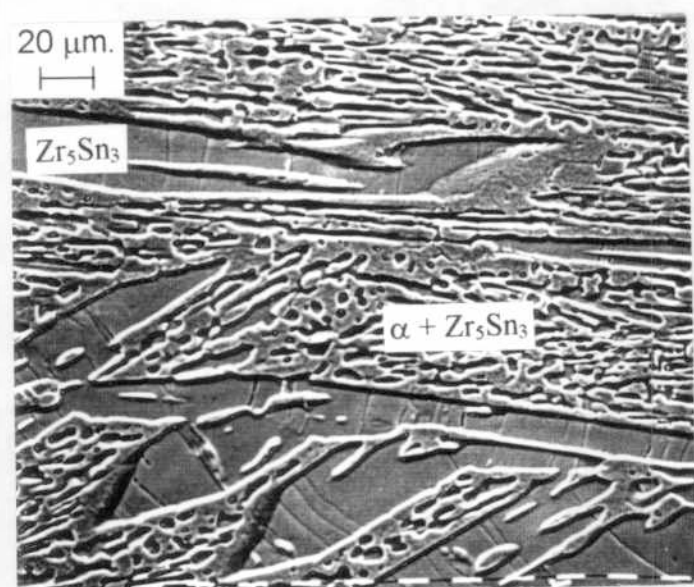


Figura 19:

Zr-23,5%at.Sn-3,8%at.O.
Tratada 122 hs. a 1300°C.
M. electrónica.

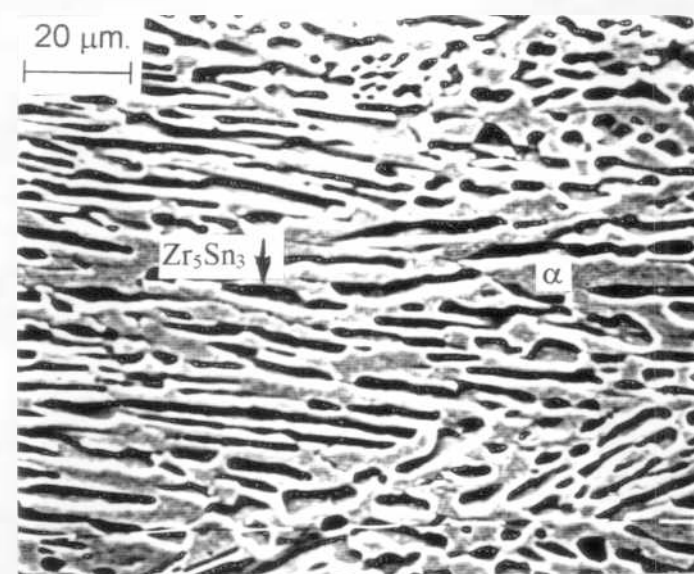


Figura 20:

Zr-23,5%at.Sn-3,8%at.O.
Tratada 122 hs. a 1300°C.
Zona tipo eutéctica.
M. electrónica.

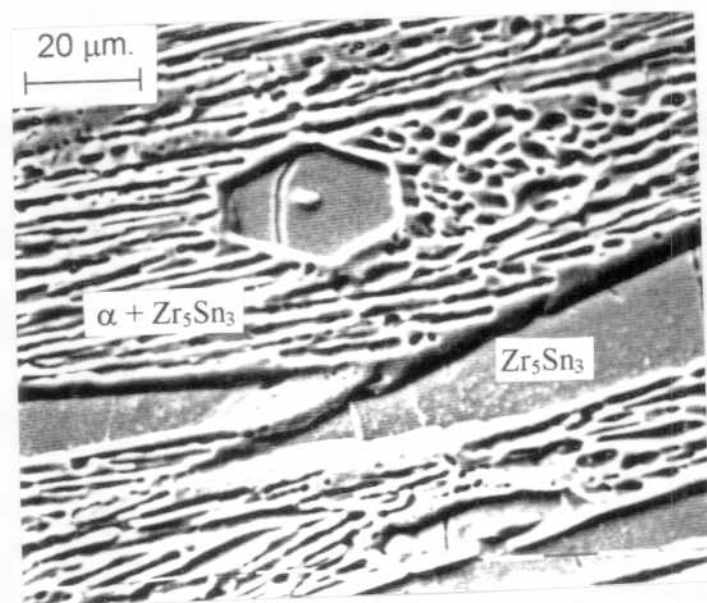


Figura 21:

Zr-20,6%at.Sn-11,4%at.O.
Tratada 814 hs. a 1050°C.
M. electrónica.

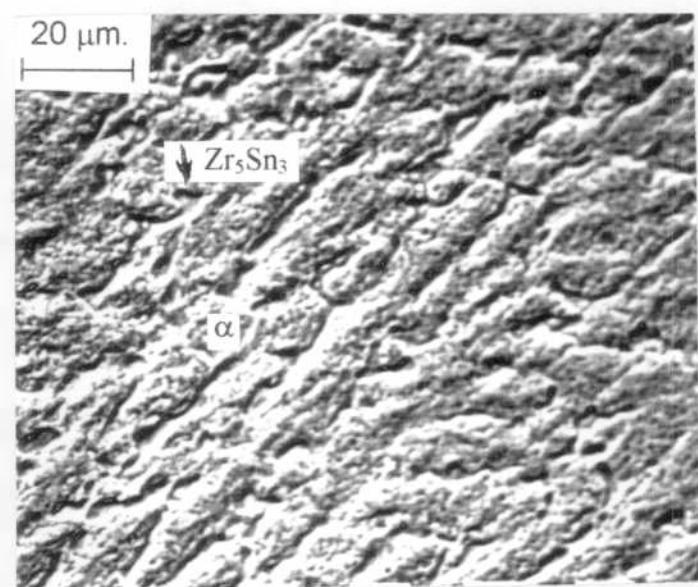


Figura 22:

Zr-7,9%at.Sn-16,7%at.O.
Tratada 814 hs. a 1050°C.
M. electrónica.

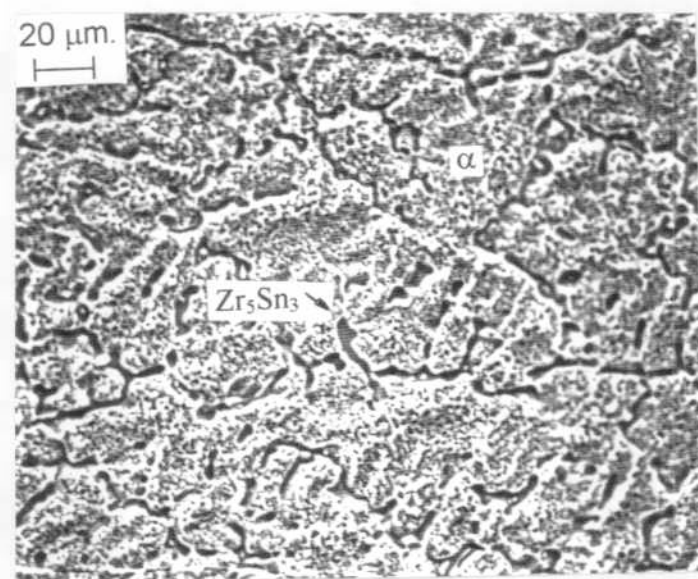


Figura 23:

Zr-7,9%at.Sn-16,7%at.O.
Tratada 122 hs. a 1300°C.
M. electrónica.

La Figura 20 es una ampliación de la zona tipo eutéctica, comparando con la Figura 18 se puede observar claramente una mayor evolución.

La Figura 21 perteneciente a la aleación 7 (Zr - 20,6 % at. Sn - 11,4 % at. O) tratada isotérmicamente durante 814 hs. a 1050°C. Atacada con el reactivo denominado 60:20:20 más alúmina. Presenta una morfología similar a la aleación 4, se observan claramente las microfisuras sobre las agujas de Zr_5Sn_3 que además muestra dos de ellas con orientaciones bien diferentes.

La Figura 22 muestra el aspecto general de la aleación 8 (Zr - 7,9 % at. Sn - 16,7 % at. O) tratada isotérmicamente durante 814 hs. a 1050°C. La probeta fue atacada con 60:20:20 y pulida con alúmina. Presenta un aspecto rugoso que corresponde a la fase αZr , las pequeñas zonas lisas que se observan pertenecen al compuesto Zr_5Sn_3 .

La Figura 23 pertenece a la aleación 8 tratada isotérmicamente durante 122 hs. a 1300°C. La muestra fue pulida con diamante de 1 μm ., más ataque con 60:20:20, más un pulido suave con alúmina. Análogamente a la figura anterior se observa una fase rugosa (αZr) y pequeñas regiones lisas mas oscuras (Zr_5Sn_3).

4.2. CARACTERIZACION POR DIFRACCION DE RAYOS X

4.2.1. IDENTIFICACION DE LAS FASES

Se obtuvieron los difractogramas correspondientes a las cinco aleaciones tratadas isotérmicamente a 1050°C (ver Tabla 7), en todas las muestras analizadas, las fases identificadas son: solución sólida αZr e intermetálico Zr_5Sn_3 .

En la identificación de los picos correspondientes al compuesto Zr_5Sn_3 se debió realizar una tarea adicional. La información extraída de la literatura sólo presenta datos de las distancias interplanares hasta el ángulo indicado como $2\theta = 47^\circ$. Fue necesario entonces, extrapolar hacia ángulos mayores usando para el cálculo los parámetros de red informados por el mismo autor.

4.2.2. CALCULO DE LOS PARAMETROS DE RED

La Tabla 9 presenta los parámetros de red a y c , y la relación c/a de las fases αZr y Zr_5Sn_3 . Los errores de los parámetros a y c se estiman en $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ nm.

Tabla 9: Parámetros de red de las fases identificadas en aleaciones tratadas a 1050°C

Aleación	αZr			Zr_5Sn_3		
	a (nm)	c (nm)	C = c/a	a (nm)	c (nm)	C = c/a
4	0,3232	0,5186	1,605	0,8451	0,5779	0,684
5	0,3240	0,5224	1,612	0,8451	0,5784	0,684
6	0,3245	0,5188	1,599	0,8456	0,5778	0,683
7	0,3250	0,5180	1,594	0,8457	0,5780	0,683
8	0,3259	0,5178	1,608	0,8463	0,5791	0,684

4.3. CARACTERIZACION POR MICROSONDA

Se determinaron los valores de concentración de cada una de las fases presentes en las aleaciones tratadas isotérmicamente a 1050°C y a 1300°C.

Los resultados se presentan agrupados por aleación. Se complementa la información presentando barridos de Sn y O superpuestos en micrografías realizadas sobre la aleación 7 tratada isotérmicamente a 1050°C.

La cantidad de mediciones independientes realizadas en cada una de las fases oscila entre diez y veinte. En unos pocos casos, no fue posible efectuar esa cantidad de mediciones debido a la dificultad para encontrar zonas de tamaño adecuados (tales casos son mencionados durante la presentación de los resultados).

4.3.1. COMPOSICION DE LAS FASES

Las aleaciones 1 y 2 fueron tratadas isotérmicamente a 1300°C. En ambas se determinó la presencia de una sola fase (caracterizada como β transformada). Sus composiciones fueron:

Tabla 10: Composición de la fase identificada en la aleación 1 (Zr - 4,0% at. Sn - 1,9% at. O)

Fase analizada	T (°C)	% en peso		% en átomos	
		Sn	O	Sn	O
β^I	1300	5,5 ± 0,1	2,0 ± 0,2	3,9 ± 0,1	10,0 ± 1,0

Tabla 11: Composición de la fase identificada en la aleación 2 (Zr - 4,0% at. Sn - 5,0% at. O)

Fase analizada	T (°C)	% en peso		% en átomos	
		Sn	O	Sn	O
β'	1300	$5,5 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,1$	$3,7 \pm 0,1$	$15,5 \pm 1,0$

Las aleaciones 1 y 2 presentan una sola fase. La medición se efectuó siguiendo distintas líneas rectas elegidas al azar alineando por lo menos diez mediciones sobre cada una. La separación entre las distintas medidas tomadas sobre una misma línea fue de 2 μm .

Para asegurar que no existía diferencia en la concentración entre los distintos granos, una de estas trazas fue elegida de modo que atravesase un borde. Se efectuaron cinco análisis puntuales a cada lado del borde sin que evidencie diferencias en los resultados.

La medición directa con la microsonda electrónica de tan alto valor de oxígeno en ambas aleaciones, refleja la influencia de la capa de óxido superficial

La aleación 3 fue tratada isotérmicamente a 1300°C. La muestra tratada presenta dos fases: β' y Zr_5Sn_3 . Las concentraciones de cada una de las fases son:

Tabla 12: Composición de las fases identificadas en la aleación 3 (Zr - 16,0 % at. Sn - 2,2% at. O)

Fase analizada	T (°C)	% en peso		% en átomos	
		Sn	O	Sn	O
β'	1300	$11,2 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,3$	$8,0 \pm 0,5$	$11,0 \pm 1,0$
Zr_5Sn_3	1300	$43,9 \pm 0,3$	$0,7 \pm 0,1$	$36,3 \pm 0,1$	$4,2 \pm 0,7$

Se realizaron treinta mediciones en distintas zonas diferenciadas individuales y distintas al azar para poder determinar si en la muestra se presentaba la fase β' con diferentes concentraciones. Se llegó a la conclusión de que no existía tal diferencia.

Las aleaciones 4 a 8 fueron tratadas a 1050°C y 1300°C. En todas las muestras se determinó la presencia las fases αZr y Zr_5Sn_3 . En las Tablas 13 a 17 se indican las composiciones obtenidas.

Tabla 13: Composición de las fases identificadas en la aleación 4 (Zr - 23,5 % at. Sn - 3,8 % at. O)

Fase analizada	T (°C)	% en peso		% en átomos	
		Sn	O	Sn	O
αZr	1050	$7,6 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,2$	$5,2 \pm 0,5$	$15,0 \pm 2,0$
Zr_5Sn_3	1050	$43,8 \pm 0,4$	$0,8 \pm 0,1$	$35,9 \pm 0,4$	$5,0 \pm 1,0$
αZr	1300	$9,5 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,3$	$6,5 \pm 0,2$	$15,5 \pm 1,0$
Zr_5Sn_3	1300	$43,9 \pm 0,3$	$0,9 \pm 0,1$	$35,9 \pm 0,3$	$5,4 \pm 0,5$

Tabla 14: Composición de las fases identificadas en la aleación 5 (Zr - 22,8 % at. Sn - 5,7 % at. O)

Fase analizada	T (°C)	% en peso		% en átomos	
		Sn	O	Sn	O
αZr	1050	$5,7 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,2$	$17,5 \pm 1,0$
Zr_5Sn_3	1050	$43,8 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,1$	$35,8 \pm 0,4$	$5,5 \pm 1,0$
αZr	1300	$7,2 \pm 0,2$	$3,7 \pm 0,2$	$4,8 \pm 0,4$	$18,0 \pm 1,0$
Zr_5Sn_3	1300	$43,7 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,1$	$35,5 \pm 0,5$	$6,0 \pm 1,0$

Tabla 15: Composición de las fases identificadas en la aleación 6 (Zr - 21,3 % at. Sn - 9,6 % at. O)

Fase analizada	T (°C)	% en peso		% en átomos	
		Sn	O	Sn	O
αZr	1050	$6,2 \pm 0,3$	$4,5 \pm 0,3$	$4,0 \pm 0,5$	$21,4 \pm 1,0$
Zr_5Sn_3	1050	$43,7 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,2$	$35,5 \pm 0,5$	$6,1 \pm 1,0$
αZr	1300	$7,3 \pm 0,2$	$5,7 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,4$	$26,0 \pm 1,0$
Zr_5Sn_3	1300	$43,4 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,2$	$34,6 \pm 0,5$	$8,0 \pm 1,0$

Tabla 16: Composición de las fases identificadas en la aleación 7 (Zr - 20,6 % at. Sn - 11,4 % at. O)

Fase analizada	T (°C)	% en peso		% en átomos	
		Sn	O	Sn	O
αZr	1050	$6,6 \pm 0,1$	$6,0 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,3$	$27,0 \pm 0,5$
Zr_5Sn_3	1050	$43,2 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,2$	$34,5 \pm 0,5$	$8,0 \pm 1,0$
αZr	1300	$5,4 \pm 0,1$	$6,3 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,4$	$28,0 \pm 1,0$
Zr_5Sn_3	1300	$43,4 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,2$	$34,5 \pm 0,5$	$8,5 \pm 1,0$

Tabla 17: Composición de las fases identificadas en la aleación 8 (Zr - 7,9 % at. Sn - 16,7 % at. O)

Fase analizada	T (°C)	% en peso		% en átomos	
		Sn	O	Sn	O
αZr	1050	$3,3 \pm 0,2$	$5,8 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,5$	$26,0 \pm 1,0$
Zr_5Sn_3	1050	$42,9 \pm 0,4$	$1,4 \pm 0,2$	$34,2 \pm 1,0$	$8,0 \pm 1,0$
αZr	1300	$2,0 \pm 0,2$	$6,7 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,3$	$29,0 \pm 0,5$
Zr_5Sn_3	1300	$43,0 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,2$	$34,0 \pm 0,5$	$9,0 \pm 0,5$

La composición elemental del compuesto intermetálico Zr_5Sn_3 se determinó en las muestras correspondientes a las aleaciones 4, 5, 6 y 7 realizando mediciones sobre ambas morfologías (Figura 16). No se encontraron diferencias significativas en las concentraciones obtenidas.

Sobre las muestras tratadas a partir de las aleaciones 6 y 7 fue difícil obtener mediciones confiables de composición en el compuesto intermetálico Zr_5Sn_3 presente en formas no facetadas a pesar de tener gran cantidad de ellas. El tamaño de dichas zonas es del orden del micrón no pudiéndose asegurar si se ha estado midiendo parte de la matriz.

El Zr_5Sn_3 presente en la aleación 8 (en ambos tratamientos isotérmicos) posee un tamaño que dificulta la medición pudiéndose obtener mediciones confiables en unos pocos puntos. Esto se refleja en el incremento de los errores relativos de la concentración de estaño.

Los valores mostrados en las Tablas 10 y 11 podrían indicar una contradicción: si ambas aleaciones luego de ser tratadas isotérmicamente presentan una sola fase estable, la concentración de dicha fase debería coincidir con la concentración global de la aleación. Lo dicho no se cumple, se puede observar una importante diferencia, principalmente en lo referido al contenido de oxígeno.

La explicación se fundamenta en las dificultades encontradas en obtener mediciones confiables del contenido de oxígeno con esta técnica y tal como fueron enunciadas en el capítulo anterior (ver sección 3.6.4).

Conociendo el problema, se decidió efectuar durante cada sesión de medición, tres mediciones puntuales al azar sobre los patrones de circonio y estaño.

En la Tabla 18 se presentan los resultados teniendo en cuenta todas las mediciones realizadas.

Tabla 18: Medición de composición de los patrones utilizados

Patrón analizado	% en peso			% en átomos		
	Zr	Sn	O	Zr	Sn	O
Zr	$98,1 \pm 0,2$	0,0	$1,9 \pm 0,2$	$90,0 \pm 1,0$	0,0	$10,0 \pm 1,0$
Sn	0,0	$99,1 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,2$	0,0	$94,0 \pm 0,8$	$6,0 \pm 0,8$

Se observa que en los patrones de ambos metales puros se mide oxígeno por exceso. En la discusión del capítulo 5 se tendrán en cuenta estas consideraciones.

Se presentan las micrografías pertenecientes a la muestra de la aleación 7 tratada isotérmicamente a 1050°C con barridos superpuestos de estaño (Figura 24) y oxígeno (Figura 25):

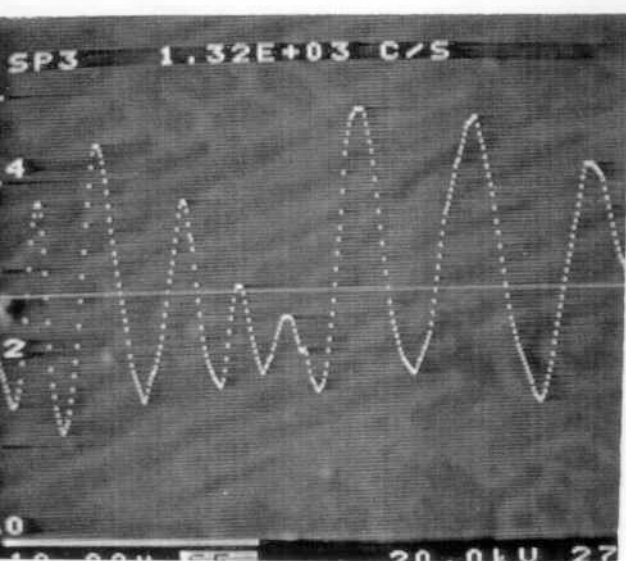


Figura 24: Barrido de Sn

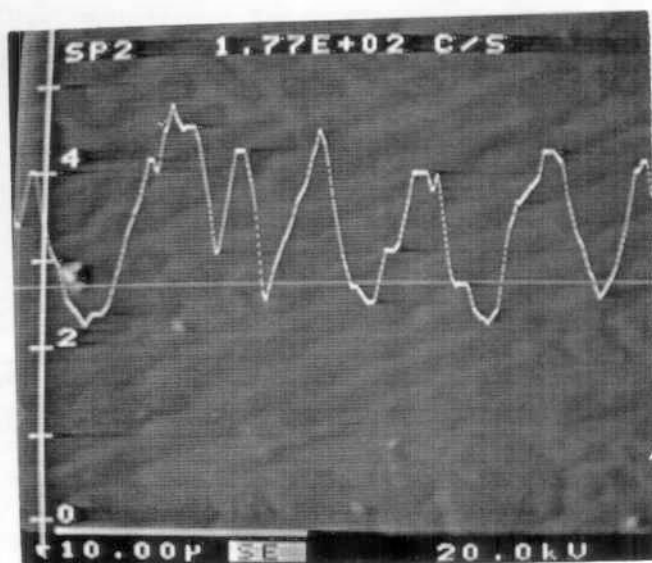


Figura 25: Barrido de O

Se puede observar lo siguiente:

- la fase que se observa clara es la fase con mayor cantidad de estaño (Zr_5Sn_3)
- la fase que se observa oscura es la fase con menor cantidad de estaño (αZr)
- el ancho de cada fase es del orden del micrón, esto muestra lo complicado de obtener una medición aceptable.

La dificultad para medir las composiciones debe ser tomada en cuenta cuando se evalúen los posibles errores de la medición sobre la fase αZr (la fase Zr_5Sn_3 permite ser analizada fácilmente en los precipitados facetados), si la superficie sobre la que incide el haz es de un micrón por un micrón, es casi inevitable la superposición con la fase Zr_5Sn_3 . Las mediciones arrojarían un exceso en la concentración de estaño y un defecto en la concentración de oxígeno.

4.4. RESISTIVIDAD ELECTRICA

Los resultados obtenidos de las distintas experiencias de medición de la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura son presentados en las Figuras 26 y 27.

Las curvas corresponden al segundo ciclo de calentamiento - enfriamiento e incluyen solamente los tramos en que la velocidad de variación de la temperatura fue de $3^\circ\text{C}/\text{min.}$, es decir, los tramos de calentamiento y enfriamiento entre 500°C y 1100°C .

Otros investigadores han estimado que la cantidad de oxígeno que se incorpora a la muestra de aleaciones de Zr en cada ciclo de calentamiento-enfriamiento en las condiciones actuales del

Zr - 4,0 % at. Sn - 1,9 % at. O

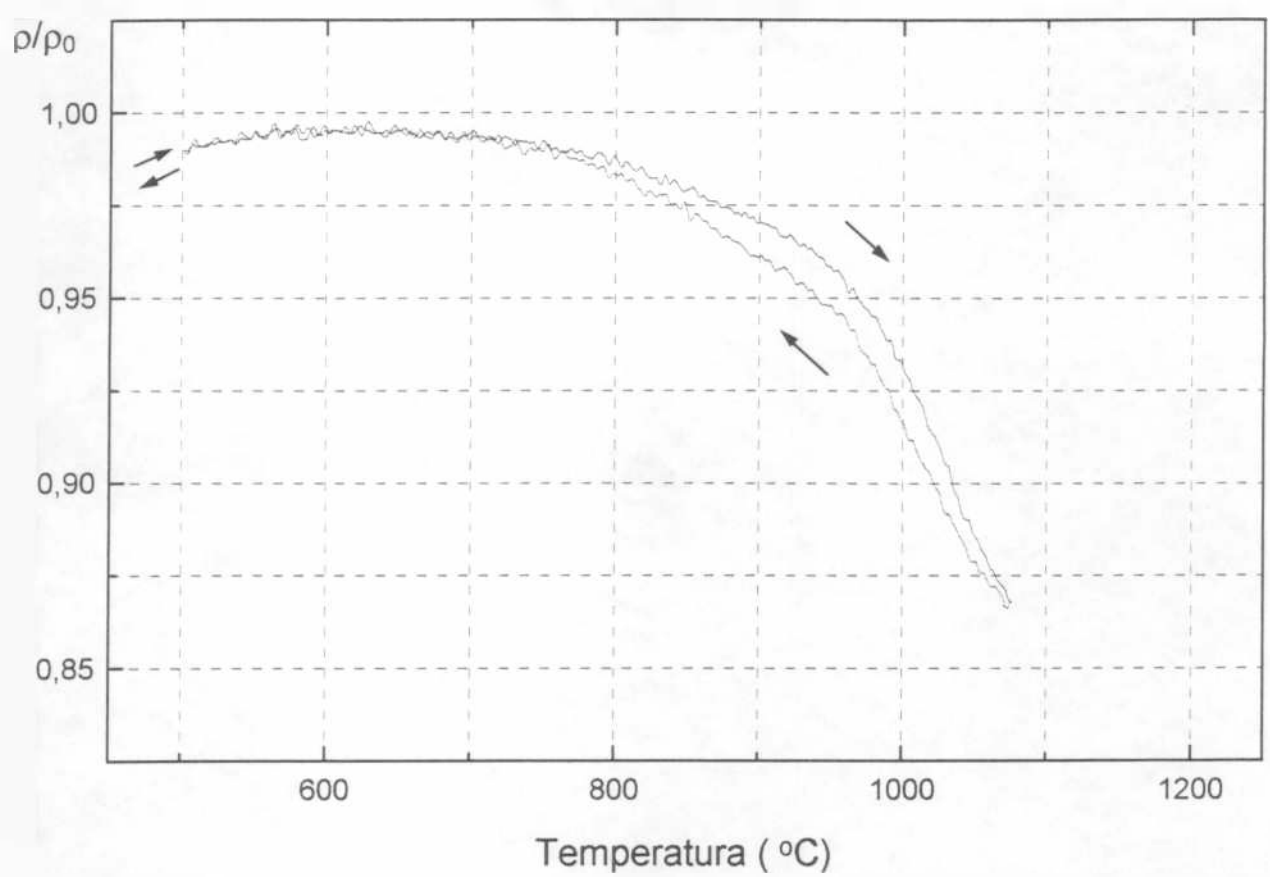


Figura 26: Curva de variación de la resistividad eléctrica con la temperatura de la aleación Zr - 4,0% at. Sn - 1,9 % at. O

equipo usado no supera los 1500 ppm en átomos [19]. Las modificaciones en concentración de la muestra luego de efectuado cada ciclo no son importantes, esto se debe a que el oxígeno es un componente en las aleaciones de este trabajo y no una impureza.

La variación de la resistividad eléctrica con la temperatura muestra un efecto de saturación previo a la transformación. La presencia de este fenómeno dificulta la aplicación del criterio dp / dT para la determinación de la temperatura de transformación [8].

Si se observan las curvas se puede asegurar que en ambos casos no se ha alcanzado la temperatura de transformación $\alpha + \beta / \beta$. Si se desea realizar una estimación, se deberían extrapolar las curvas hacia temperaturas mayores. La información con que se cuenta para realizar una extrapolación confiable es insuficiente. Teniendo en cuenta estas consideraciones es posible mencionar lo siguiente.

Zr - 4,0 % at. Sn - 5,0 % at. O

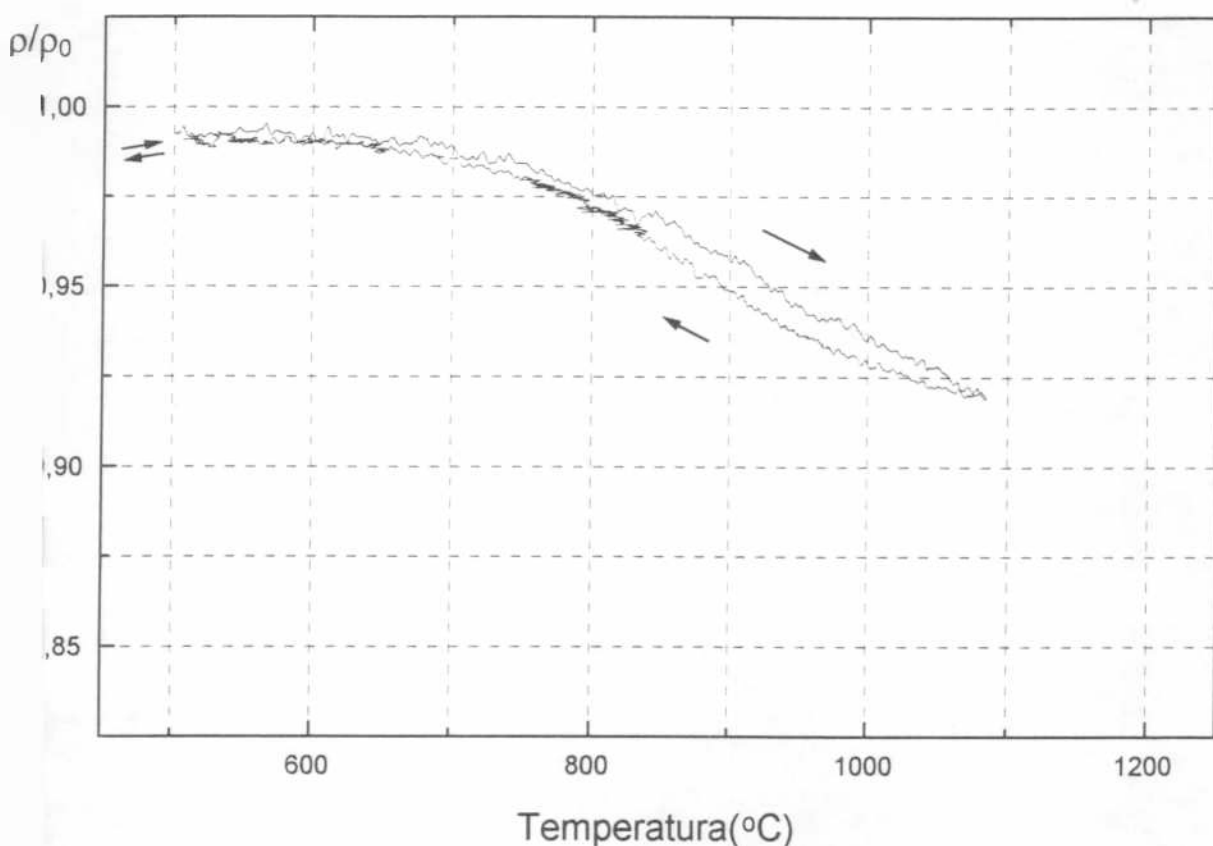


Figura 27: Curva de variación de la resistividad eléctrica con la temperatura de la aleación Zr - 4,0% at. Sn - 5,0 % at. O

Los resultados que corresponden a la aleación 1 (Zr - 4,0 % at. Sn - 1,9 % at. O) son:

- Temperatura de transformación: $T^{\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta} \cong (970 \pm 20) ^\circ\text{C}$
- A 1050°C están presentes las dos fases, α y β
- A 1300°C la extrapolación de la curva no permite asegurar un resultado. Sin embargo, en base a la Tabla 8 se conoce que toda la aleación presenta fase β

Los resultados que corresponden a la aleación 2 (Zr - 4,0 % at. Sn - 5,0 % at. O) son:

- Temperatura de transformación $\alpha / \alpha + \beta$ no se puede estimar pues no se observa un cambio marcado en los valores de resistividad relativa

Zr - 4,0 % at. Sn - 5,0 % at. O

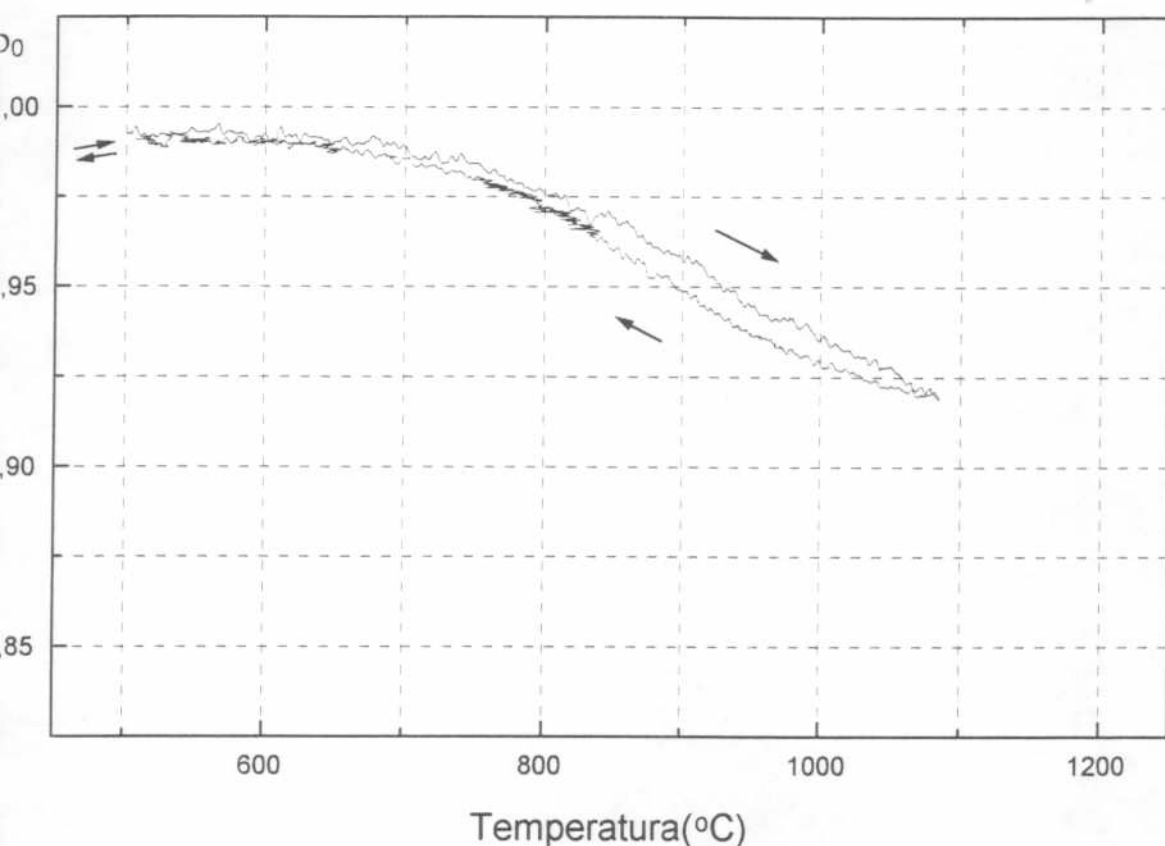


Figura 27: Curva de variación de la resistividad eléctrica con la temperatura de la aleación Zr - 4,0% at. Sn - 5,0 % at. O

Los resultados que corresponden a la aleación 1 (Zr - 4,0 % at. Sn - 1,9 % at. O) son:

- Temperatura de transformación: $T^{\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta} \cong (970 \pm 20) ^\circ\text{C}$
- A 1050°C están presentes las dos fases, α y β
- A 1300°C la extrapolación de la curva no permite asegurar un resultado. Sin embargo, en base a la Tabla 8 se conoce que toda la aleación presenta fase β

Los resultados que corresponden a la aleación 2 (Zr - 4,0 % at. Sn - 5,0 % at. O) son:

- Temperatura de transformación $\alpha / \alpha + \beta$ no se puede estimar pues no se observa un cambio marcado en los valores de resistividad relativa

- A 1050°C no se puede concluir si está presente sólo la fase α o si la muestra se encuentra en el dominio $\alpha+\beta$
- A 1300°C la extrapolación de la curva no permite asegurar un resultado. Sin embargo, en base a la Tabla 8 se conoce que la aleación presenta fase β

Para realizar las estimaciones por extrapolación se analizaron los resultados obtenidos por Roberti [8] en aleaciones de Zr-Sn y por Ruch [20] en aleaciones de Zr-O y Ti-O.

5. CAPITULO 5: ANALISIS Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Se presenta a continuación el análisis y discusión de los resultados teniendo en cuenta los diferentes dominios de equilibrio y estabilidad de las fases determinados experimentalmente en las aleaciones en estudio.

Se comparan los resultados de este trabajo con determinaciones efectuadas por otros autores.

5.1. EQUILIBRIOS A 1050°C

5.1.1. CAMPO BIFASICO $\alpha\text{Zr} + \beta\text{Zr}$

Analizando la Figura 26 que presenta la medición de variación de la resistividad eléctrica en función de la temperatura en la aleación 1 (Zr - 4,0 % at. Sn - 1,9 % at. O), se puede inferir que a 1050°C esta aleación debería presentar las fases $\alpha\text{Zr} + \beta\text{Zr}$.

En la aleación 2 (Zr - 4,0 % at. Sn - 5,0 % at. O) no se pudo determinar fehacientemente si las fases en equilibrio a 1050°C corresponden a $\alpha\text{Zr} + \beta\text{Zr}$ o si solamente se encuentra la fase αZr .

Los equilibrios que se manifiestan para estas composiciones de aleaciones deberán ser corroborados realizando tratamientos térmicos convenientes. Adicionalmente, la información a obtener en el estudio de la aleación 2 permitirá evaluar la validez de la extrapolación de la curva de resistividad a más altas temperaturas.

5.1.2. CAMPO BIFASICO $\alpha\text{Zr} + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$

De los resultados obtenidos por las distintas técnicas de caracterización es posible concluir que las aleaciones 4, 5, 6, 7 y 8 tratadas isotérmicamente a 1050°C presentan en el equilibrio sólo dos fases: αZr y Zr_5Sn_3 .

En un campo bifásico del diagrama isotérmico triangular, el punto que representa la composición global de la aleación se alinea con los correspondientes a las composiciones de las dos fases que se estabilizan. Si se realiza esto para las aleaciones 4 a 8 (composición global real en la

Tabla 6 y composiciones medidas de las fases en equilibrio en las Tablas 13 a 17) se comprobarán ciertas desviaciones.

Dado que la homogeneidad de las aleaciones fue asegurada por las observaciones metalográficas realizadas en varios cortes en todos los botones fundidos, se descarta que existan diferencias por este motivo. Inclusive, tales observaciones permiten asegurar la homogeneidad entre todas las muestras obtenidas de un mismo botón elaborado en el horno de arco.

Al corregir la composición global de las aleaciones fabricadas por la pérdida de peso ocasionada en la fundición, se adopta una hipótesis de máxima desviación en las composiciones. Resta entonces discutir la confiabilidad de los valores de composición medidos de cada fase.

Para determinar la concentración de los elementos en la fase αZr se deben tener en cuenta las mediciones realizadas sobre los patrones de circonio y estaño (Tabla 18). Se puede asegurar que la concentración de oxígeno contiene error por exceso. Cuantificar aún en forma aproximada este error de medición en el oxígeno no es posible, pero se puede inferir que está comprendido entre 5 y 10 % atómicos.

Si se corrigen las concentraciones de estaño y de circonio teniendo en cuenta el error mencionado en la determinación del oxígeno, la concentración del estaño se incrementaría en no más del 0,4 % en átomos. Por el contrario, la dificultad de obtener mediciones muy precisas de estaño efectuadas sobre áreas tan pequeñas como las que presenta generalmente la fase αZr en estas aleaciones, provocaría un ligero error por exceso.

De lo dicho, se concluye que las mediciones de concentración de estaño en la fase αZr son confiables.

Las concentraciones medidas de oxígeno tienen un error importante que no se puede estimar en forma directa, pues no se conoce el espesor de la capa superficial de óxido que se forma sobre la fase αZr para cada composición de oxígeno.

En el caso de la fase Zr_5Sn_3 la discusión se centrará en el análisis de:

- A) el criterio para la identificación de la fase
- B)
 - si esta fase es capaz de captar oxígeno en modo intersticial
 - si es capaz de captar el oxígeno estando en equilibrio con la fase αZr
 - si los métodos de análisis utilizados en el presente trabajo permiten resolver estas cuestiones

La cuestión A) se resuelve planteando la discusión en torno a los resultados obtenidos del cálculo de los parámetros de red (Tabla 9). Comparando con los datos informados en la literatura (Tabla 1), se concluye que la fase presente en las aleaciones de este trabajo es el intermetálico Zr_5Sn_3 y no la Zr_5Sn_4 (los parámetros de red de la Zr_5Sn_4 informados en [21] son $a = 0,87656(7)$ y

$c = 0,5937(1)$). Las mediciones realizadas con microsonda confirman que la composición corresponde a la fase Zr_5Sn_3

Para el análisis de B) se tendrá en cuenta que al observar las mediciones realizadas con microsonda (Tablas 13 a 17) se encuentra que la cantidad de oxígeno presente en la fase Zr_5Sn_3 no es la misma en todas las aleaciones. A mayor concentración de oxígeno de la aleación, mayor es la concentración de oxígeno del compuesto, sin que la relación entre la cantidad de estaño y de circonio varíe significativamente. Esto lleva a pensar que el Zr_5Sn_3 puede incorporar oxígeno, en acuerdo con Kwon y Corbett [14].

Analizando los resultados obtenidos del cálculo de los parámetros de red (Tabla 9) no se llegaría a la misma conclusión. Los parámetros obtenidos por Kwon y Corbett [14] en aleaciones de fórmula $Zr_5Sn_3O_x$ muestran una disminución en el parámetro “a” perfectamente apreciable en el rango de precisión de los cálculos realizados en este trabajo. Sin embargo, observando la tabla mencionada no se aprecia tal disminución, lo que indicaría una evidente contradicción.

Para dilucidar esta contradicción se presentan los resultados informados por Kwon y Corbett [14], los extraídos de [17] y uno que representa a los obtenidos en este trabajo.

• $Zr_5Sn_3O_{0,5}$ [14]	$a = 0,84256$ (8) nm.	$c = 0,5763$ (1) nm.	a 1100°C
• Zr_5Sn_3 [17]	$a = 0,8425$ (5) nm.	$c = 0,5777$ (5) nm.	a 1014°C
• Zr_5Sn_3 [17]	$a = 0,8423$ (5) nm.	$c = 0,5765$ (5) nm.	a 1304°C
• Zr_5Sn_3 (Presente trabajo)	$a = 0,8451$ (5) nm.	$c = 0,5779$ (5) nm.	a 1050°C

Cuando Kwon y Corbett obtienen los parámetros de red que indican la incorporación de oxígeno al intermetálico Zr_5Sn_3 su muestra se encuentra en un campo de tres fases compuesto por $\alpha Zr + Zr_5Sn_3 + \alpha ZrO_2$.

Cuando se midieron los parámetros de red a 1014°C y 1304°C la muestra también se encontraba en el campo de tres fases $\alpha Zr + Zr_5Sn_3 + \alpha ZrO_2$.

A diferencia de los dos trabajos anteriores, en este trabajo se midieron los parámetros de red del Zr_5Sn_3 en muestras que contenían solamente las fases $\alpha Zr + Zr_5Sn_3$. Posiblemente, la cantidad de oxígeno incorporado en forma intersticial al intermetálico en esta situación, sea menor que en las dos situaciones anteriores.

De esta manera, la aparente contradicción quedaría resuelta ya que en el equilibrio compuesto por las fases $\alpha Zr + Zr_5Sn_3$ el intermetálico podría incorporar una menor cantidad de oxígeno como intersticial sin modificar apreciablemente sus parámetros de red.

Además, con este análisis se llegaría a la conclusión de que en la fase Zr_5Sn_3 en equilibrio a 1014°C y 1304°C con las fases αZr y αZrO_2 , el oxígeno se encuentra presente en forma intersticial, de todo esto se desprende que a 1050°C también lo estaría.

Por otra parte, las mediciones en la fase Zr_5Sn_3 a $1014^{\circ}C$ y $1304^{\circ}C$ [17] indicaron ausencia de contenido de oxígeno. Las mejoras introducidas actualmente en el equipo de medición, la meticulosidad en la preparación de las muestras y los patrones utilizados permitieron optimizar las condiciones de medición. Esto indica que las mediciones de oxígeno en [17] no son confiables.

De todo lo anterior se desprende que la línea que separa el campo $\alpha Zr + Zr_5Sn_3$ del campo $\alpha Zr + Zr_5Sn_3 + \alpha ZrO_2$ debe terminar en un punto (que corresponde a la concentración del compuesto Zr_5Sn_3) que indica un cierto contenido de oxígeno, Kwon y Corbett [14] aclaran que los parámetros de red informados corresponden a un contenido de aproximadamente 5,9 % at. O.

En el trabajo presentado por Kwon y Corbett [11] al estudiar la estabilidad de la fase Zr_4Sn se menciona que cuando están presentes la solución sólida αZr y el compuesto Zr_5Sn_3 , la fase αZr tiene muy alta capacidad para captar el oxígeno, contrastando con la del Zr_5Sn_3 .

Esta capacidad relativa entre estas dos fases debería disminuir a medida que la concentración de oxígeno aumenta, por lo tanto, podrían suceder alguna de estas tres posibilidades:

- I. que el Zr_5Sn_3 acepte oxígeno
- II. que la fase αZr y el Zr_5Sn_3 acepten ambas oxígeno
- III. que la fase αZrO_2 aparezca antes de que el compuesto Zr_5Sn_3 incorpore oxígeno

La situación III. exigiría que en el equilibrio trifásico el compuesto Zr_5Sn_3 no contenga oxígeno. Los parámetros de red deberían ser consecuentes con los del Zr_5Sn_3 sin oxígeno. Los resultados presentados anteriormente muestran que esto no ocurre.

De lo mencionado, se concluye que el compuesto Zr_5Sn_3 posee capacidad de solubilizar oxígeno aún estando presente la fase αZr .

Finalmente, se adoptará que en el campo $\alpha Zr + Zr_5Sn_3$ el compuesto intermetálico aceptaría hasta aproximadamente un 6 % at. O en forma intersticial, en acuerdo con Kwon y Corbett [14].

5.2. EQUILIBRIOS A $1300^{\circ}C$

5.2.1. CAMPO MONOFASICO βZr

Las observaciones metalográficas, las experiencias relacionadas con el estudio de la variación de la resistividad eléctrica en función de la temperatura y las mediciones con microsonda,

indican que a la temperatura de 1300°C la muestra extraída de la aleación 1 (Zr - 4,0% at. Sn - 1,9% at. O) presenta una única fase, reconocida como βZr .

La muestra presenta el mismo aspecto que el observado en micrografías correspondientes a aleaciones de Zr-Sn con concentraciones de estaño similares [8]. En ellas, la fase en cuestión fue caracterizada como β^t .

Las extrapolaciones tentativas realizadas de la curva de resistividad permitirían afirmar que a la temperatura de 1300°C toda la muestra transformó a la fase β .

La gran cantidad de mediciones realizadas con la microsonda (incluyendo series en trayectorias lineales atravesando bordes) arrojaron resultados que no muestran diferencias en composición que lleven a pensar en la presencia de más de una fase.

Se tomará aquí como composición de la fase β a la temperatura de equilibrio, el valor de la composición global de la aleación. Esto es debido a las dificultades ya mencionadas de medición del contenido de oxígeno.

El análisis de los resultados de la muestra correspondiente a la aleación 2 (Zr - 4,0 % at. Sn - 5,0 % at. O) es el siguiente:

De la extrapolación especulativa de las curvas de variación de la resistividad eléctrica en función de la temperatura, no se puede concluir que a 1300°C sólo se tiene la fase β . No se descarta la posibilidad de que a esta temperatura pudieran estar presentes las fases αZr y βZr , siendo seguramente mayoritaria la fase βZr . Esta situación se clarifica con las observaciones metalográficas, en donde si bien la presencia de la fase βZr es mayoritaria, no sería posible descartar la presencia de fase αZr .

Las mediciones realizadas mediante la técnica de microanálisis cuantitativo no muestran diferencias significativas en composición que puedan confirmar la presencia de más de una fase.

Lo anterior permite concluir que la aleación 2 en equilibrio a 1300°C contiene única o mayoritariamente la fase βZr .

5.2.2. CAMPO BIFASICO $\beta\text{Zr} + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$

Las observaciones metalográficas y las mediciones con microsonda realizadas sobre una muestra de la aleación 3 (Zr - 16,0 % at. Sn - 2,2 % at. O) tratada isotérmicamente a 1300°C indicaron la presencia de dos fases en equilibrio: βZr y Zr_5Sn_3 .

Las metalografías permiten asegurar la presencia de la fase βZr al comparar la morfología con la que presentan distintas aleaciones de Zr-Sn informadas por Roberti [8] y denominada β^t .

La presencia de la fase αZr en este equilibrio no se puede asegurar ni tampoco descartar. Se observó una tercer morfología que podría pertenecer a dicha fase. Esta se encuentra en cantidades

mínimas y posee una estructura muy fina que imposibilita la realización de mediciones con microsonda que permitan definirla.

Las mediciones con microsonda permiten asegurar la presencia de fase Zr_5Sn_3 con cierta cantidad de oxígeno y la de otra fase que no mostró diferencias significativas en los valores de concentración que permitieran suponer la presencia de dos fases, es decir, αZr y βZr en acuerdo con el párrafo anterior.

5.2.3. CAMPO BIFASICO $\alpha Zr + Zr_5Sn_3$

Las observaciones metalográficas (Figuras 19 y 20) y las mediciones realizadas en la microsonda (Tablas 13 a 17) indican que las muestras de las aleaciones 4 a 8 tratadas isotérmicamente a 1300°C presentan en equilibrio las fases αZr y Zr_5Sn_3 .

El contenido de oxígeno medido en la fase αZr presenta desviaciones por exceso similares a las discutidas para las muestras tratadas a 1050°C.

La discusión planteada para la fase Zr_5Sn_3 a 1050°C es válida para 1300°C, es decir, se concluye que:

- El cálculo de los parámetros de red, las mediciones de microsonda y las observaciones metalográficas confirman que la fase reconocida es el compuesto Zr_5Sn_3
- El Zr_5Sn_3 en equilibrio con la fase αZr podría solubilizar hasta un 6 % at. O. Esto se concluye comparando los parámetros de red presentados por Kwon y Corbett [14] para la fase $Zr_5Sn_3O_{0.5}$ y los presentados en [17] para la fase Zr_5Sn_3 a 1304°C (ver sección 5.1.2)

5.3. SINTESIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

A partir de los resultados es posible graficar tentativamente los cortes isotérmicos a 1050°C y 1300°C del diagrama de fases en equilibrio del sistema ternario Zr-Sn-O en la zona que comprende los distintos equilibrios en los que esta presente la fase αZr .

5.3.1. CORTE ISOTERMICO A 1050°C

El diagrama tentativo que se propone para representar los equilibrios a 1050°C es el de la Figura 28:

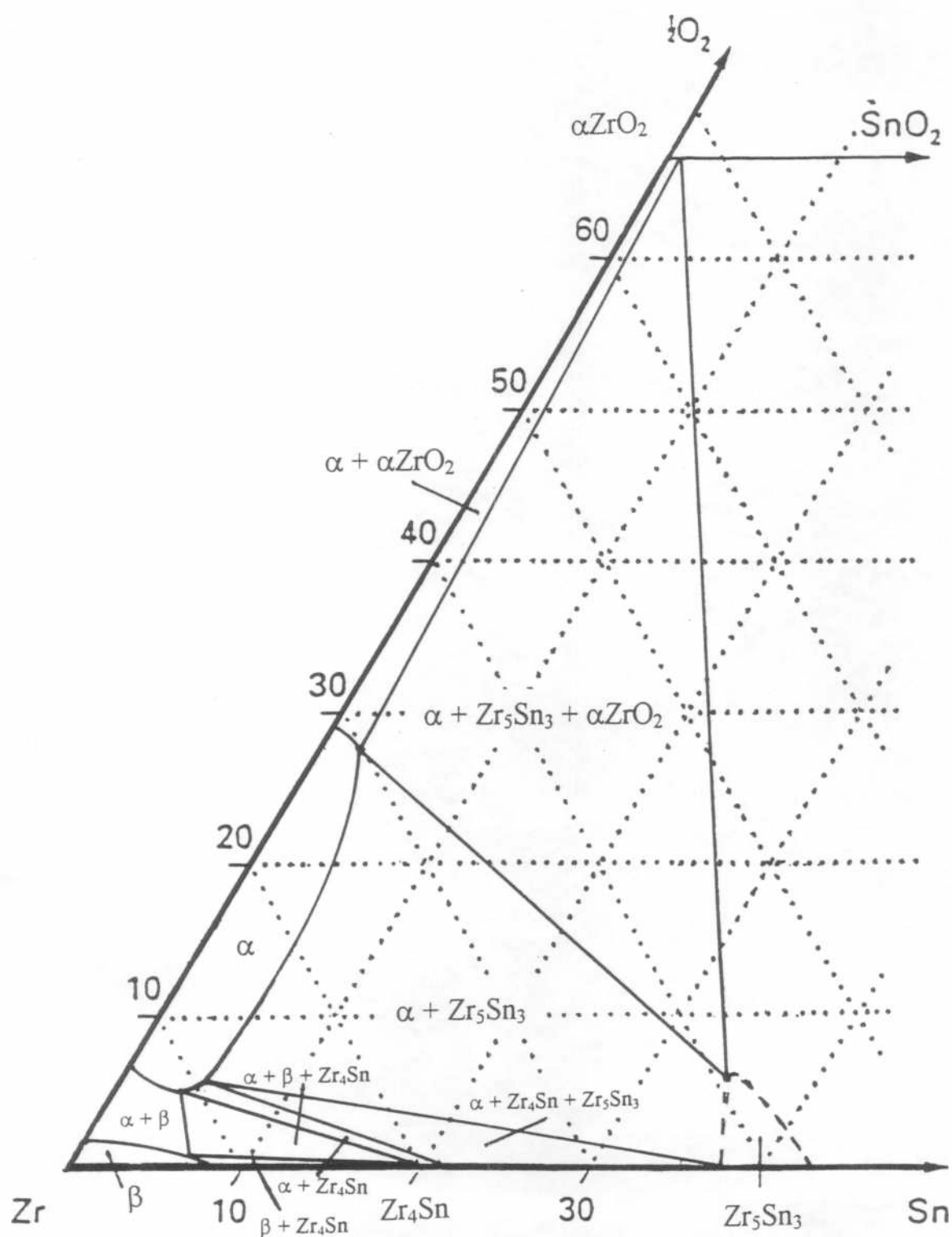


Figura 28: Diagrama propuesto para el corte isotérmico a 1050°C

De acuerdo con la Figura 28 los dominios de estabilidad de las diversas fases y las regiones de equilibrio entre ellas son:

- **Región bifásica $\alpha\text{Zr} / \alpha\text{ZrO}_2$**

Las fases que intervienen modifican su concentración de la siguiente manera:

- **αZr :** La concentración de oxígeno en ausencia de estaño es de 29,3 % en átomos (equilibrio correspondiente al sistema binario Zr-O). En presencia de estaño, los equilibrios se establecen de modo que la fase αZr permite una solubilidad máxima de 2,0% at. de Sn a expensas de una disminución de hasta el 1,3 % en átomos en el contenido de oxígeno, es decir, alrededor de 28,0 % at. O.
- **αZrO_2 :** Los equilibrios se establecen con una concentración aproximadamente constante de oxígeno de 66,7 % en átomos. El estaño sustituye al circonio en cantidades menores al 0,1 % at. en todo el dominio bifásico.

- **Zona trifásica $\alpha\text{Zr} / \alpha\text{ZrO}_2 / \text{Zr}_5\text{Sn}_3$**

Este equilibrio monovariante quedaría definido por las siguientes concentraciones de las fases:

- **αZr :** Zr - 2,0 % at. Sn - 28,0 % at. O
- **αZrO_2 :** Zr - 0,1 % at. Sn - 66,7 % at. O
- **Zr_5Sn_3 :** Zr - 35,3 % at. Sn - 5,9 % at. O

- **Región bifásica $\alpha\text{Zr} / \text{Zr}_5\text{Sn}_3$**

Las fases cambian en composición según:

- **αZr :** Posee un amplio rango de solubilidad que va desde la concentración Zr - 2,0 % at. Sn - 28,0 % at. O (correspondiente al equilibrio trifásico $\alpha\text{Zr} / \alpha\text{ZrO}_2 / \text{Zr}_5\text{Sn}_3$) hasta la concentración Zr - 5,0 % at. Sn - 6,0 % at. O (correspondiente al equilibrio trifásico $\alpha\text{Zr} / \text{Zr}_4\text{Sn} / \text{Zr}_5\text{Sn}_3$).
- **Zr_5Sn_3 :** El compuesto intermetálico permite la incorporación de oxígeno hasta un 5,9 % en átomos. En forma condensada, su rango de composición se describe como un compuesto denominado $\text{Zr}_5\text{Sn}_3\text{O}_x$ con $0 < x \leq 0,5$.

- **Zona trifásica αZr / Zr_4Sn / Zr_5Sn_3**

En este equilibrio monovariante se tiene:

- αZr : Zr - 5,0 % at. Sn - 6,0 % at. O
- Zr_4Sn : Zr - 21,2, % at. Sn
- Zr_5Sn_3 : Zr - 37,5 % at. Sn

- **Región bifásica αZr / Zr_4Sn**

Las fases modifican su composición de acuerdo a:

- αZr : Muestra un pequeño rango de solubilidad desde la concentración Zr - 5,0 % at. Sn - 6,0 % at. O (perteneciente al equilibrio trifásico αZr / Zr_4Sn / Zr_5Sn_3) hasta la composición Zr - 4,0 % at. Sn - 5,5 % at. O (correspondiente al equilibrio trifásico αZr / βZr / Zr_4Sn).
- Zr_4Sn : La concentración de estaño queda comprendida entre 20,0 y 21,2 % atómicos (en concordancia con los datos presentados en el sistema binario Zr-Sn)

- **Zona trifásica αZr / Zr_4Sn / βZr**

Queda definido este equilibrio monovariante por:

- αZr : Zr - 4,0 % at. Sn - 5,5 % at. O
- Zr_4Sn : Zr - 20,0 % at. Sn
- βZr : Zr - 6,5 % at. Sn - 0,5 % at. O

- **Región bifásica αZr / βZr**

El cambio de composición de las fases intervinientes en este campo bivariante es:

- **αZr :** Presenta un rango de solubilidad que abarca desde la concentración Zr - 6,5 % at. O (se corresponde con el equilibrio $\alpha\text{Zr} / \beta\text{Zr}$ en el sistema binario Zr-O) hasta la concentración Zr - 4,0 % at. Sn - 5,5 % at. O (equilibrio trifásico $\alpha\text{Zr} / \beta\text{Zr} / \text{Zr}_4\text{Sn}$).
- **βZr :** Su solubilidad varía entre la concentración Zr - 1,9 % at. O (correspondiente al equilibrio $\alpha\text{Zr} / \beta\text{Zr}$ en el sistema binario Zr-O) y la concentración Zr - 6,5 % at. Sn - 0,5% at. O (perteneciente al equilibrio trifásico $\alpha\text{Zr} / \beta\text{Zr} / \text{Zr}_4\text{Sn}$).

5.3.1.1. OBSERVACIONES REMARCABLES

En las aleaciones contenidas en el campo bifásico $\alpha\text{Zr} / \text{Zr}_5\text{Sn}_3$, la cantidad de oxígeno presente en la fase Zr_5Sn_3 es pequeña. El oxígeno presente en la muestra se incorpora en la solución sólida αZr , es decir, los equilibrios se establecen entre una fase αZr que capta prácticamente todo el oxígeno disponible y el compuesto Zr_5Sn_3 que incorporaría una pequeña cantidad de oxígeno.

El compuesto denominado Zr_4Sn es estable a 1050°C y no aceptaría la incorporación de oxígeno.

En el dominio trifásico $\alpha\text{Zr} / \alpha\text{ZrO}_2 / \text{Zr}_5\text{Sn}_3$ se presentan modificaciones en las composiciones de las fases αZr y Zr_5Sn_3 comparando con los resultados presentados anteriormente en la referencia [17]. De acuerdo al presente trabajo se propone una disminución de 3 % at. en la cantidad de oxígeno en la fase αZr y se acepta una solubilidad de 5,9 % at. O en el compuesto Zr_5Sn_3 propuesta por Kwon y Corbett [14].

5.3.2. CORTE ISOTERMICO A 1300°C

El diagrama tentativo que se propone para representación de los equilibrios a 1300°C es el de la Figura 29:

De acuerdo con la Figura 29, los diversos dominios de estabilidad y zonas de equilibrio entre fases son:

- **Región bifásica $\alpha\text{Zr} / \alpha\text{ZrO}_2$**

Cada una de las fases en este equilibrio bivalente cambian según:

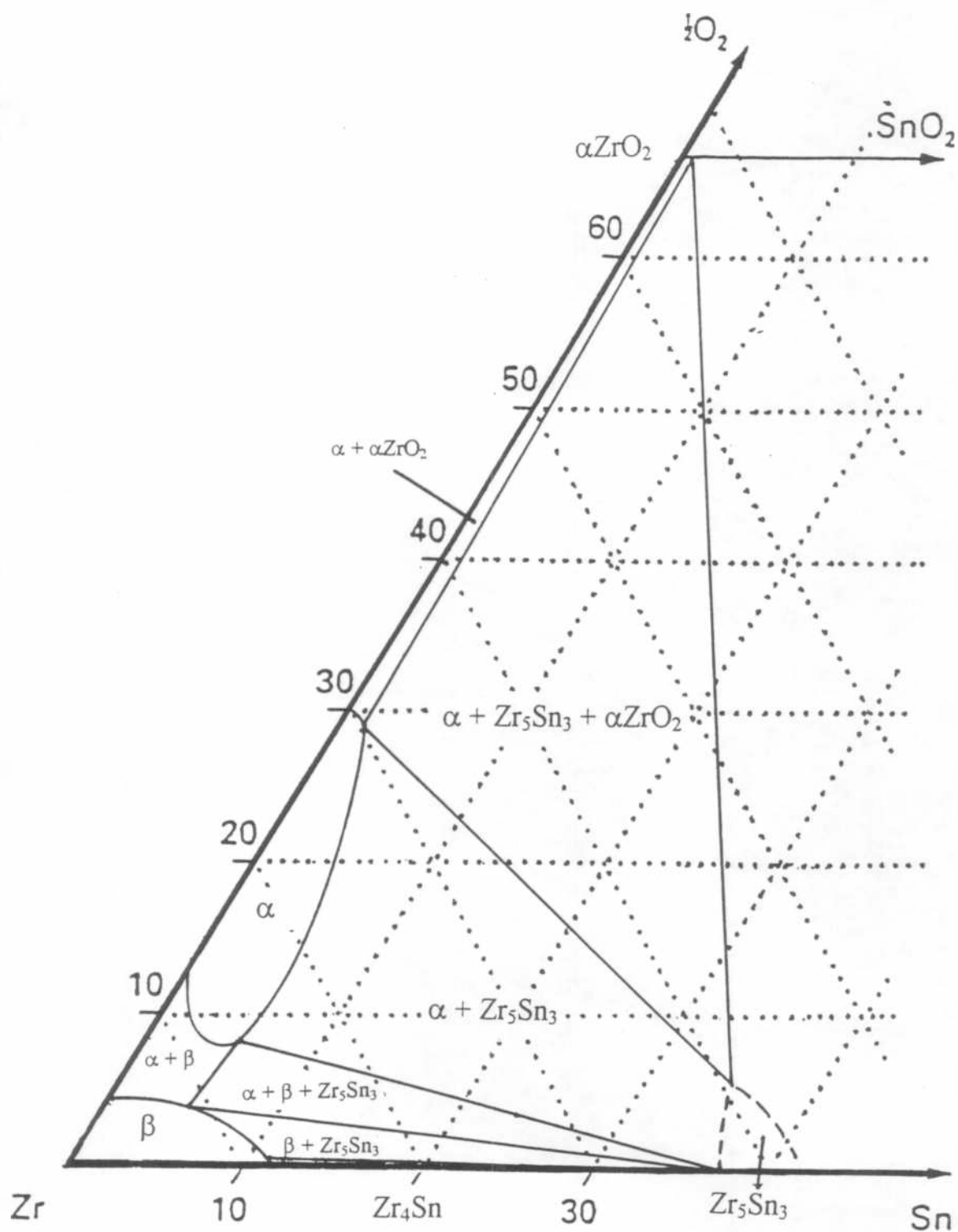


Figura 29: Diagrama propuesto para el corte isotérmico a 1300°C

- αZr : La concentración de oxígeno en ausencia de estaño es de 30,0 % en átomos (equilibrio correspondiente al sistema binario Zr-O). En presencia de estaño, los equilibrios se establecen de modo que la fase αZr permite una solubilidad máxima de

1,3% at. de Sn a la vez que experimenta una disminución de hasta el 0,5 % en átomos en el contenido de oxígeno, es decir, 29,5 % at. O.

- αZrO_2 : Los equilibrios se establecen con una concentración aproximadamente constante de oxígeno de 66,7 % en átomos. El estaño sustituye al circonio en cantidades menores al 0,1 % at. en todo el dominio bifásico.

- **Zona trifásica $\alpha\text{Zr} / \alpha\text{ZrO}_2 / \text{Zr}_5\text{Sn}_3$**

Este equilibrio monovariante del sistema Zr-Sn-O queda establecido en:

- αZr : Zr - 1,3 % at. Sn - 29,5 % at. O
- αZrO_2 : Zr - 0,1 % at. Sn - 66,7 % at. O
- Zr_5Sn_3 : Zr - 35,3 % at. Sn - 5,9 % at. O

- **Región bifásica $\alpha\text{Zr} / \text{Zr}_5\text{Sn}_3$**

En este campo bivariante del sistema, las concentraciones de las fases se modifican según:

- αZr : Posee un amplio rango de solubilidad que varía entre la concentración Zr - 1,3 % at. Sn - 29,5 % at. O (equilibrio perteneciente al dominio trifásico $\alpha\text{Zr} / \alpha\text{ZrO}_2 / \text{Zr}_5\text{Sn}_3$) hasta la composición Zr - 5,5 % at. Sn - 8,5 % at. O (del equilibrio trifásico $\alpha\text{Zr} / \beta\text{Zr} / \text{Zr}_5\text{Sn}_3$).
- Zr_5Sn_3 : El compuesto intermetálico permite la incorporación de oxígeno hasta un 5,9 % en átomos. Su rango de composición se describe en forma condensada como un compuesto denominado $\text{Zr}_5\text{Sn}_3\text{O}_x$ con $0 < x \leq 0,5$

- **Zona trifásica $\alpha\text{Zr} / \beta\text{Zr} / \text{Zr}_5\text{Sn}_3$**

Queda establecida con las siguientes concentraciones de las fases:

- αZr : Zr - 5,5 % at. Sn - 8,5 % at. O
- βZr : Zr - 5,0 % at. Sn - 4,5 % at. O

- **Zr₅Sn₃**: Zr - 37,5 % at. Sn

- **Región bifásica $\beta\text{Zr} / \text{Zr}_5\text{Sn}_3$**

Las concentraciones de ambas fases en este campo bivariante son:

- **βZr** : Su rango de solubilidad abarca desde la concentración Zr - 11,2 % at. Sn (equilibrio correspondiente al dominio $\beta\text{Zr} / \text{Zr}_4\text{Sn}$ en el sistema binario Zr-Sn) hasta una concentración de Zr - 5,0 % at. Sn - 4,5 % at. O (que corresponde al equilibrio trifásico $\alpha\text{Zr} / \beta\text{Zr} / \text{Zr}_5\text{Sn}_3$).
- **Zr₅Sn₃**: Se toma la composición del compuesto estequiométrico (Zr - 37,5 % at. Sn). La cantidad de oxígeno no necesariamente debe ser nula.

- **Región bifásica $\alpha\text{Zr} / \beta\text{Zr}$**

Las composiciones de las fases intervinientes en este campo bivariante varían según:

- **αZr** : Muestra un rango de solubilidad que recorre desde la concentración Zr - 13,0 % at.O (del equilibrio $\alpha\text{Zr} / \beta\text{Zr}$ en el sistema binario Zr-O) hasta Zr - 5,5 % at. Sn - 8,5 % at.O (equilibrio perteneciente al campo trifásico $\alpha\text{Zr} / \beta\text{Zr} / \text{Zr}_5\text{Sn}_3$).
- **βZr** : Posee solubilidad entre la concentración Zr - 4,8 % at. O (correspondiente al equilibrio $\alpha\text{Zr} / \beta\text{Zr}$ en el sistema binario Zr-O) y la concentración Zr - 5,0 % at. Sn - 4,5% at. O (que corresponde al equilibrio bifásico $\beta\text{Zr} / \text{Zr}_5\text{Sn}_3$).

5.3.2.1. OBSERVACIONES REMARCABLES

La inestabilidad de la fase Zr₄Sn con la incorporación de oxígeno a 1300°C permite la presencia de un dominio de estabilidad $\beta\text{Zr} / \text{Zr}_5\text{Sn}_3$. Los dominios en que participa el compuesto Zr₄Sn quedarían minimizados en el campo ternario y superpuestos al lado del triángulo que representa los equilibrios binarios del Zr-Sn.

Se observa un aumento importante en el área del dominio de fase βZr y una disminución marcada en el rango de solubilidad de la fase αZr comparando con el corte a 1050°C.

En el dominio trifásico $\alpha\text{Zr} / \alpha\text{ZrO}_2 / \text{Zr}_5\text{Sn}_3$ a 1300°C se acepta una solubilidad de 5,9 % at. O en el compuesto Zr_5Sn_3 , propuesta por Kwon y Corbett [14].

6. CAPITULO 6: CONCLUSIONES

- Para una aleación de circonio conteniendo 4,0 % at. Sn y 1,9 % at. O, la temperatura de transformación $\alpha\text{Zr} / \alpha\text{Zr} + \beta\text{Zr}$ obtenida mediante el estudio de la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura es:

$$T^{\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta} \cong (970 \pm 20) ^\circ\text{C}$$

Este resultado debe ser corroborado realizando los tratamientos isotérmicos convenientes a diferentes temperaturas en torno al valor establecido como temperatura de transformación.

- Se calcularon los parámetros de red de las fases αZr y Zr_5Sn_3 en base a los difractogramas de rayos X obtenidos sobre las muestras tratadas isotérmicamente a 1050°C
- En las aleaciones tratadas isotérmicamente a 1050°C y que presentan en el equilibrio las fases αZr y Zr_5Sn_3 , los cálculos de los parámetros de red del compuesto Zr_5Sn_3 indican que dicha fase solubiliza una pequeña cantidad del oxígeno presente, prácticamente todo el oxígeno es solubilizado por la solución sólida αZr . Con el aumento de la concentración global de oxígeno, la capacidad de incorporación en el compuesto intermetálico aumenta.
- En los equilibrios bifásicos que se establecen a 1050°C entre las fases αZr y Zr_5Sn_3 , la solución sólida αZr acepta hasta un 5 % en átomos de estaño en solución sustitucional. La concentración de estaño disminuye con el aumento del contenido de oxígeno en los intersticios de la red. Cuando la concentración de oxígeno alcanza el máximo de 28,0 % at., el estaño se encuentra en un 2,0 % en átomos.
- A 1300°C, las concentraciones de estaño y de oxígeno que corresponden a la solución sólida αZr en los distintos equilibrios establecidos entre las fases αZr y Zr_5Sn_3 son similares a las que corresponden a la temperatura de 1050°C.
- En la zona trifásica compuesta por las fases αZr , Zr_4Sn y Zr_5Sn_3 correspondiente al corte isotérmico a 1050°C, los equilibrios se establecen incorporando prácticamente todo el oxígeno disponible a la fase αZr de modo intersticial, los compuestos Zr_4Sn y Zr_5Sn_3 no incorporarían oxígeno frente a la gran capacidad de solubilizar oxígeno que presenta la fase αZr .

- La inestabilidad de la fase Zr_4Sn en presencia de oxígeno a temperaturas superiores a los $1050^{\circ}C$ impide que se establezcan regiones de equilibrio en las que estén presentes simultáneamente las fases αZr y Zr_4Sn .
- La incorporación de oxígeno permite establecer a $1300^{\circ}C$ una zona bifásica de equilibrio compuesta por las fases βZr y Zr_5Sn_3 aún cuando la fase Zr_4Sn también posee un dominio de estabilidad. La presencia de estas dos regiones en ausencia de oxígeno a una misma temperatura es imposible.
- A $1050^{\circ}C$, la única región trifásica que presenta ambas soluciones sólidas ricas en circonio, es decir, las fases αZr y βZr en equilibrio con una tercera fase, es la integrada por αZr , βZr y Zr_4Sn . A $1300^{\circ}C$ en cambio, el único campo trifásico que contiene a las dos soluciones sólidas es el compuesto por las fases αZr , βZr y Zr_5Sn_3 .

Las tareas sugeridas para un trabajo futuro comprenderían:

- La realización de tratamientos isotérmicos convenientes para definir a temperatura de transformación $\alpha / \alpha + \beta$ y $\alpha + \beta / \beta$ de las aleaciones $Zr - 4,0 \% \text{ at. Sn}$, $1,9 \% \text{ at. O}$ y $Zr - 4,0 \% \text{ at. Sn}$, $5,0 \% \text{ at. O}$.
- La extensión del estudio experimental a regiones del diagrama que contengan mayor cantidad de estaño y de oxígeno, pudiendo así establecer los dominios de estabilidad con otras fases existentes en los distintos binarios, tales como: $ZrSn_2$, SnO_2 , Sn_3O_4 , etc.

7. APENDICE 1: FUNDICION EN HORNO DE ARCO

Se presenta el esquema del dispositivo montado para fundir y elaborar las aleaciones:

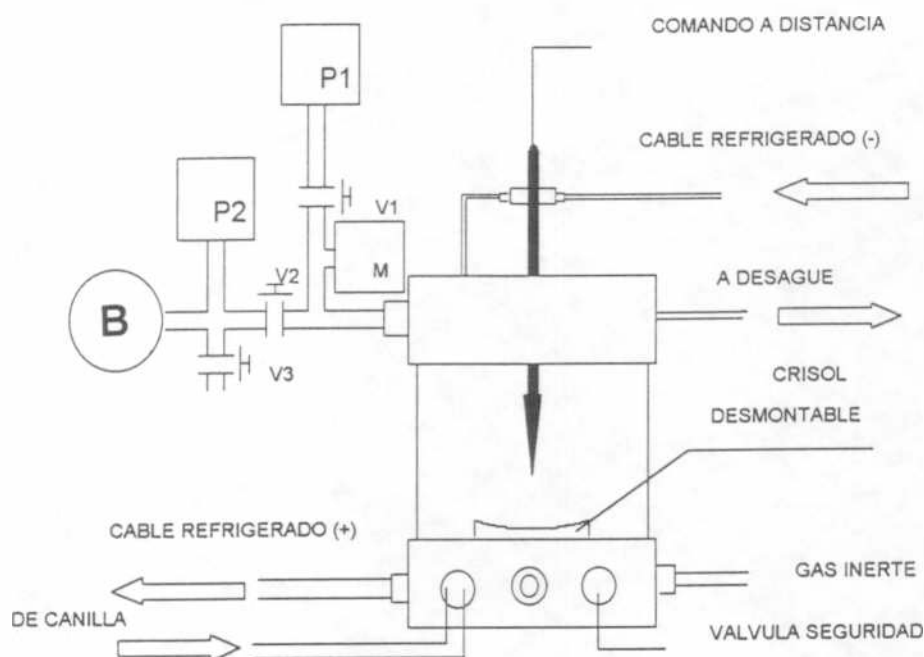


Figura 30: Dispositivo montado para fundir

El horno está compuesto por dos secciones, una superior y otra inferior, separadas por un tubo Pyrex transparente formando una cámara.

La parte superior está formada por la tapa del horno fija (a la que está adosado el manómetro que indica la presión dentro de la cámara) con una torcha que contiene el electrodo de tungsteno que se introduce a través de una esfera de teflón que le proporciona movilidad acotada dentro de la cámara.

La parte inferior la conforman la base del horno y el crisol de cobre (introducido desde abajo por una abertura central).

Desde otras entradas en la parte inferior se evacua el aire de la cámara y se introduce el gas inerte.

A ambas partes llegan cables refrigerados por agua circulando que suministran la potencia necesaria para producir el arco.

La metodología de trabajo para fabricar una dada aleación se puede delinear así:

- Se introduce el crisol de cobre con los componentes que se van a fundir previamente pesados por el agujero inferior y se coloca el electrodo dentro de la cámara.
- Se evacúa el aire con una bomba mecánica hasta obtener dentro de la cámara una presión del orden de 1 Pa.
- Se introduce el gas inerte y se vuelve a evacuar varias veces, purgando la cámara.
- Se introduce el gas inerte hasta la presión de trabajo y se hace circular agua para refrigerar el sistema.
- Para minimizar el O y el N de la cámara, se funde un botón de sacrificio (pequeño trozo de Zr/Ti ubicado en un compartimiento especial ubicado en la base de la cámara).
- Se produce el arco accionando el botón ubicado en la torcha. Una vez comenzada la fundición, se mueve el electrodo en forma circular hasta que se logre fundir toda la muestra, pudiendo variar la potencia suministrada regulando la intensidad de corriente y al mismo tiempo controlando la presión. Terminado el proceso, se suelta el botón, se deja enfriar todo el sistema y se retira la aleación producida.

7.1. CARACTERISTICAS DE LOS COMPONENTES DEL EQUIPO

Bomba de vacío (mecánica)

- Caudal (desplazamiento volumétrico máximo) 5 m³/h
- Vacío 1 Pa.

Fuente de potencia

- Generador de corriente continua para la soldadura por arco con electrodos de Tungsteno

Características eléctricas

- Circuito de alimentación (primario). Corriente alterna.
 - Tensiones: 220/380 V
 - Frecuencia: 50Hz.
 - Fases: 3
 - Intensidad primaria: 3 x 380 V/35 A
 - A régimen máximo: 3 x 220 V/65 A
 - Tensión de vacío: 70 V

- Circuito de soldadura (secundario). Corriente continua.
 - Reg. continua de intensidad
 - Mínima: 20 A/20 V
 - Máxima: 300 A/33 V
- Intensidad de corto circuito a régimen máximo 385 A

Requerimientos

- Eléctricos: 300 A, 30 V (D.C.)
- Agua: 3.78 lpm a 21°C
- Gas inerte: Argón o Helio (0.5 a 2.4 lpm.)

8. APENDICE 2: RESISTIVIDAD ELECTRICA

Para las experiencias de variación de la resistividad eléctrica con la temperatura se empleó el metodo de cuatro puntas Figura 31:

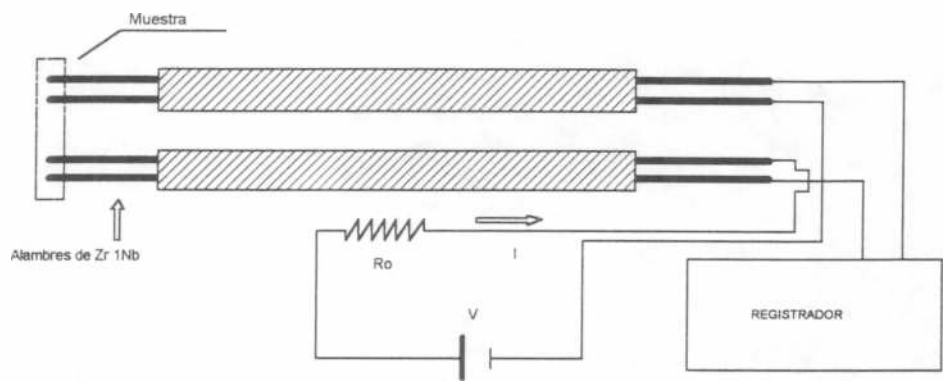


Figura 31: Método de cuatro puntas

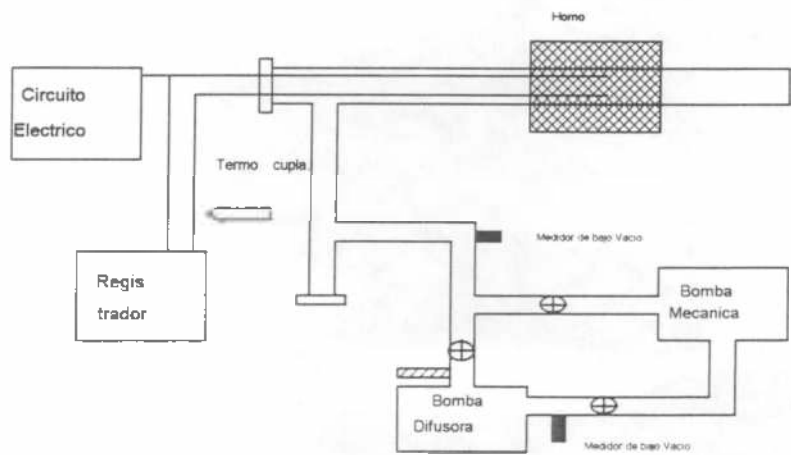


Figura 32: Esquema del equipo de medición de la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura

El equipo (Figura 32) se compone de:

sistema de vacío

- un equipo de alto vacío Veeco VS-9
- tubo de vidrio de sílice de 0,7m. de longitud y 0,03 m. de diámetro

circuito eléctrico

- una fuente regulada de tensión constante Kepco modelo ABC 30 - 0,3M
- resistencia marca Ruhstrat
- cuatro alambres de Zr - 1 % at. Nb aislados con vainas cerámicas
- probeta a analizar en serie con la resistencia patrón

sistema de calefacción

- un horno adecuado con la posibilidad de alcanzar temperaturas de hasta 1200°C

sistema de adquisición de datos

- una termocupla de Pt - Pt 10 % Rh envainada en cerámico
- un programador de control de temperatura marca Yamatake-Honeywell DCP-200
- un registrador marca Honeywell modelo DPR-100
- sistema de adquisición de datos especialmente diseñado para este equipo [19]

Se soldó la probeta con soldadura de punto a los cuatro alambres terminales de Zr - 1 % at. Nb, éstos fueron soldados en el otro extremo a cuatro pasantes, aislados eléctricamente, de una brida que sellaba el sistema de vacío. Este sistema, junto con la termocupla se colocó en el tubo de vidrio de sílice evitando el contacto entre la muestra, la termocupla y el tubo.

Cuando se llegaba a vacío del orden de 10^{-4} Pa. se ubicaba el tubo evacuado dentro del horno y se iniciaba el ciclo térmico.

El circuito diseñado para medir la caída de tensión sobre la probeta fue el siguiente: con la fuente regulada de tensión constante y una resistencia patrón de 80Ω se fabricó una fuente de corriente prácticamente constante de 140 mA. La probeta fue colocada en serie con la resistencia patrón (la resistencia de la probeta dos órdenes de magnitud menor que la resistencia patrón)

El sistema de adquisición registró simultáneamente en función de tiempo: la señal de la termocupla y la caída de tensión sobre la probeta.

REFERENCIAS

-
- [1] Kirk - Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology" - Third Edition, *Zirconium and Zirconium compounds*, Wiley J. & sons, New York, 24 (1983) 863.
- [2] Alcock C. B., Jacob K. T. y Zador S., "Thermochemical properties" in *Zirconium: Physico-Chemical Properties of Its Compounds and Alloys*, Kubaschewsky O., Ed., Atomic Energy Review, Special Issue, 6 (1976) 8.
- [3] Bull. Alloy Phase Diagrams, "Melting Points of the Elements (IPTS68)", 2, 1 (1981) 145.
- [4] Kirk - Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology" - Third Edition, *Tin and Tin Alloys*, Wiley J. & sons, New York, 23 (1983) 18.
- [5] Kirk - Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology" - Third Edition, *Oxygen*, Wiley J. & sons, New York, 16 (1983) 653.
- [6] Mc. Pherson D. J. y Hansen M., "The System Zirconium-Tin", Trans. ASM, 45 (1953) 915.
- [7] Abriata J., Bolcich J. y Arias D., "The Sn-Zr (Tin-Zirconium) System", Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 4, 2 (1983) 147-154.
- [8] Roberti L., "Sistema Circonio-Estaño, Diagrama de fases y transformaciones asociadas", Tesis para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas, Universidad de Buenos Aires (1992).
- [9] Nowotny H., Auer-Welsbach H., Bruss J. y Kohl A., "Ein Beitrag zur Mn_5Si_3 Struktur (D8₈-Typ)", Monatsh. Chem., 90, 15 (1959).
- [10] Gran G. y Anderson S., "The Crystal Structures of Zr_5Sn_3 and Zr_3Sn " Acta Chem. Scand., 14, 4 (1960) 11.
- [11] Kwon Y. U. y Corbett J. D., "Influence of Oxygen on the Stability of Zr_4Sn ", Chem. Mater., 4 (1992) 186.
- [12] Abriata J., Garcés . y Versaci R., "The O-Zr (Oxygen-Zirconium) System", Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 7, 2 (1986) 116-124.

-
- [13] Stocker J. y Collongues R., *Comptes. Rendus.*, 244 (1957) 83-85.
- [14] Kwon Y. U. y Corbett J. D., "Chemistry in Polar Intermetallic Compounds. The Interstitial Chemistry of Zr_5Sn_3 ", *Chem. Mater.*, 4 (1992) 1348.
- [15] Roberti L., Arias D. y Gribaudo L., "Esquina rica en composición de circonio del diagrama Zr-Sn-O", *Memorias de las XVII Jornadas metalúrgicas de la Sociedad Argentina de Materiales* (1993) 253-256.
- [16] Tsuji T., Amaya M. y Naito K., "Heat-Capacity measurement on $(Zr_{1-y}Sn_y)O_x$ from 325 to 905 K", *Journal of Nuclear Materials*, 201 (1993) 126-133.
- [17] Aricó S., "El diagrama de fases Circonio-Estano-Oxígeno (Zr-Sn-O). Zona rica en circonio", Tesis para optar al título de Licenciado en Ciencias Físicas, Universidad de Buenos Aires (1994).
- [18] Aricó S., Gribaudo L. y Roberti L., "Equilibrium phases surrounding the α Zr solid solution in the Zr-Sn-O system", *Journal of Materials Science*, 31 (1996) 5587-5591
- [19] Canay M., "Zr-1%Sn-1%Nb (0,1%Fe) "Zirlo", Transformaciones y Diagrama de fases", Tesis para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto de Tecnología, U.N.S.A.M. (1996) 48.
- [20] Ruch M., "Sistema circonio-titanio. Diagrama de fases y transformaciones asociadas", Tesis para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas, Universidad de Buenos Aires (1989).
- [21] Kwon Y. U. y Corbett J. D., "The Zirconium-Tin System, with Particular Attention to the Zr_5Sn_3 - Zr_5Sn_4 Region and Zr_4Sn ", *Chem. Mater.*, 2 (1990) 27-33.