



**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**

ESTUDIO DE LAS FASES PRESENTES EN EL SISTEMA Zr - Nb - Fe

Esteban Lena

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA

“PROFESOR JORGE A. SÁBATO”

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C A C

**ESTUDIO DE LAS FASES PRESENTES EN EL
SISTEMA Zr-Nb-Fe^(*)**

por Ing. ESTEBAN MARIO LENA

Director

Dra. Delia Arias

Dra. Marta Susana Granovsky

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

República Argentina

1998

RESUMEN

A partir del interés del sistema Zr-Nb (tubos de presión del reactor nuclear de potencia, modelo *CANDU*), y la particular propiedad de difusor ultra rápido del Fe en estas aleaciones, se decidió iniciar el estudio de las fases presentes en el sistema Zr-Nb-Fe, en la región rica en Zr, teniendo en cuenta además el escaso conocimiento de este diagrama ternario.

Se fundieron en horno de arco dos grupos de aleaciones: uno con contenidos de Nb entre 10 y 14 % at. y de Fe entre 24 y 38 % at., y el otro con cantidades de Nb ≤ 2 % at. y de Fe entre 0.6 y 30 % at.. Se efectuaron tratamientos térmicos a 800 °C y 900 °C en el primer grupo de aleaciones y a 800 °C en el segundo grupo de aleaciones. Para la determinación de las fases presentes se emplearon las técnicas de microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, microanálisis dispersivo en energía (EDAX), microsonda electrónica y difracción de rayos X.

Las conclusiones más significativas son:

- Identificación de una nueva fase, de estructura cúbica tipo Ti_2Ni y composición aproximada Zr (54 % at - 66% at), Nb (1.7 % at. - 13 % at.), Fe (29.1 % at. - 33 % at).
- Identificación de una nueva fase de composición aproximada $Zr_{40}Nb_{10}Fe_{50}$.
- Propuesta de límites tentativos, para la región estudiada, del corte del diagrama ternario Zr-Nb-Fe a 800 °C y 900 °C.

ABSTRACT

Since the interest of the Zr-Nb system (pressure tubes of power nuclear reactor model *CANDU*), and the special ultra rapid speed diffusion property of the Fe, in these alloys; it was decided to begin the study of the Zr-Nb-Fe system, in the Zr rich region. And also, considering the lack of knowledge of this ternary diagram.

Two groups of alloys were melted in an arc furnace: One containing between 10 to 14 % at. Nb and from 24 to 38 % at. Fe, and the other containing ≤ 2 % at. Nb and between 0.6 to 30 % at Fe. Thermal treatments at 800 °C and 900 °C were carried out with the first group of alloys and at 800 °C for the second group. To determine the phases present, optical microscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy (EDAX), wavelength dispersive spectroscopy and X-ray diffraction techniques were employed.

The most significant conclusions are:

- Identification of a new phase, with cubic structure type Ti_2Ni and approximate composition Zr (54 % at - 66% at), Nb (1.7 % at. - 13 % at), Fe (29.1 % at. - 33 % at).
- Identification of a new phase with approximate composition $Zr_{40}Nb_{10}Fe_{50}$.
- Proposed tentative boundaries for the studied region, of the section of the ternary diagram Zr-Nb-Fe at 800 °C and 900 °C.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer al Departamento de Materiales de la Comisión Nacional de Energía Atómica - Centro Atómico Constituyentes el apoyo brindado para la realización del presente trabajo.

Las enseñanzas, oportunos consejos y tiempo compartido de muchos contribuyeron a que el mismo se concrete, agradezco especialmente a:

Andrés Kutrán, por su colaboración en fabricación de las aleaciones y secado de los tubos de cuarzo empleados en los tratamientos térmicos.

Silvia Balart y Daniel Goicochea, por su ayuda en la puesta a punto de los hornos utilizados en los tratamientos térmicos.

Ramón Castillo Guerra, Ricardo Montero y Silvio Salkman de la sección metalografía, en el corte, pulido y ataque de las muestras.

Adriana Dominguez, Sara Novas y Patricia Bozano, en el estudio de las aleaciones por microscopía electrónica de barrido y EDAX.

Daniel Hermida y Claudio Di Grillo, en la aplicación de las técnicas de difracción de rayos X.

Ariel Danón, Rubén González e Hilario Cortés, en el estudio de las muestras por microsonda electrónica.

Mi más profundo agradecimiento a Marta Susana Granosvky y Delia Arias, quienes con mucha paciencia y dedicación me guiaron durante el desarrollo del trabajo, ayudándome a crecer no sólo en el ámbito de la investigación científica, sino también en el intercambio cotidiano de ideas y experiencias.

Agradezco muy especialmente al Ejército Argentino, por permitirme cursar la Maestría en Ciencia y Tecnología de los Materiales, prescindiendo de mis servicios durante dos años.

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN

1.	Diagrama de fases	1
2.	Fases sólidas	4
2. a.	Soluciones sólidas	4
2. b.	Fases intermedias o compuestos intermetálicos	4
3.	Elementos puros, sistemas binarios y ternario	4
3. a.	El circonio	5
3. b.	El niobio	5
3. c.	El hierro	5
3. d.	Diagrama de equilibrio Fe-Zr	5
3. e.	Diagrama de equilibrio Zr-Nb	7
3. f.	Diagrama de equilibrio Fe-Nb	9
3. g.	Sistema ternario Zr-Nb-Fe	10
3. h.	Otras fases	12

II. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

1.	Preparación de las aleaciones	13
2.	Tratamientos térmicos	14
3.	Microscopía óptica	14
4.	Microscopía elect. de barrido y microanálisis dispersivo en energía	15
5.	Microsonda electrónica	16
6.	Análisis de difracción de rayos X	18

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1.	$Zr_{52}Nb_{10}Fe_{38}$	
1. a.	Material de fundición	20
1. b.	Material tratado térmicamente a 800 °C 21 días	22
1. c.	Material tratado térmicamente a 800 °C 50 días	25
1. d.	Material tratado térmicamente a 900 °C 21 días	28
2.	$Zr_{62}Nb_{14}Fe_{24}$	
2. a.	Material de fundición	32
2. b.	Material tratado térmicamente a 800 °C 21 días	35
2. c.	Material tratado térmicamente a 800 °C 50 días	37
2. d.	Material tratado térmicamente a 900 °C 21 días	40

3.	$Zr_{65}Nb_{10}Fe_{25}$	
3. a.	Material de fundición	43
3. b.	Material tratado térmicamente a 800 °C 21 días	44
3. c.	Material tratado térmicamente a 800 °C 50 días	48
3. d.	Material tratado térmicamente a 900 °C 21 días	51
4.	$Zr_{87.8}Nb_{2.2}Fe_{10}$	
4. a.	Material de fundición	54
4. b.	Material tratado térmicamente a 800 °C 21 días	57
4. c.	Material tratado térmicamente a 800 °C 50 días	61
5.	$Zr_{68.3}Nb_{1.7}Fe_{30}$	
5. a.	Material de fundición	66
5. b.	Material tratado térmicamente a 800 °C 21 días	68
5. c.	Material tratado térmicamente a 800 °C 50 días	70
6.	$Zr_{89.5}Nb_{0.9}Fe_{9.6}$	
6. a.	Material de fundición	75
6. b.	Material tratado térmicamente a 800 °C 21 días	78
6. c.	Material tratado térmicamente a 800 °C 50 días	84
7.	$Zr_{97}Nb_{2.4}Fe_{0.6}$	
7. a.	Material de fundición	87
7. b.	Material tratado térmicamente a 800 °C 21 días	89
7. c.	Material tratado térmicamente a 800 °C 50 días	91

IV. DIAGRAMA Zr-Nb-Fe - CONCLUSIONES

1.	Resultados obtenidos por estado de material	95
2.	Valores de parámetros de red obtenidos por DRX	99
3.	Diagrama de fases propuesto para el sistema Zr-Nb-Fe a 800 °C	102
4.	Diagrama de fases propuesto para el sistema Zr-Nb-Fe a 900 °C	106
5.	Conclusiones	108

REFERENCIAS

109

I. INTRODUCCION

1. Diagramas de fases

Fase: entidad (lo que constituye la esencia de una cosa) de un sistema material en composición química y estado físico. Definición aceptada por la I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), 1994.

Un diagrama de fases es una representación gráfica de las fases presentes en el equilibrio bajo un conjunto dado de variables termodinámicas [1]. Pueden referirse a sistemas de uno, dos, tres o más componentes. En el presente trabajo se estudia un sistema de tres componentes.

El número de variables que pueden externamente controlarse, conocido como número de grados de libertad o variancia del sistema, está dado por la regla de las fases de Gibbs. Dicha regla establece que el número de fases presentes "F" en un sistema más el número de grados de libertad "V" es igual al número de componentes "C" más dos [1].

$$F + V = C + 2$$

En un sistema ternario (C=3) será: $F + V = 5$ y si se fija la presión (P = cte.)
 $F + V = 4$.

Por lo tanto aplicando la regla de las fases a un sistema ternario se tiene:

- a) Una región monofásica tiene tres grados de libertad (trivariante).
- b) Una región bifásica tiene dos grados de libertad (bivariante).
- c) Una región trifásica tiene un grado de libertad (monovariante).
- d) Una región de cuatro fases tiene cero grados de libertad (invariante).

En un sistema ternario existen tres clases de invariantes (cuatro fases en equilibrio):

1) Reacción ternaria eutéctica (descomposición isotérmica del líquido en tres fases sólidas):



2) No tiene equivalente en el sistema binario:



3) La inversa de 1) (equivalente ternario del equilibrio peritéctico):



Un sistema ternario puede representarse por medio de una figura tridimensional prismática como la ilustrada en la figura 1. La misma tiene como base un triángulo equilátero cuyos vértices corresponden a los componentes puros, (el triángulo ABC de la figura 1).

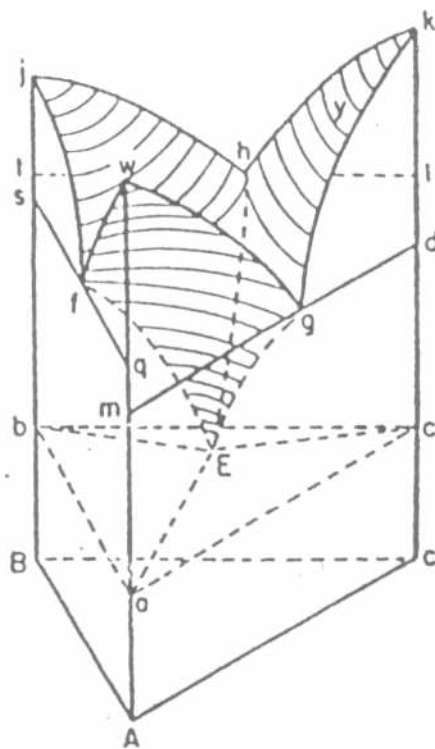


Figura 1

En el estudio de materiales las variables usualmente empleadas son composición y temperatura (presión constante). Para representar la temperatura se emplea el eje vertical. Las superficies representadas en la figura 1 limitan campos en los que, para un conjunto dado de variables termodinámicas, coexisten en el equilibrio una, dos o más

fases, por ejemplo las superficies rayadas en la misma figura limitan la fase líquida de las fases sólidas.

El punto eutéctico ternario (punto E de la figura 1), representa la temperatura más baja en la que puede existir la fase líquida. A temperaturas más bajas se hallan en equilibrio sólo tres fases cristalinas.

Si en la figura 1, se corta con un plano horizontal a una dada temperatura, queda determinado un triángulo equilátero en el que las trazas de las superficies, mencionadas anteriormente, representan los límites de las fases en el equilibrio a esa temperatura. Este triángulo se conoce como triángulo de Gibbs, cada punto del mismo representa una composición particular. La medición de la composición se hace trazando paralelas por el punto a cada uno de los lados del triángulo; la intersección de estas líneas con cualquiera de los lados del triángulo determina segmentos que son proporcionales a las cantidades de cada componente (figura 2).

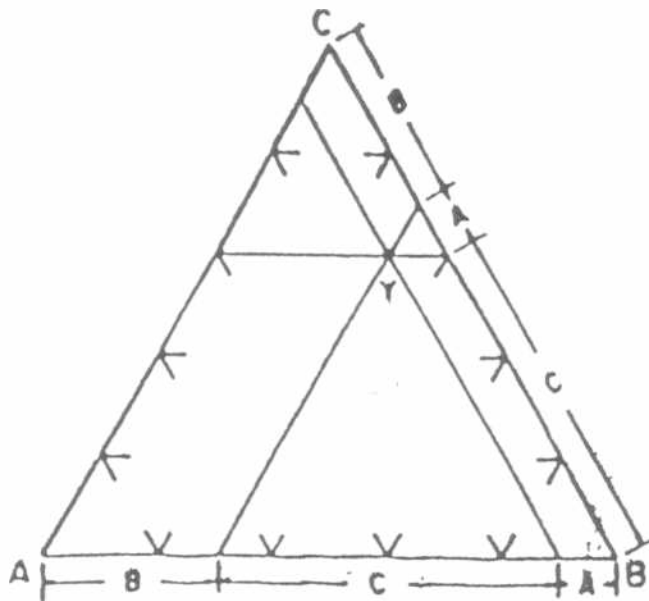


Figura 2

Si cortamos la figura 1 con planos verticales quedan determinados sistemas pseudobinarios. En particular los planos correspondientes a las caras de la figura corresponden a los sistemas binarios formados por los componentes puros.

2. Fases sólidas

Las fases sólidas se clasifican en:

2. a. Soluciones sólidas:

Se forman cuando átomos de los diferentes elementos son capaces de distribuirse en los sitios de la red cristalina de uno de ellos [3] y [4].

Las soluciones sólidas terminales tienen la misma estructura cristalina y propiedades semejantes a las del elemento puro presente en mayor proporción.

Si los átomos de un elemento entran en la red de otro elemento puro reemplazándolo se forma una solución sólida sustitucional. En cambio cuando hay una significativa diferencia de tamaños entre los átomos de los elementos intervinientes los átomos más pequeños pueden ubicarse en los espacios intersticiales de la red de mayor tamaño, formándose una solución sólida intersticial.

2. b. Fases intermedias o compuestos intermetálicos:

Es toda otra fase que no forma una solución sólida. No son isomorfas con sus componentes puros. Su estructura está definida por la composición química, el sistema cristalino y sus correspondientes parámetros de red, el número de átomos por celda unitaria y el grupo espacial [5]. Pueden presentar unión metálica o uniones iónicas o covalentes. El rango de composición de estos compuestos es generalmente pequeño.

3. Elementos puros, sistemas binarios y ternario

A continuación se reseña en forma breve las características y propiedades más importantes de los elementos puros que componen el sistema ternario que se estudia en el presente trabajo; así como también los sistemas binarios que forman entre sí estos elementos.

3. a. El circonio (Zr)

El circonio es un elemento de transición perteneciente al Grupo 4 de la tabla periódica. Presenta una transformación alotrópica $Zr(\alpha) \leftrightarrow Zr(\beta)$ a 863 °C [6].

La fase estable a baja temperatura $Zr(\alpha)$ posee una estructura hexagonal compacta (hcp) y la de alta temperatura $Zr(\beta)$ una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc). Los parámetros de red del $Zr(\alpha)$ son: $a = 0.3232$ nm, $c = 0.5147$ nm y $c/a = 1.593$, y el parámetro de red del $Zr(\beta)$ es $a = 0.3545$ nm. El punto de fusión del circonio es 1855 °C [7].

3. b. El niobio (Nb)

El niobio es un elemento de transición perteneciente al Grupo 5 de la tabla periódica. Presenta una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc), con parámetro de red $a = 0.33066$ nm; funde a 2469 °C, [8].

3. c. El hierro (Fe)

El hierro es un elemento de transición del Grupo 8 de la tabla periódica. Presenta dos transformaciones alotrópicas: $Fe(\alpha) \leftrightarrow Fe(\gamma)$ a 912 °C y $Fe(\gamma) \leftrightarrow Fe(\delta)$ a 1394 °C. La fase $Fe(\alpha)$ de estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (bcc), con parámetro de red $a = 0.2866$ nm, la fase $Fe(\gamma)$ de estructura cúbica centrada en las caras (fcc) con parámetro de red $a = 0.365$ nm y la fase $Fe(\delta)$ de estructura bcc, con parámetro de red $a = 0.293$ nm. Su punto de fusión es de 1538 °C [9].

3. d. Diagrama de equilibrio Fe-Zr

El diagrama de fases del sistema Fe-Zr propuesto en la revisión realizada por Arias y col. [10] en 1993 se ilustra en la figura 3. Este diagrama se basa en trabajos anteriores fundamentalmente de [11, 12, 13, 14, 15 y 16].

El sistema presenta las siguientes fases y transformaciones:

-Fase líquida L con solubilidad en todo el rango de composición.

-Soluciones sólidas terminales:

Zr(β), con una solubilidad máxima de aproximadamente 6.8 % at. de Fe a 942 °C, temperatura a la que se produce la reacción eutéctica: $L \leftrightarrow Zr(\beta) + Zr_2Fe$.

Zr(α), que tiene aproximadamente una solubilidad máxima de 0.02 % at. de Fe a 795 °C, temperatura a la que se produce la reacción eutectoide $Zr(\beta) \leftrightarrow Zr(\alpha) + Zr_3Fe$.

Fe(δ), donde el Zr tiene una solubilidad máxima del orden del 4.5 % at. a 1357 °C, temperatura a la que ocurre la reacción catatética: $Fe(\delta) \leftrightarrow L + Fe(\gamma)$.

Fe(γ) que muestra un máximo de solubilidad de Zr del orden del 0.7 % at. a 1337 °C, temperatura a la que se produce la reacción eutéctica: $L \leftrightarrow Zr_6Fe_{23} + Fe(\gamma)$.

Fe(α), para la cual la máxima solubilidad de Zr se estimó 0.1 % at. a 925 °C, temperatura a la cual se produce la reacción peritectoide: $Zr_6Fe_{23} + Fe(\gamma) \leftrightarrow Fe(\alpha)$.

-Fases intermedias:

Zr₃Fe: se forma a 913 ± 25 °C de la reacción peritectoide $Zr(\beta) + Zr_2Fe \leftrightarrow Zr_3Fe$, es estable en un rango de composición entre 24.0 y 26.8 % at. de Fe. Presenta una estructura cristalina ortorrómbica con parámetros de red $a = 0.3329$ nm, $b = 1.0952$ nm y $c = 0.8819$ nm.

Zr₂Fe: es estable en el rango de temperaturas entre 974 °C (reacción peritética $L + ZrFe_2 \leftrightarrow Zr_2Fe$) y 775°C (reacción eutectoide $Zr_2Fe \leftrightarrow Zr_3Fe + ZrFe_2$) y en el rango de composición entre 31.0 y 33.3 % at. de Fe. Presenta una estructura cristalina tetragonal con parámetros de red $a = 0.6384$ nm, $c = 0.5598$ nm y $c/a = 0.877$.

ZrFe₂: Se forma congruentemente a 1673 °C en la composición estequiométrica. Es estable en un rango de composición aproximadamente entre 66.0 y 72.9 % at. de Fe. Es una fase de Laves de estructura cúbica tipo MgCu₂ en todo su rango de temperatura con parámetro de red $a = 0.704$ nm, variando levemente con la composición.

Zr_6Fe_{23} : designada anteriormente como $ZrFe_3$, fue reportada inicialmente por [12] y [13], es producto de la reacción peritética $L + ZrFe_2 \leftrightarrow Zr_6Fe_{23}$, se produce a 1482 °C, en la composición 79.3 % at. de Fe [17]. Presenta una estructura cúbica del tipo $Mn_{23}Th_6$ con parámetro de red $a = 1.169$ nm [18].

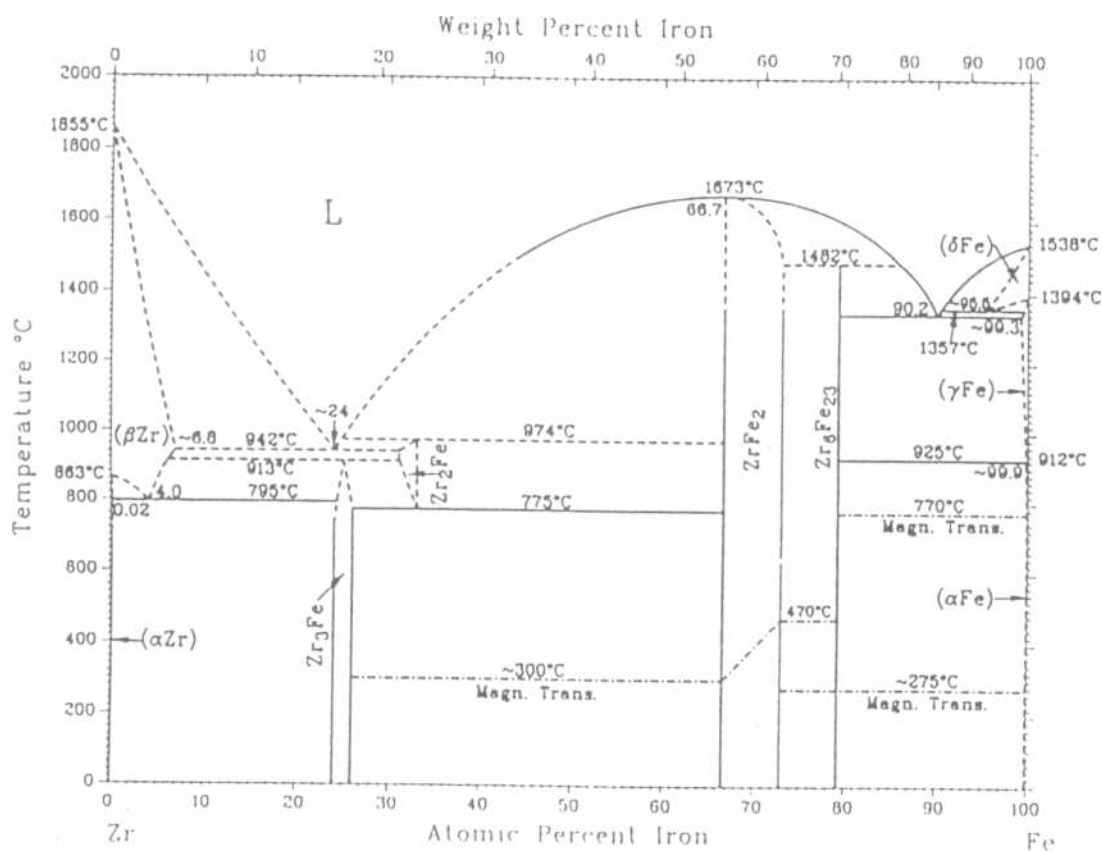


Figura 3

3. e. Diagrama de equilibrio Zr-Nb

La revisión del diagrama de equilibrio del sistema Zr-Nb fue efectuada por Abriata y Bolcich [19]. El diagrama propuesto se ilustra en la figura 4.

Las fases en equilibrio son:

a) La fase Zr(β), (bcc), que se extiende en todo el rango de composición, exhibe un punto crítico a 988 °C con un gap de miscibilidad $Zr(\beta) + Nb(\beta)$.

b) La reacción monotectoide $Zr(\beta) \leftrightarrow Zr(\alpha) + Nb(\beta)$ que resulta de la coexistencia de las fases $Zr(\alpha)$ (hcp) y $Nb(\beta)$ (bcc) hasta bajas temperaturas, se produce a 620 ± 10 °C. La solubilidad del Nb en el $Zr(\beta)$ es de 18.5 % at de Nb y en el $Zr(\alpha)$ 0.6 % at de Nb.

En el estado líquido hay miscibilidad completa, y la fase β funde congruentemente en un punto mínimo a 1740 °C.

Cabe destacar como características de este sistema la lentitud de las reacciones en el estado sólido y la sensibilidad a la contaminación con oxígeno.

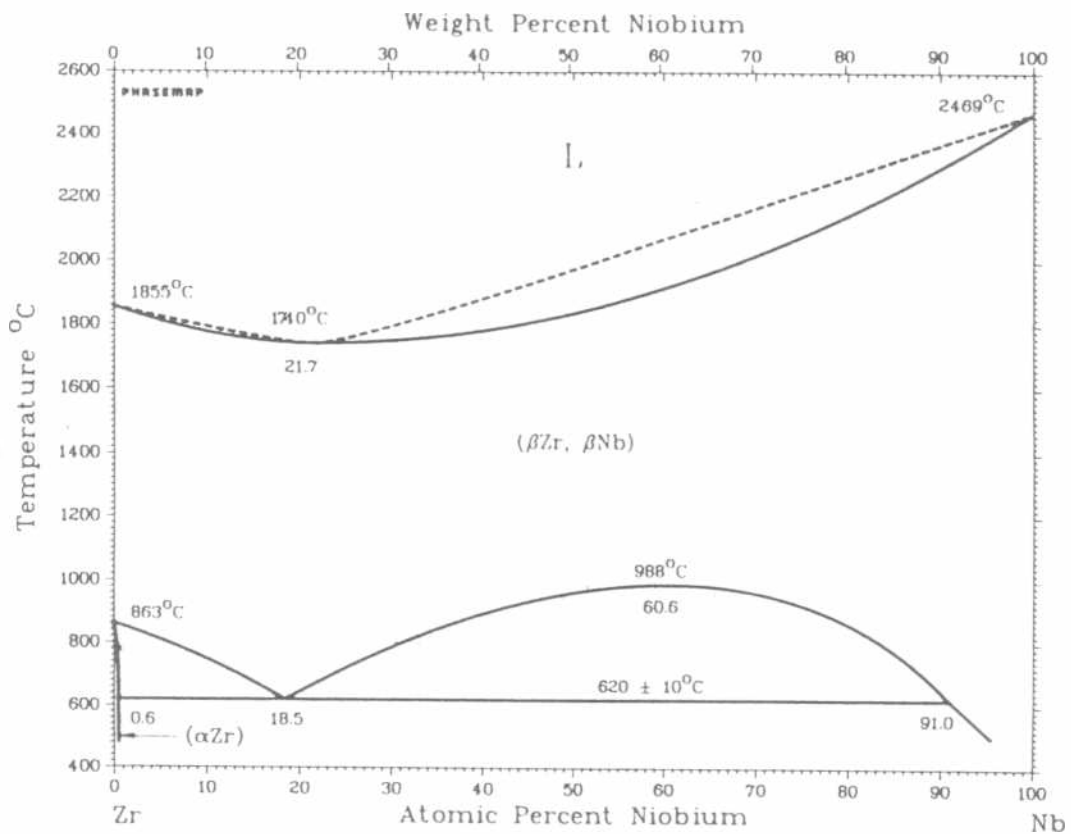


Figura 4

3. f. Diagrama de equilibrio Fe-Nb

La última revisión del diagrama de equilibrio fue realizada por H. Okamoto en 1993 [20]. El diagrama propuesto se ilustra en la figura 5 y en el mismo se destaca lo siguiente:

-La solución sólida terminal Fe(δ), con una solubilidad máxima de Nb del orden del 3.2 % at. a 1373 °C, a esta temperatura ocurre la reacción eutéctica: $L \leftrightarrow Fe_2Nb(\epsilon) + Fe(\delta)$.

-La solución sólida terminal Fe(γ) que muestra un máximo de solubilidad de Nb del orden del 1.0 % at. a 1210 °C, temperatura a la que se produce la reacción eutectoide: $Fe(\delta) \leftrightarrow Fe_2Nb(\epsilon) + Fe(\gamma)$.

-La solución sólida terminal Fe(α), para la cual la máxima solubilidad de Nb se estimó 0.6 % at. a 961 °C, temperatura a la cual se produce la reacción: $Fe_2Nb(\epsilon) + Fe(\gamma) \leftrightarrow Fe(\alpha) + Fe_2Nb(\epsilon)$.

-El compuesto intermetálico $Fe_2Nb(\epsilon)$ presenta punto de fusión congruente a 1627°C, su rango de estabilidad se extiende entre los 27 a 38 % at. de Nb a temperaturas inferiores a los 1400 °C. Esta fase cristaliza con estructura hexagonal compacta (hcp) con parámetros de red $a = 0.482$ nm y $c = 0.787$ nm [21].

-El $FeNb(\mu)$, formado congruentemente, presenta un rango de existencia entre los 47 a 49 % at. de Nb. Esta fase tiene estructura hexagonal compacta (hcp) con parámetros de red $a = 0.494$ nm y $c = 0.267$ nm [21]. En la vecindad de estas composiciones la ubicación de la línea liquidus sólo se conoce cualitativamente .

Existen diferencias con un diagrama propuesto anteriormente por Kubaschewski [22], en el que propone la existencia del compuesto Fe_2Nb_3 con punto de fusión congruente a 1790° C, este compuesto sería para otros autores [23] [24] una fase metaestable que existiría en un rango muy estrecho de temperatura (1460 °C - 1490 °C).

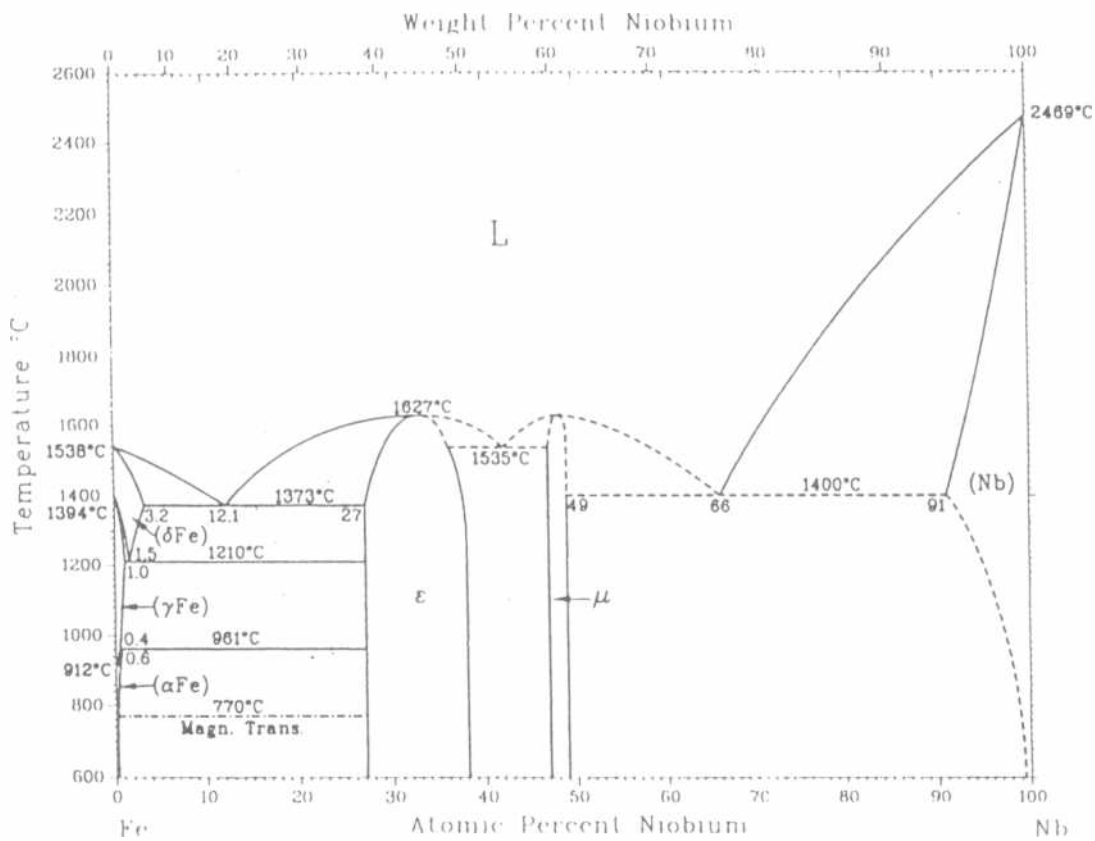


Figura 5

3. g. El sistema ternario Zr-Nb-Fe

Z. M. Alekseeva y N. V. Korotkova, estudiaron este sistema y presentaron propuestas de secciones isotérmicas para temperaturas comprendidas entre los 800 °C a 500 °C [25] y 1600 °C a 850 °C [26].

En base a los datos de difracción de rayos X tomados sobre muestras templadas desde los 900 °C, plantean la existencia de un compuesto intermetálico ternario de composición $Zr Nb_{8-10}Fe_{36-38}$ y estructura cristalina desconocida, denominado T [26].

En el intervalo de temperaturas $775\text{ }^{\circ}\text{C} < T_i < 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ [25] identificaron dos reacciones en las que justifican la formación de la llamada fase T. Las reacciones identificadas son las siguientes:



De las secciones isotérmicas propuestas en ambos trabajos [25] y [26] se ha centrado el interés en las correspondientes a las temperaturas de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, dichos cortes se muestran en las figuras 6 y 7 respectivamente.

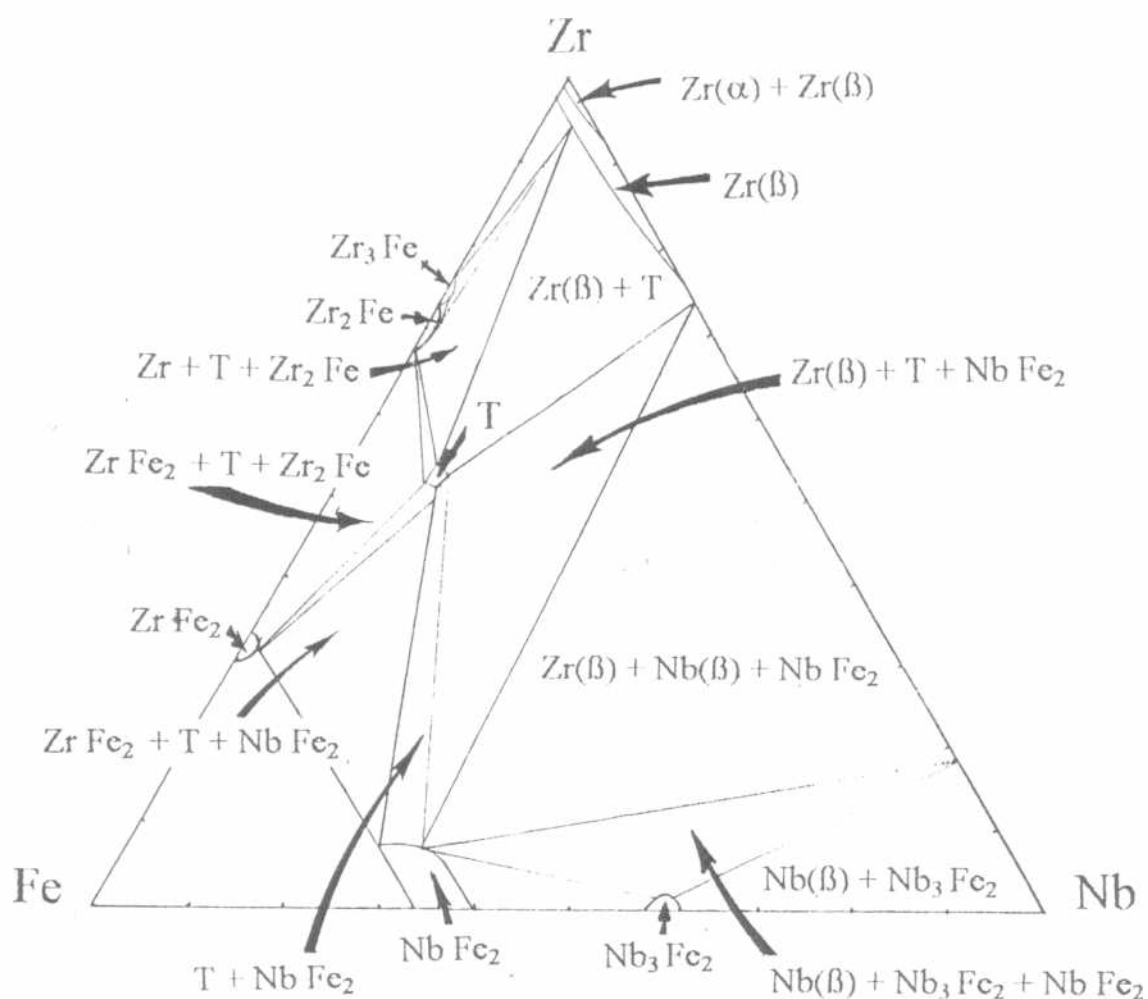


Figura 6: Sección isotérmica a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, sistema Zr-Nb-Fe

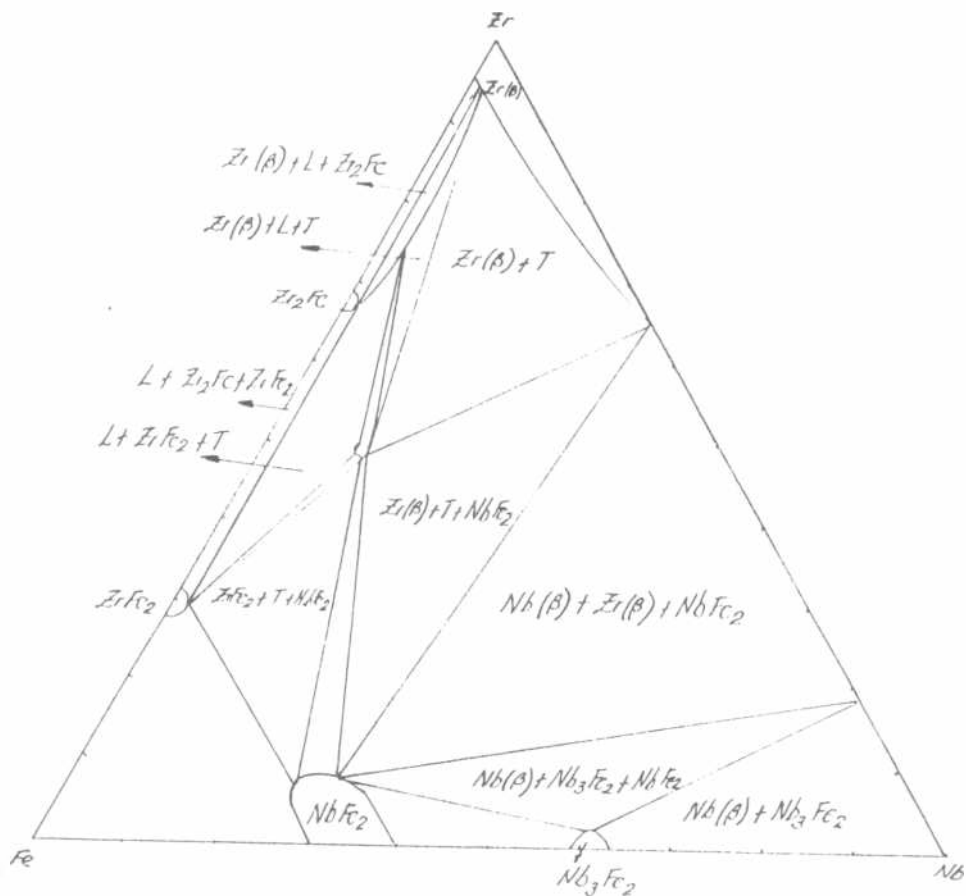


Figura 7: Sección isotérmica a 900 °C, sistema Zr-Nb-Fe

3. h. Otras fases

Nevitt y colaboradores [27] realizaron un estudio experimental de la existencia de la fase cúbica tipo Ti_2Ni , en aleaciones de Ti, Zr o Hf con elementos de transición como segundos y terceros aleantes o con O como tercer aleante. Discutieron la relación de la aparición de esta fase con la ubicación de los elementos involucrados en la tabla periódica (factores electrónicos y relaciones de tamaños atómicos).

II. TECNICAS EXPERIMENTALES

I. Preparación de las aleaciones

Las aleaciones se fundieron a partir de Zr y Zr - 20 % Nb, ambos de pureza nuclear, es decir con contenidos de aproximadamente 0.1 % en peso de O y 0.08 % en peso de Fe. El hierro utilizado para obtener las composiciones deseadas fue de pureza 99.9 %. Los materiales se cortaron en pequeños trozos con sierra de paso fino. Las proporciones en peso calculadas para cada material de cada aleación fueron pesadas en balanza digital con una precisión de 10^{-4} gr.

Los botones se fundieron en horno de arco bajo atmósfera de argón, dada por un flujo constante a una presión de 988 Torr. Previo a iniciar el venteo se efectuó en la cámara un vacío con bomba mecánica de 0.8 Torr. Los parámetros de operación del horno fueron 30 volts - 150 ampers. Para evitar la contaminación con O_2 en la fundición se hizo saltar previamente el arco sobre un trozo de material ávido de O_2 . Los botones se fundieron tres veces, no obstante al comprobar que dos de las muestras eran inhomogéneas se volvió a fundir. Las composiciones de las aleaciones preparadas se detallan en la tabla 1:

Aleación	Composición
1	$Zr_{52}Nb_{10}Fe_{38}$
2	$Zr_{62}Nb_{14}Fe_{24}$
3	$Zr_{65}Nb_{10}Fe_{25}$
4	$Zr_{87.8}Nb_{2.2}Fe_{10}$
5	$Zr_{68.3}Nb_{1.7}Fe_{30}$
6	$Zr_{89.5}Nb_{0.9}Fe_{9.6}$
7	$Zr_{97}Nb_{2.4}Fe_{0.6}$

Tabla 1

2. Tratamientos térmicos

Los tratamientos térmicos realizados a las muestras se detallan en la tabla 2.

Aleaciones	Temperatura	Tiempo
Todas	800 °C	21 días
Todas	800 °C	50 días
1, 2 y 3	900 °C	21 días

Tabla 2

Previo a cada tratamiento térmico, las muestras fueron pulidas mecánicamente con papel de carburo de silicio al agua de granulometría 600; además fueron desengrasadas con éter caliente y envueltas en láminas de tantalio para evitar la contaminación con Si de las mismas.

Los tubos de vidrio de sílice para contener las muestras en el horno fueron sellados bajo atmósfera Ar, a una presión tal que a la temperatura del tratamiento la presión en el interior del tubo fue levemente superior a la atmosférica.

El mantenimiento de la temperatura del horno fue asegurado por medio de un controlador automático marca Honeywell y controlado periódicamente con un multímetro digital y punta fría (agua - hielo), empleando una termocupla de Pt-Pt 10 % Rh.

Finalizado cada tratamiento térmico las muestras fueron templadas en agua, sin rotura del vidrio de sílice.

3. Microscopía óptica (MO)

La preparación de las muestras implicó, desbaste con papel de carburo de silicio hasta granulometría 600, pulido con paño y pasta de diamante de 6μ y 1μ y ataque químico con una solución de ácido láctico 92 % (vol.), ácido nítrico 3 % (vol.) y ácido fluorídrico 5 % (vol.). La aleación 7, más rica en Zr, no fue pulida con diamante dado que se deformaba plásticamente, se la atacó químicamente con una solución de agua destilada 50 %, ácido nítrico 45 % y ácido fluorídrico 5 %.

Para las observaciones metalográficas de las muestras se empleó un banco metalográfico Reichert - MEV, con fuente de mercurio y facilidad para tomar fotografías sobre placas planas. Se tomaron micrografías ópticas a 100 X y 400 X.

4. Microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis dispersivo en energía (EDAX)

El microscopio electrónico de barrido permite obtener imágenes a partir de la visualización de las distintas señales que se generan al incidir sobre la superficie de la muestra un haz de electrones de alta energía (20 - 30 Kv). Estas señales son: Electrones secundarios, electrones retrodifundidos, rayos X, cátodo luminiscencia, electrones Auger, electrones transmitidos y electrones difractados. Cada una de estas señales puede ser detectada separadamente y visualizada sobre la pantalla de observación constituyendo los distintos modos de operación del equipo.

Se trabajó con el equipo en modo emisor aprovechando la sensibilidad del mismo a las variaciones de la topografía de la superficie. El contraste topográfico es dominante en el modo emisor y puede enmascarar los defectos debidos a la composición. Se obtuvieron imágenes claras, definidas y bien focalizadas de detalles que no son visibles en el microscopio óptico.

El EDAX es otra de las facilidades experimentales que ofrece el microscopio electrónico de barrido. Con él podemos analizar cualitativamente (en forma rápida) los elementos presentes en una zona de la muestra del tamaño de 1 μm previamente seleccionada mediante la observación de la imagen de electrones secundarios.

El llamado **espectro característico** de un elemento se produce por transiciones de electrones de las órbitas superiores al cubrir las vacancias electrónicas generadas por el arranque de electrones debido a la energía transferida por el haz incidente. La identificación de los elementos presentes en la muestra es posible si la diferencias de energías entre cada nivel energético tiene un valor propio para cada elemento de la tabla periódica. Como no es posible distinguir la diferencia en energías del Zr y el Nb, esta técnica fue útil sólo para detectar las variaciones en el contenido de hierro en las fases observadas.

La energía de los fotones X del espectro característico se midió empleando un detector de estado sólido compuesto por una lámina de Si monocristalino dopado con impurezas de Li. La altura del pico de tensión resultante es proporcional al número de electrones y a la energía de la radiación X incidente.

En el presente trabajo se empleó el microscopio electrónico de barrido PHILLIPS PSEM-500 del departamento de materiales del Centro Atómico Constituyentes.

La preparación de las muestras es la misma que para la obtención micrografías ópticas. Se les efectuó un depósito de oro en la superficie para asegurar mejor conductividad.

5. Microsonda electrónica (ME)

La técnica de microanálisis con microsonda electrónica radica en la obtención y análisis de la radiación X característica de los elementos presentes en el volumen bombardeado por la sonda electrónica.

Es posible obtener imágenes electrónicas como las de un microscopio electrónico de barrido, sin embargo la finalidad del equipo es la determinación cualitativa y cuantitativa de la composición química.

Se utilizó para este estudio una microsonda electrónica CAMECA SX-50; la misma está constituida básicamente por:

- Una columna electrónica.
- Una cámara portamuestra.
- Un conjunto de detectores de señales.

Se miden las señales de rayos X característicos. Se obtiene información cualitativa y cuantitativa del volumen de la muestra bombardeado por el haz de electrones.

Los espectrómetros dispersivos en longitudes de onda constan de:

- Un cristal monocromador.
- Un detector proporcional gaseoso

En la determinación cuantitativa de la composición se comparan las intensidades de radiaciones características de la muestra con las de los patrones de los elementos Zr, Nb y Fe. Se hallan en primera aproximación las concentraciones máscas de los elementos presentes en la muestra y por cálculo normalizado a 100 presenta los valores en por ciento atómico.

Se operó la microsonda en modo integral, en este modo la radiación emitida es colectada en los diferentes espectrómetros y analizada de acuerdo con las condiciones de los patrones establecidos, siempre en longitud de onda.

La preparación de las muestras se efectuó de manera similar al estudio metalográfico, salvo que el ataque fue muy suave, de este modo la superficie expuesta al haz incidente fue lo más plana posible.

6. Análisis de Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X por cristales es una valiosa herramienta para la investigación de la estructura cristalina de la materia. Al emplear radiación X monocromática la difracción sólo se produce para los ángulos de incidencia (θ) que satisfacen la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

Conociendo la longitud onda de la radiación empleada y midiendo el ángulo θ se puede hallar el espaciado entre los planos de la red cristalina y determinar la estructura de la misma. La deducción de la estructura cristalina a partir del diagrama de difracción no es directa. Se adopta un procedimiento de prueba y error, asumiendo una determinada estructura, se calculan los parámetros y se los compara con los valores disponibles en la literatura.

Los estudios se llevaron a cabo en un difractómetro marca PHILLIPS, modelo PW 3710. Se utilizó radiación de Cu K_{α} ($\lambda = 1.54186$) sin monocromador. Se barrieron ángulos 2θ comprendidos entre 10° y 120° en pasos de 0.02° . Se practicó difracción de polvos y en algunos casos de muestras planas.

La identificación de las fases se realizó, por comparación de los difractogramas con las secuencias de los espaciados interplanares de cada una de las fases proporcionada por [28], disponible en la PC del equipo.

Aplicando un programa desarrollado en el grupo, basado en el método de Cohen [29], se calcularon los parámetros de red para fases de estructura cristalina cúbica y hexagonal compacta, comparándose los valores calculados con los datos disponibles en la literatura.

A partir de las ecuaciones que definen el espaciado interplanar de las estructuras cristalinas tetragonales y ortorrómbicas:

$$\begin{array}{ccc}
 \textit{Estructura Tetragonal} & & \textit{Estructura Ortorrómbica} \\
 \frac{l}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} & & \frac{l}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}
 \end{array}$$

se plantearon sistemas de ecuaciones lineales, cuyas soluciones permitieron hallar un dado conjunto de valores para cada parámetro de red buscado. Con el conjunto de valores obtenido se graficaron los parámetros de red así calculados en función del $\cos^2 \theta$; luego efectuando regresión lineal y extrapolando en $\cos^2 \theta = 0$, se obtuvo una estimación del valor de cada parámetro de red.

Las muestras tratadas térmicamente se prepararon en forma de polvos limándolas suavemente sin relevamiento de tensiones. En el caso de las aleaciones frágiles, (las de alto contenido de hierro), fue necesario emplear un mortero de ágata para disminuir el tamaño de las partículas desgranadas. También en algunos casos se analizaron muestras masivas, la preparación de las mismas se efectuó por medio de pulido mecánico con papel de carburo de silicio al agua hasta granulometría 600 y pasta de diamante hasta granulometría 0.25 μm .

El cálculo de los parámetros de red fue realizado al sólo efecto de identificar por comparación las posibles fases existentes. No se calcularon los errores correspondientes por no ser parte del objetivo del presente trabajo.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. $Zr_{52}Nb_{10}Fe_{38}$

1. a. Material de fundición:

1. a. 1. Por DRX se verificó la presencia de:

- Una fase cúbica del tipo Ti_2Ni con parámetro de red $a = 1.217$ nm, estudiada por Nevitt y col. [27] y que llamaremos en adelante “Y”. Dicha verificación fue realizada por comparación de las secuencias de las distancias interplanares de dicha fase.
- La fase Zr_3Fe de estructura ortorrómbica y parámetros de red, $a = 0.334$ nm, $b = 1.054$ nm y $c = 0.893$ nm.

1. a. 2. Los resultados de microanálisis permitieron detectar la presencia de tres fases con las siguientes composiciones promedio en % at.:

I	II	III
Zr: 22.0	Zr: 41.0	Zr: 61.2
Nb: 4.4	Nb: 12.2	Nb: 7.6
Fe: 73.6	Fe: 46.8	Fe: 31.2

1. a. 3. La figura 8 es una imagen digitalizada de microscopía electrónica de barrido tomada a 800 X. La figura 9 es un detalle de la anterior a 3200 X. Se observan claramente tres regiones:

La región I, lisa, con mucho contenido de hierro y dispuesta en arreglos orientados por sectores casi paralelos.

La región II, que denominamos matriz, con menor contenido de Fe que la anterior.

Y la región III más clara y rugosa, dispersa en la matriz con aún menor contenido de hierro.

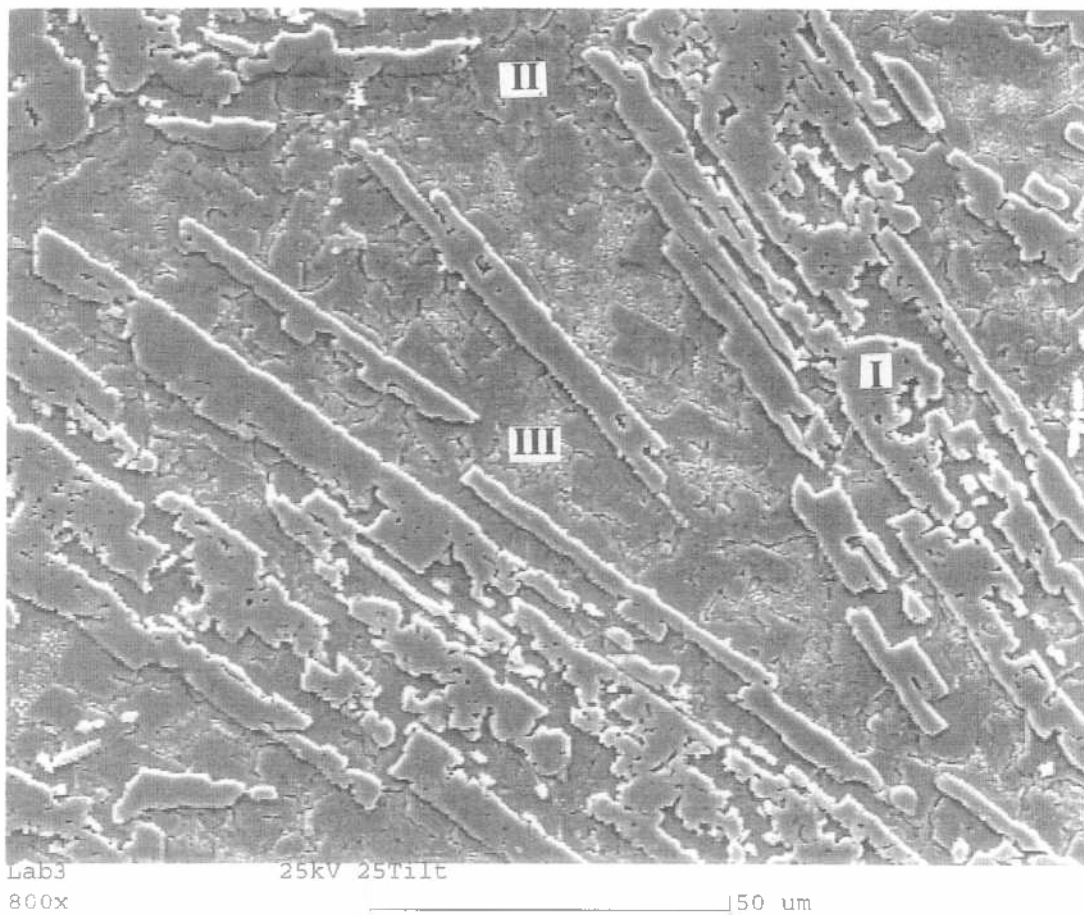


Figura 8: Microscopía electrónica de barrido (800 X), $Zr_{52}Nb_{10}Fe_{38}$, fundición

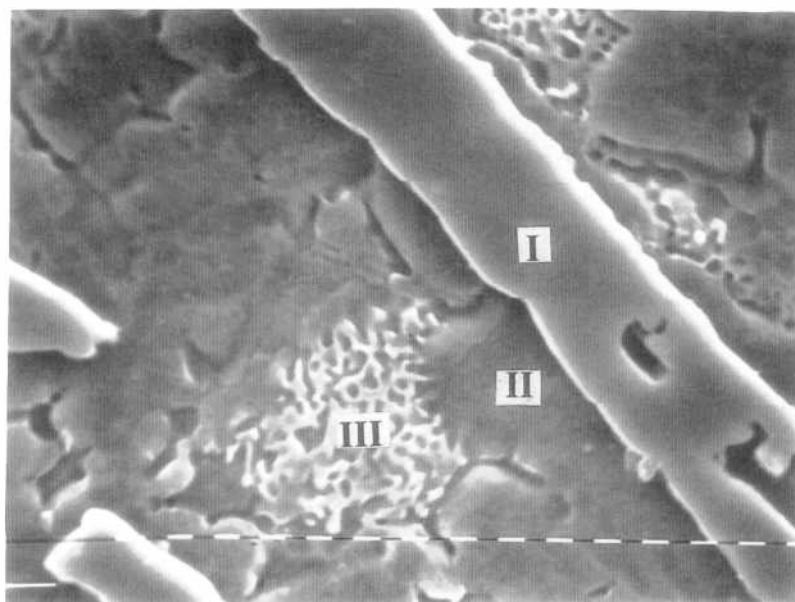


Figura 9: Microscopía electrónica de barrido (3200 X), $Zr_{52}Nb_{10}Fe_{38}$, fundición

En la figura 10 se muestra el espectro EDAX correspondiente a la región I.

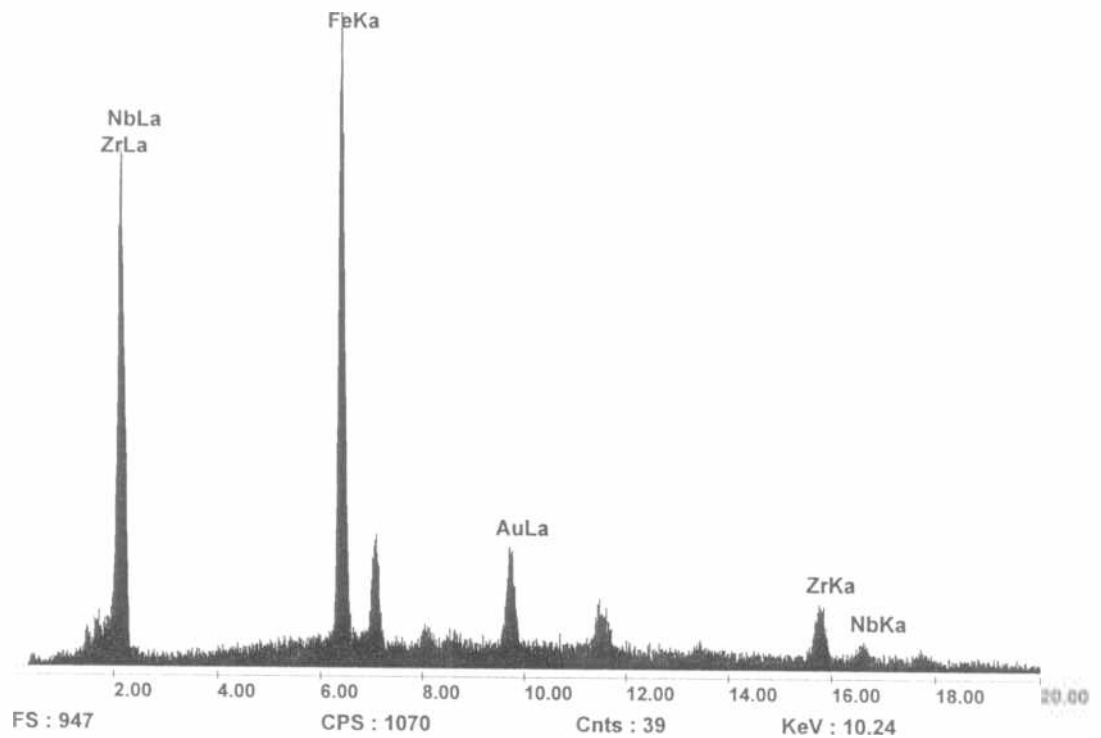


Figura 10: Espectro EDAX, $Zr_{52}Nb_{10}Fe_{38}$, fundición, región I

1. b. Material tratado térmicamente a 800 °C (21 días).

1. b. 1. Por DRX se verificó la presencia de:

- La fase cúbica “Y” con parámetro de red $a = 1.214$ nm.
- La fase Zr_3Fe , ortorrómbica, con parámetros de red $a = 0.333$ nm, $b = 1.120$ nm y $c = 0.876$ nm.
- Dos líneas sin identificar.

1. b. 2. Los resultados de microsonda electrónica informaron la presencia de dos fases con las siguientes composiciones promedio (% at.):

I	II
Zr: 36.9	Zr: 60.3
Nb: 11.8	Nb: 6.4
Fe: 51.3	Fe: 33.3

1. b. 3. Las figuras 11 y 12 muestran respectivamente una imagen digitalizada de microscopía electrónica de barrido (MEB) a 200 X y una foto de microscopía a 400 X, Se observan dos fases: la región I (relieve) con mayor contenido de hierro que la región II (matriz).

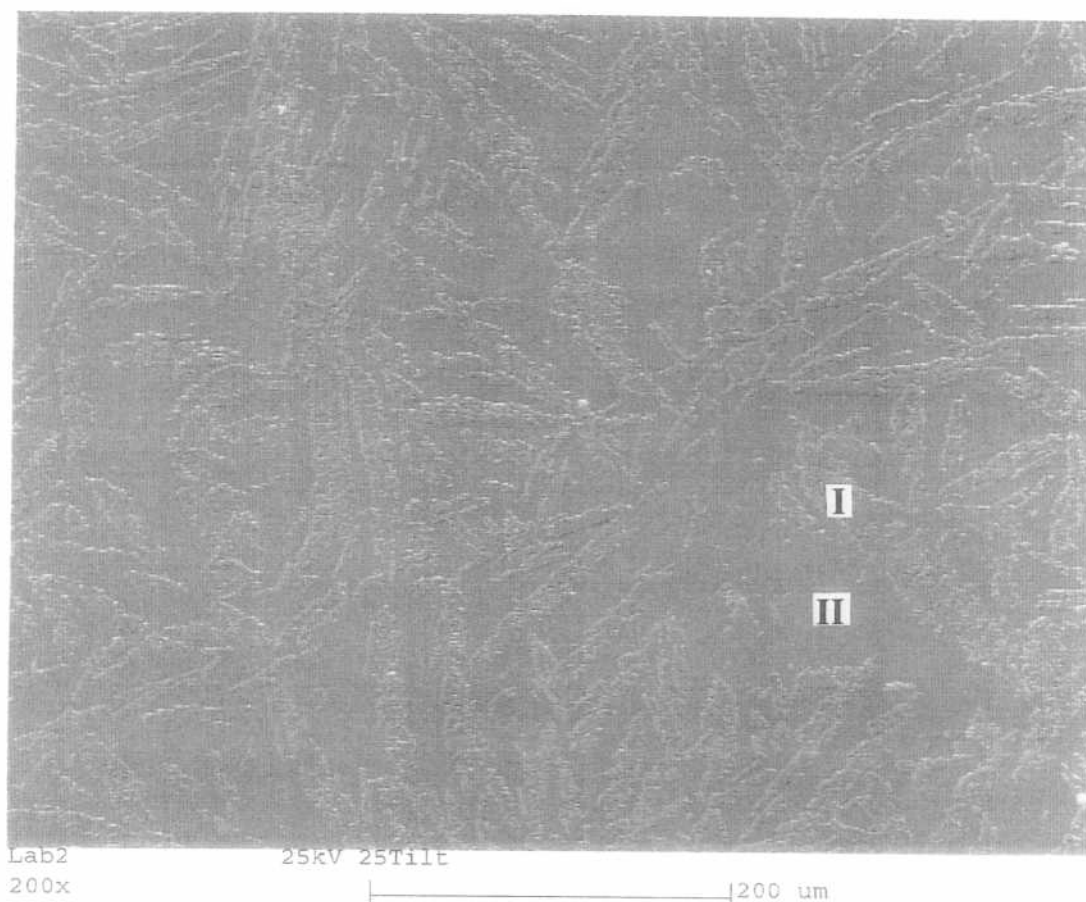


Figura 11: Microscopía Electrónica de Barrido(200 X),
 $Zr_{52}Nb_{10}Fe_{38}$, TT 800 °C (21 días).

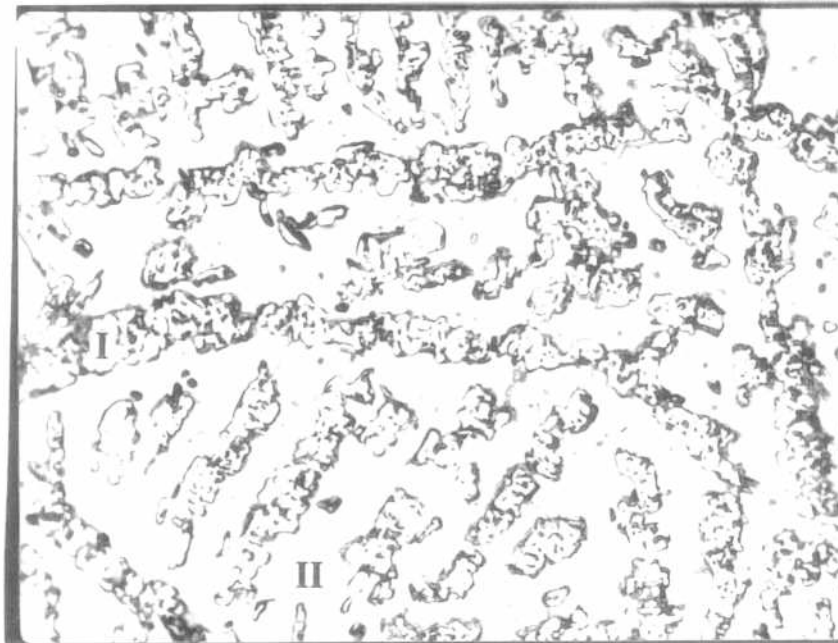


Figura 12: Microscopía Óptica (400 X), $Zr_{52}Nb_{10}Fe_{38}$, TT 800 °C (21 días).

Las figuras 13 y 14 representan los espectros EDAX de las regiones I y II respectivamente.

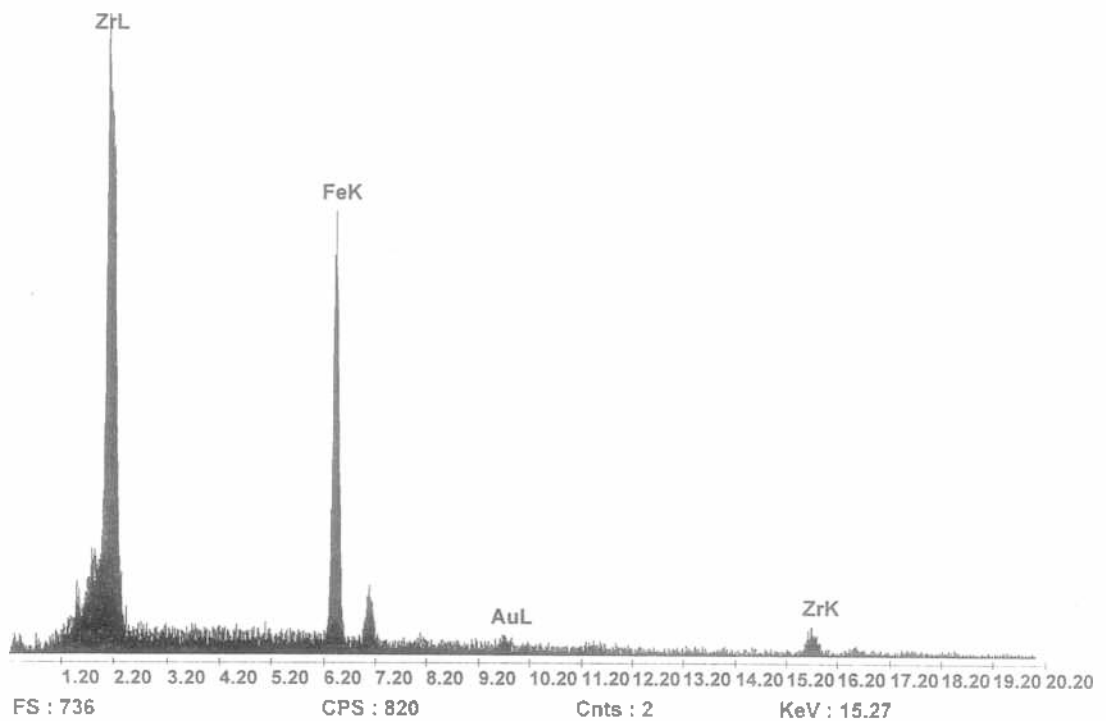


Figura 13: Espectro EDAX, región I, $Zr_{52}Nb_{10}Fe_{38}$, TT 800 °C (21 días).

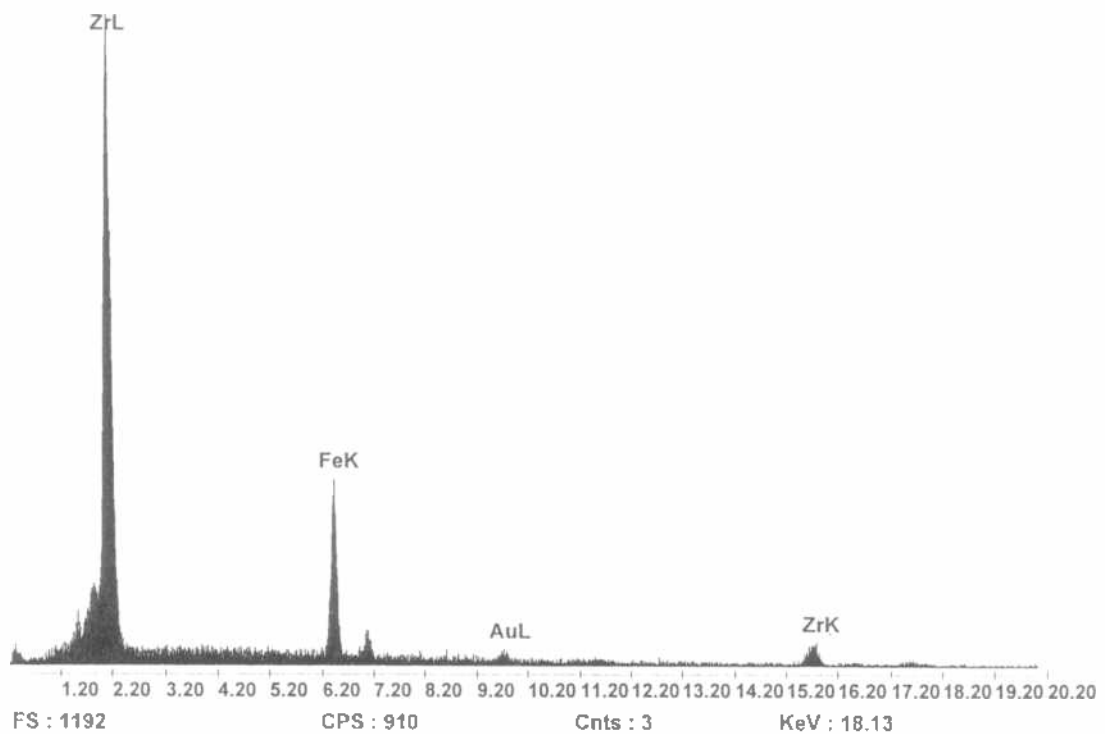


Figura 14: Espectro EDAX, región II, $Zr_{52}Nb_{10}Fe_{38}$, TT 800 °C (21 días).

1. c. Material tratado térmicamente a 800 °C (50 días).

1. c. 1. Por DRX se verificó la presencia de una fase cúbica “Y” con parámetro de red $a = 1.255$ nm.

Hay líneas del diagrama que no pudieron ser identificadas.

La figura 15 es una copia del espectro de difracción de rayos X obtenido.

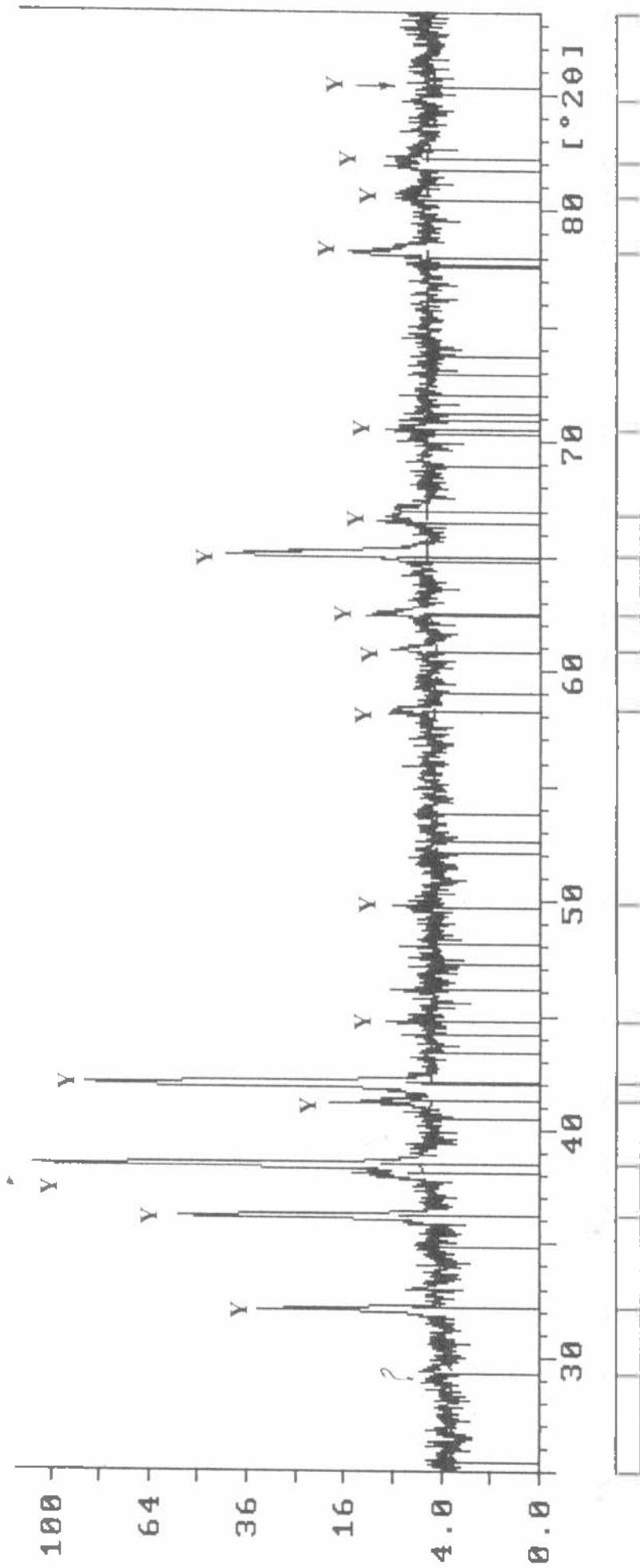


Figura 15: Diagrama de difraccion de rayos X, $Zr_{152}Nb_{10}Fe_{38}$, TT 800 °C (50 dias)

1. c. 2. Los resultados del microanálisis informaron la presencia de dos fases con las siguientes composiciones promedio (% at.):

I	II
Zr: 35.0	Zr: 59.8
Nb: 11.8	Nb: 7.1
Fe: 53.2	Fe: 33.1

1. c. 3. La figura 16 es una imagen digitalizada de MEB tomada a 6400 X. La morfología de la muestra es similar a la observada en la tratada térmicamente durante 21 días: Arreglos orientados (región I) con y matriz (región II) con menor contenido de hierro.

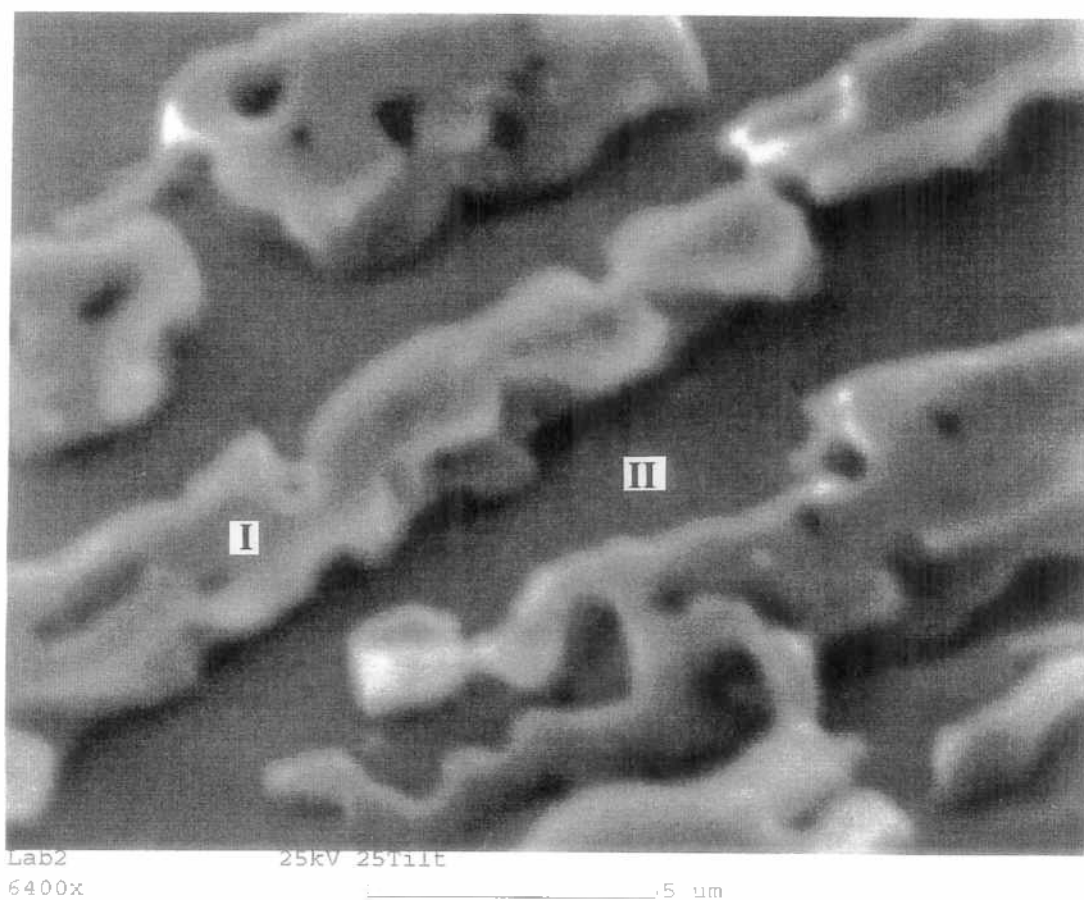


Figura 16: Microscopía Electrónica de Barrido (6400 X),
 $Zr_{52}Nb_{10}Fe_{38}$, TT 800 °C (50 días).

Los resultados de EDAX son similares a los obtenidos con el material tratado a 800 °C (21 días).

1. d. Material tratado térmicamente a 900 °C (21 días).

1. d. 1. Por DRX se verificó la presencia de la fase cúbica “Y” con parámetro de red $a = 1.212 \text{ nm}$.

Algunas líneas del diagrama de difracción no pudieron ser identificadas.

1. d. 2. Los resultados de microanálisis son similares a los correspondientes a las muestras anteriores tratadas térmicamente (a 800 °C - 21 y 50 días).

Se detectaron dos fases con las siguientes composiciones promedio (en % at):

I	II
Zr: 36.0	Zr: 59.5
Nb: 14.1	Nb: 8.1
Fe: 49.9	Fe: 32.4

1. d. 3. La figura 17 es una imagen digitalizada de MEB tomada a 800 X. Se mantiene la morfología observada en las muestras anteriores.

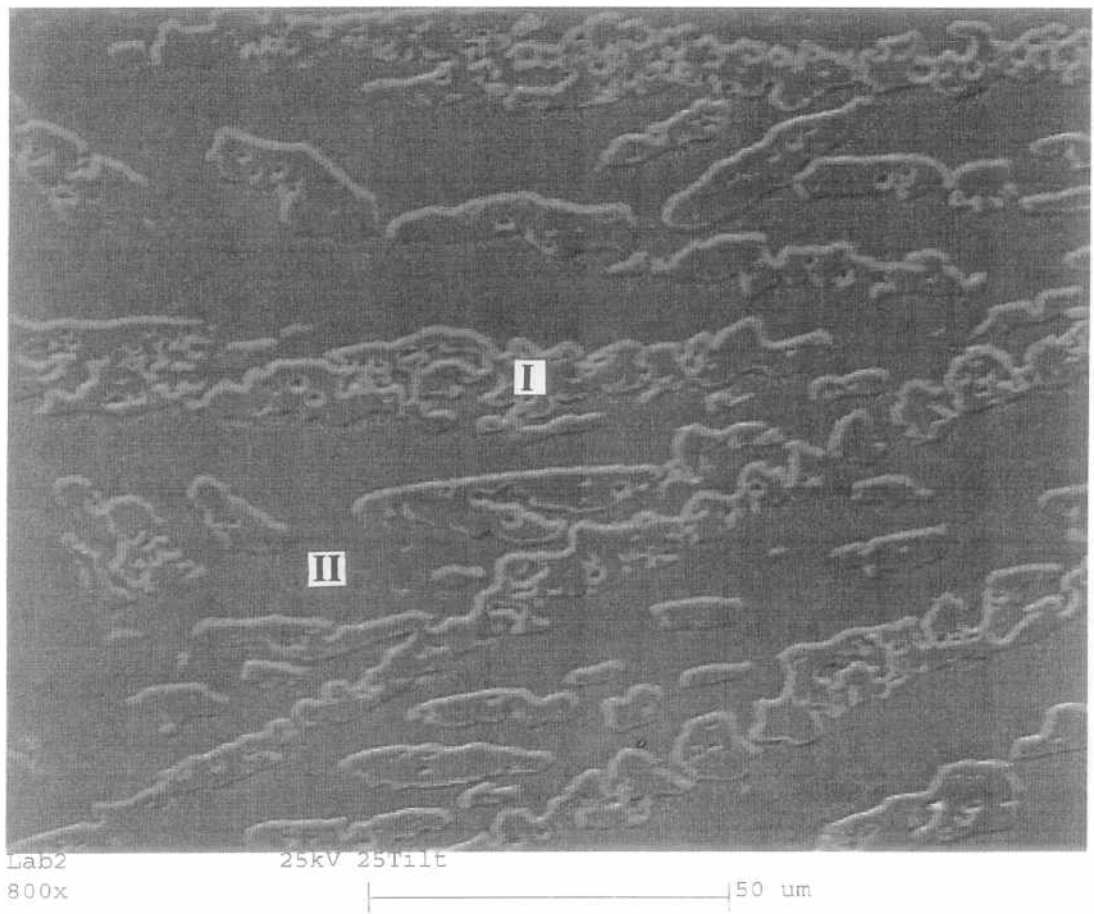


Figura 17: Microscopía Electrónica de Barrido (800 X),
Zr₅₂Nb₁₀Fe₃₈, TT 900 °C (21 días)

Tratamiento térmico	ME	DRX	SEM
Material de fundición	3 fases: Zr ₄₁ Nb ₁₂ Fe ₄₇ Zr ₆₁ Nb ₈ Fe ₃₁ Zr ₂₂ Nb ₅ Fe ₇₃	2 fases: Zr ₃ Fe (ortorrómbica) (Y) (cúbica).	3 fases
800 °C (21 días)	2 fases: Zr ₆₀ Nb ₇ Fe ₃₃ Zr ₃₇ Nb ₁₂ Fe ₅₁	2 fases: Zr ₃ Fe (ortorrómbica) (Y) (cúbica). *	2 fases
800 °C (50 días)	2 fases: Zr ₆₀ Nb ₇ Fe ₃₃ Zr ₃₅ Nb ₁₂ Fe ₅₃	1 fase: (Y) (cúbica). *	2 fases
900 °C (21 días)	2 fases: Zr ₆₀ Nb ₈ Fe ₃₂ Zr ₃₆ Nb ₁₄ Fe ₅₀	1 fase: (Y) (cúbica). *	2 fases

* Líneas sin identificar.

Tabla 3: Resumen de resultados, correspondientes a la aleación Zr₅₂Nb₁₀Fe₃₈.

Discusión:

Los resultados obtenidos en el estudio de esta aleación muestran que el sistema entre 800 °C y 900 °C presenta dos fases: Una denominada Y, de estructura cúbica tipo Ti_2Ni y composición media $Zr_{60}Nb_8Fe_{32}$; esta fase es similar a la estudiada por Nevitt y col. [27] con Zr, siendo el segundo aleante el Fe y el tercero el Nb. La otra fase de estructura desconocida y composición media aproximada $Zr_{36}Nb_{13}Fe_{51}$, que podrían corresponder a algunas de las líneas sin identificar de los diagramas de difracción de rayos X obtenidos.

El material de fundición, que es de no equilibrio, presenta cuatro fases: la fase Zr_3Fe identificada por rayos X, la fase "Y" identificada por DRX y por microanálisis, una nueva fase de composición cercana al 50 % at. de Fe y estructura cristalina no identificada, y por último una fase detectada únicamente con microsonda electrónica con contenido de Fe del orden del 73 % at., que podría corresponder a una fase de Laves del tipo $(Zr+Nb)_{1-x}Fe_{2+x}$. La fase Zr_3Fe que sólo fue identificada por DRX, se supone que es submicroscópica. La fase con contenido de Fe del orden del 73 % at., sólo fue detectada con microsonda, lo que nos lleva a pensar que la cantidad de dicha fase es pequeña.

2. $Zr_{62}Nb_{14}Fe_{24}$

2. a. Material de fundición

2. a. 1. Por DRX se verificó:

-La presencia de una fase cúbica “Y” con parámetro de red
 $a = 1.219 \text{ nm}$.

-La presencia de la fase Zr (β), cúbica centrada en el cuerpo (bcc), con
parámetro de red $a = 0.368 \text{ nm}$.

-Dos líneas del diagrama no pudieron ser identificadas.

2. a. 2. Los resultados obtenidos de microanálisis a partir de mediciones de
composición presentaron mucha dispersión.

2. a. 3. La figura 18 es una imagen digitalizada de MEB tomada a 1600 X. Se
observa una región I, clara y rugosa, con poco contenido de Fe. Una
región II con mayor contenido de Fe.

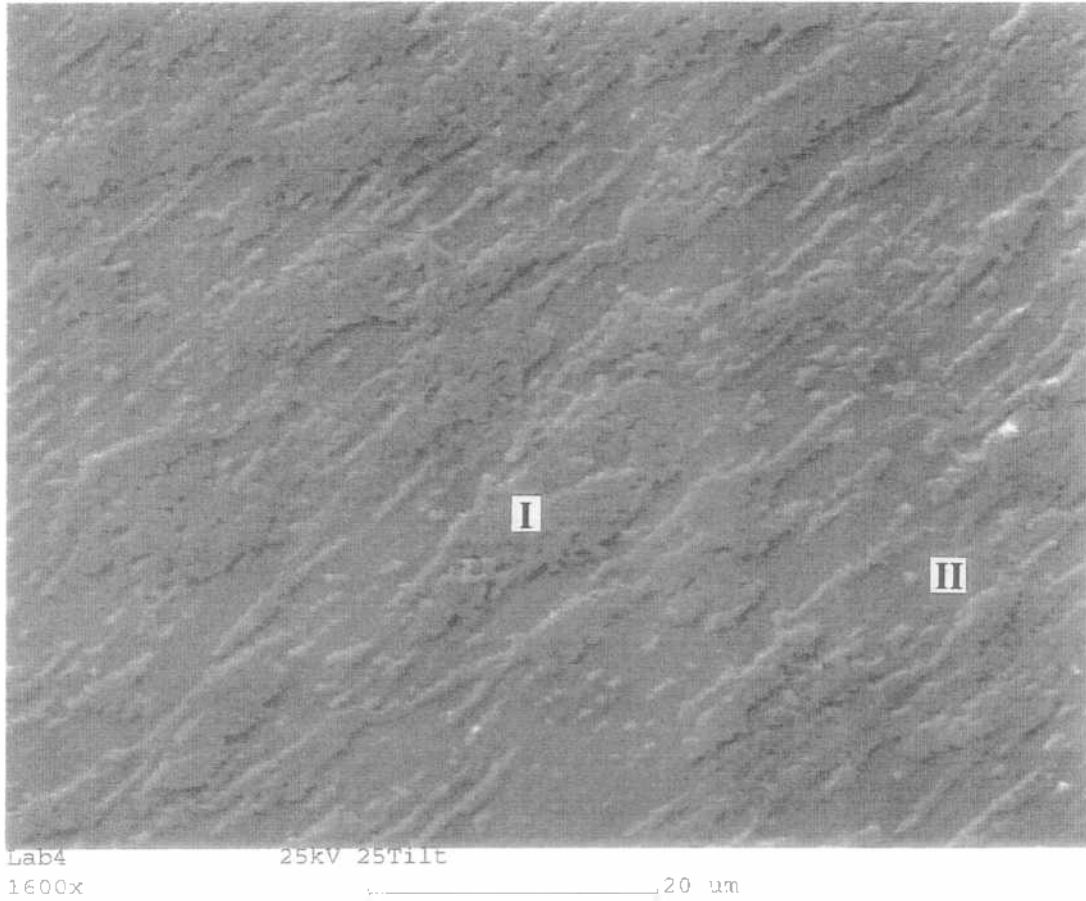


Figura 18: Microscopía Electrónica de Barrido (1600 X), Zr₆₂Nb₁₄Fe₂₄, fundición

En las figuras 19 y 20 se ilustran los espectros EDAX obtenidos.

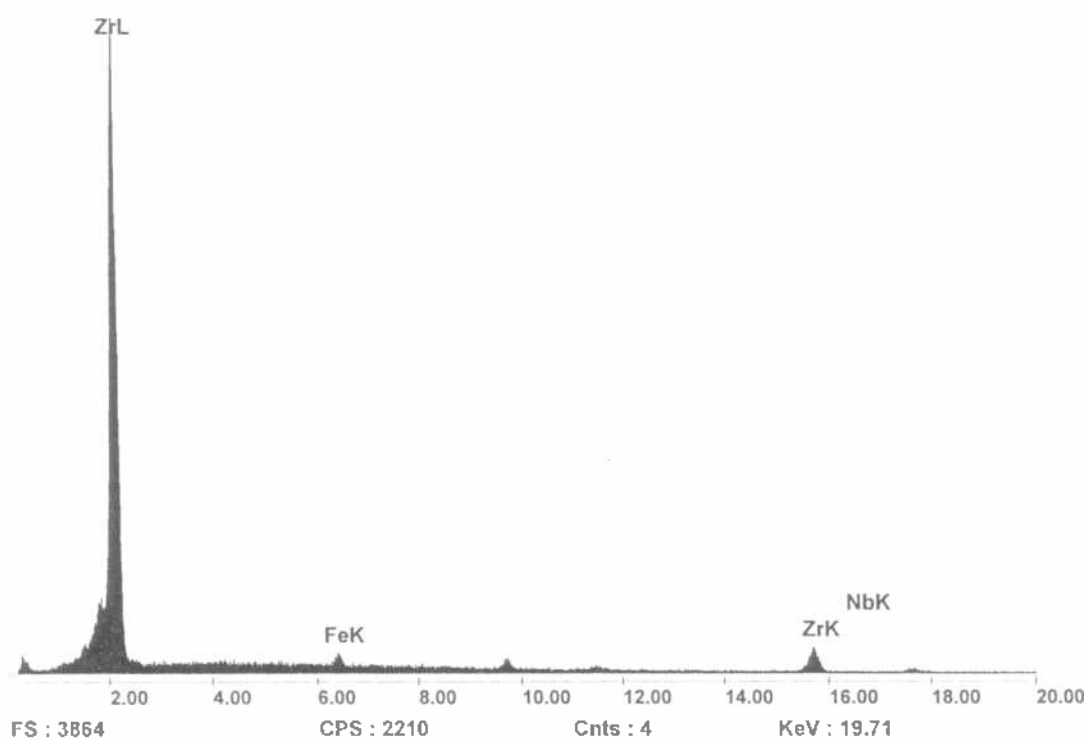


Figura 19: Espectro EDAX, región I, $Zr_{62}Nb_{14}Fe_{24}$, fundición.

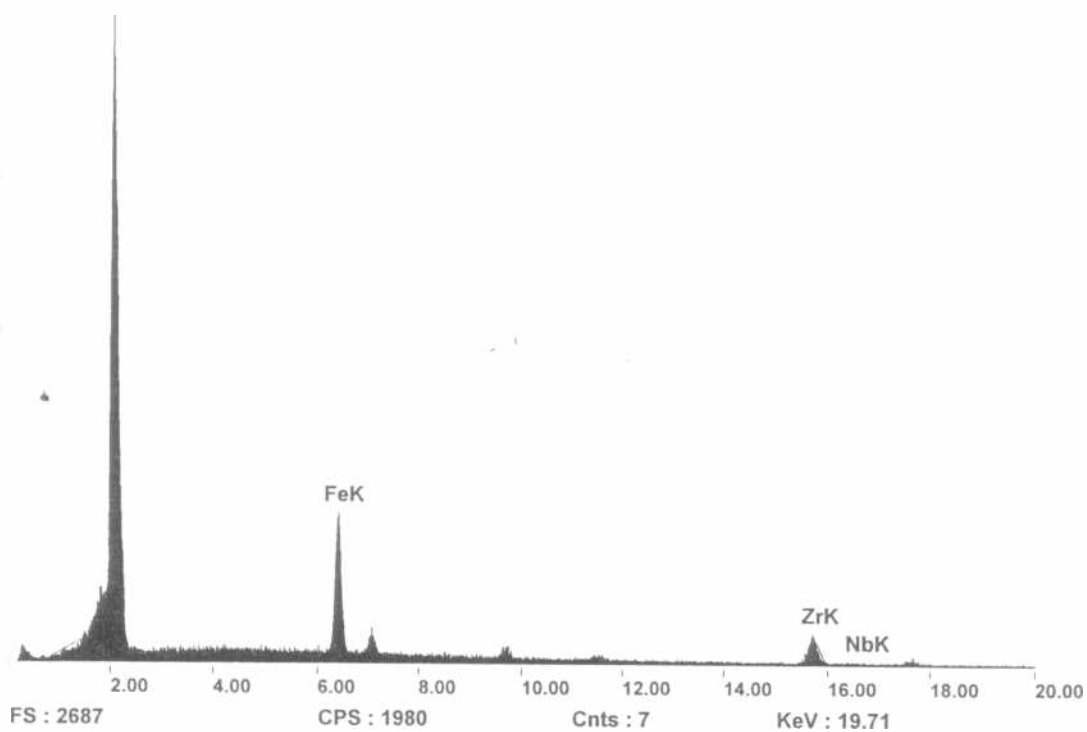


Figura 20: Espectro EDAX, región II, $Zr_{62}Nb_{14}Fe_{24}$, fundición.

2. b. Material tratado térmicamente a 800 °C (21 días):

1. b. 1. Por DRX se verificó la presencia de:

-La fase "Y", cúbica, con parámetro de red $a = 1.220$ nm.

-La fase Zr (β), bcc, con parámetro de red $a = 0.354$ nm.

-La fase Zr (α), hcp.

2. b . 2. Los resultados del microanálisis informaron la presencia de dos fases con las siguientes composiciones promedio (% at.):

I	II
Zr: 82.9	Zr: 57.0
Nb: 13.6	Nb: 10.9
Fe: 3.5	Fe: 32.1

Correspondiendo I a la fase Zr (β) y II a la fase "Y". No se identificaron regiones correspondientes a la fase Zr (α), que debería corresponder a Zr (β)^T. Denominamos Zr (β)^T a la fase de estructura hcp del Zr (α) que fué fase β a alta temperatura y no fué retenida a temperatura ambiente.

2. b. 3. La figura 21 es una imagen digitalizada MEB tomada a 1600 X, se observa que la muestra presenta una microestructura fina, destacándose los detalles de la misma sólo a mayores aumentos.

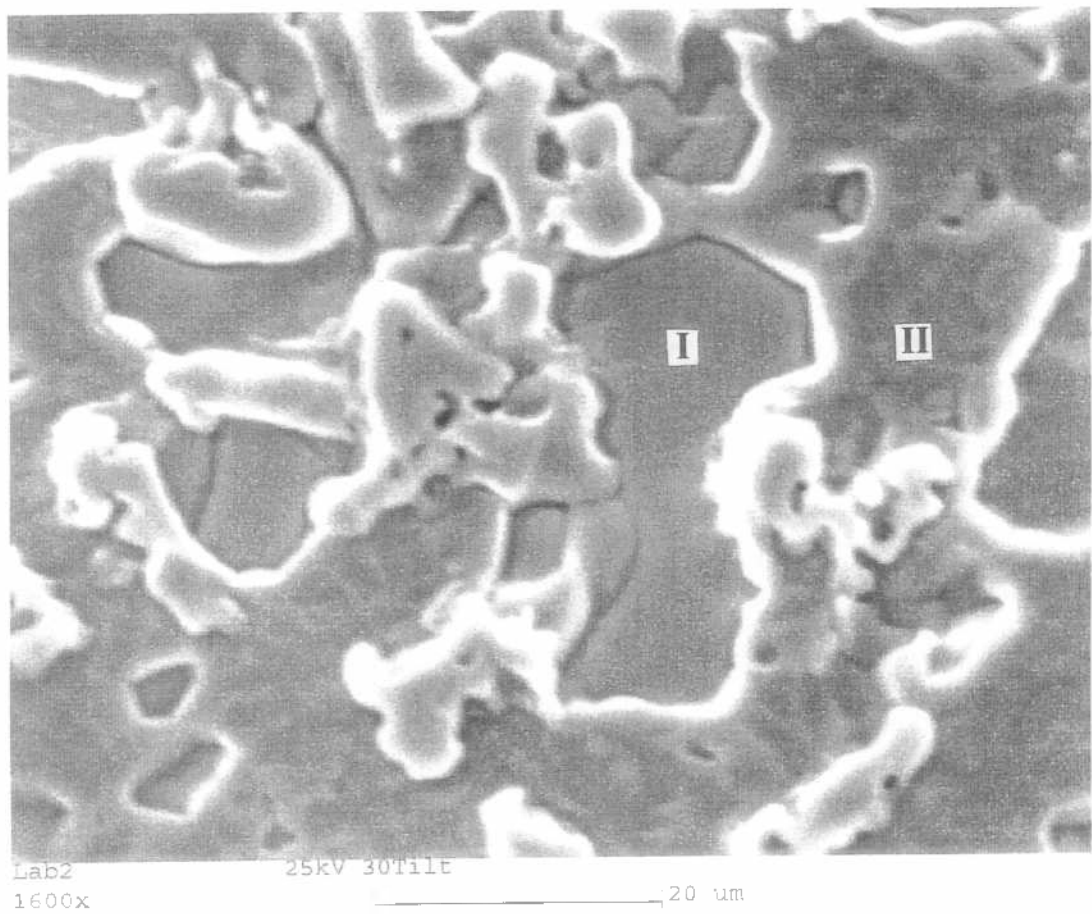


Figura 21: Microscopía Electrónica de Barrido (1600 X),
 $Zr_{62}Nb_{14}Fe_{24}$, TT 800 ° (21 días).

El EDAX informó de la presencia de dos regiones: La región I con bajo contenido de hierro, la región II con contenidos medios de hierro.

En la figura 22 se ilustra uno de los espectros EDAX obtenidos.

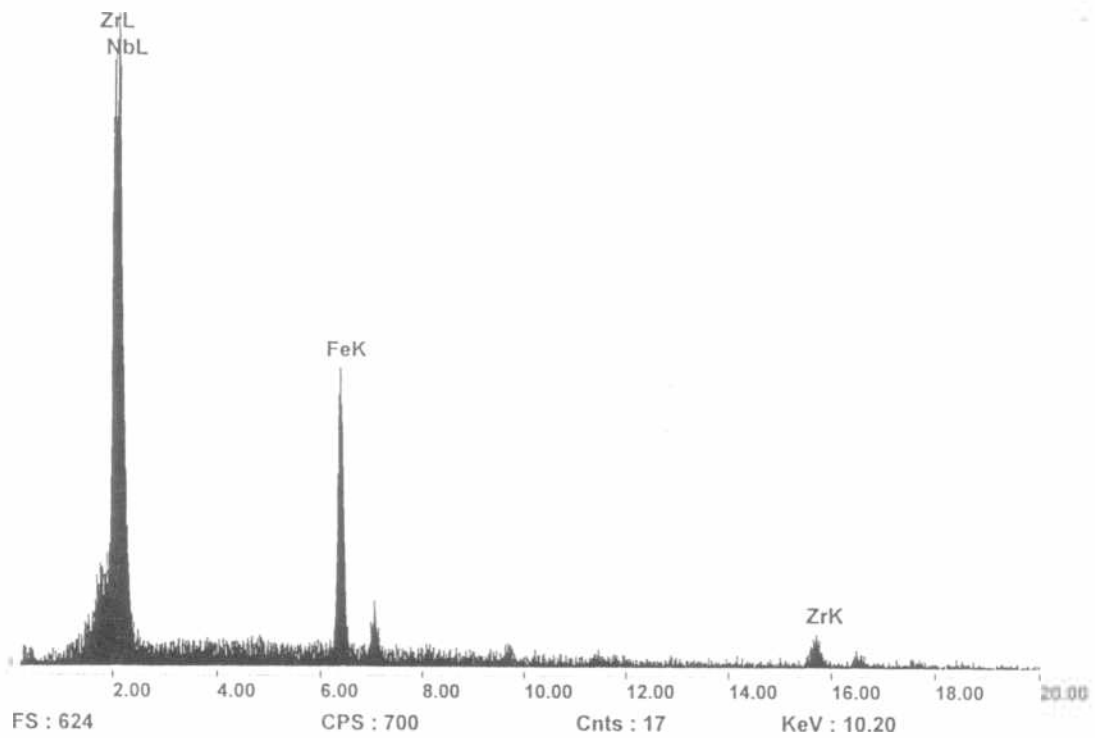


Figura 22: Espectro EDAX, región II, $Zr_{62}Nb_{14}Fe_{24}$, TT 800 °C (21 días).

2. c. Material tratado térmicamente a 800 °C (50 días):

2. c. 1. Por DRX se verificó la presencia de:

- La fase cúbica “Y”, cúbica, con parámetro de red $a = 1.217$ nm
- La fase Zr (β), bcc, con parámetro de red $a = 0.359$ nm.
- La fase Zr (α), hcp, con parámetros de red $a = 0.326$ nm,
 $c = 0.518$ nm y $c/a = 1.589$ nm.
- Hay líneas sin identificar

La figura 23 es una copia del diagrama de difracción de rayos X obtenido.

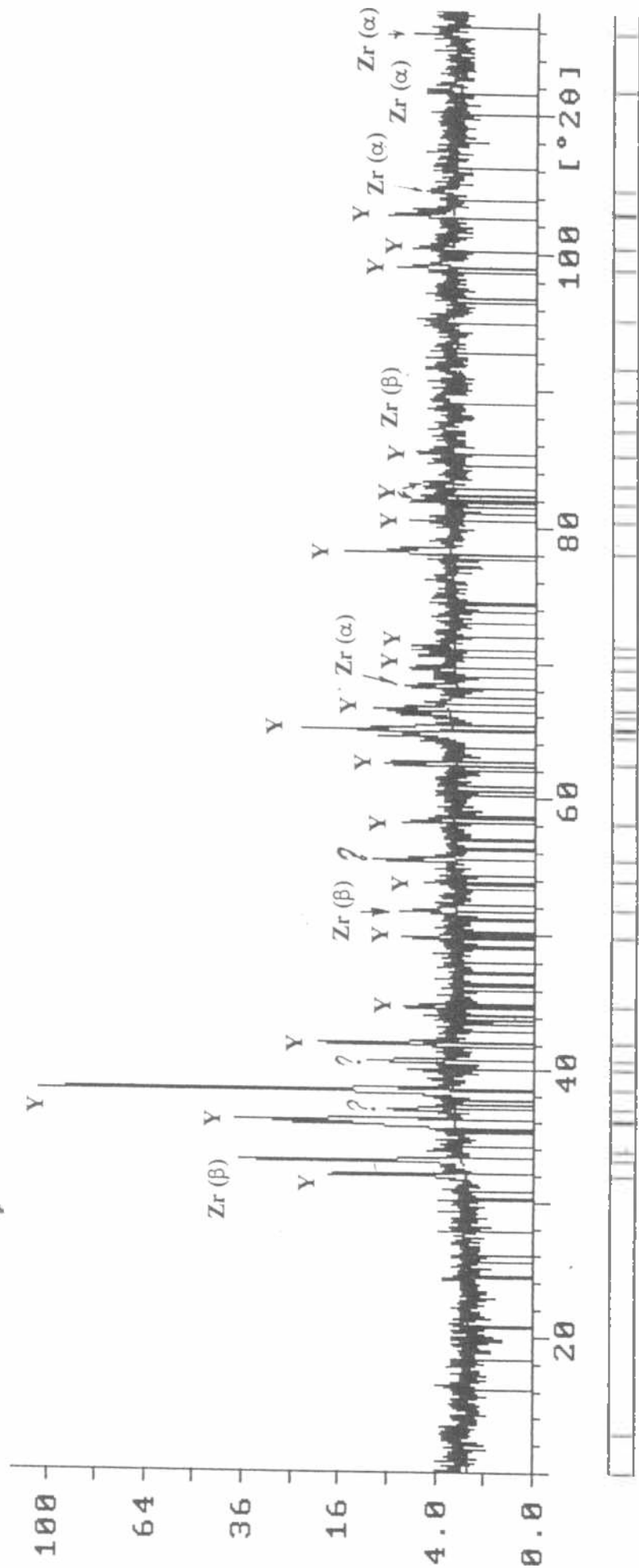


Figura 23: Diagrama de difraccion de rayos X, $Zr_{62}Nb_{14}Fe_{24}$, TT 800 °C (50 dias)

2. c. 2. Los resultados del microanálisis informaron la presencia de dos fases con las siguientes composiciones promedio (% at.):

I	II
Zr: 82.7	Zr: 56.1
Nb: 14.4	Nb: 12.2
Fe: 2.9	Fe: 31.7

2. c. 3. La figura 24 es una imagen digitalizada de microscopía electrónica de barrido tomada a 1600 X, en ella se observa:

- La región I oscura y lisa con poco contenido de hierro.
- La región II clara con mayor contenido de hierro.

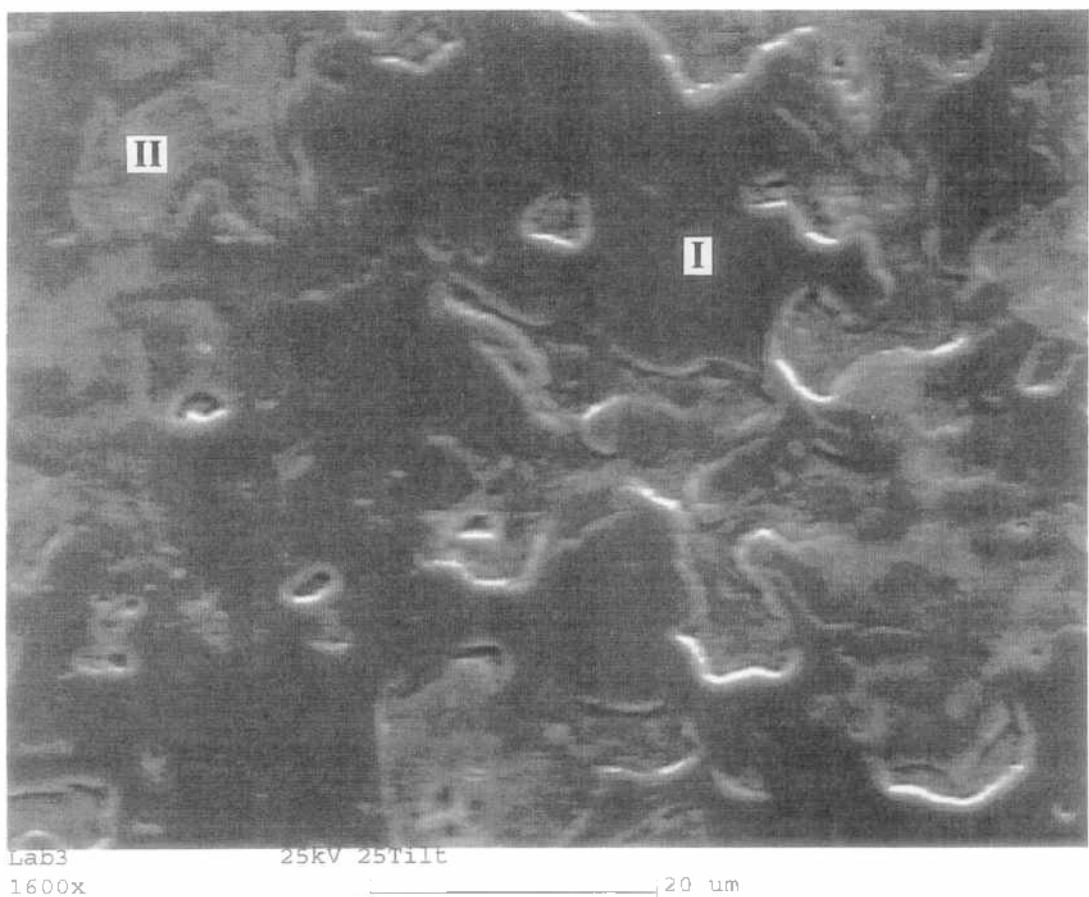


Figura 24: Microscopía Electrónica de Barrido (1600 X), $Zr_{62}Nb_{14}Fe_{24}$,
TT 800 °C (50 días).

2. d. Material tratado térmicamente a 900 °C (21 días):

2. d. 1. Por DRX se verificó la presencia de:

-La fase "Y", de estructura cúbica, con parámetro de red
 $a = 1.216 \text{ nm}$.

-La fase Zr(β), bcc, con parámetro de red $a = 0.354 \text{ nm}$,

2. d. 2. Los resultados del microanálisis informaron la presencia de dos fases con las siguientes composiciones promedio (% at.):

I	II
Zr: 83.6	Zr: 54.5
Nb: 12.9	Nb: 12.8
Fe: 3.5	Fe: 32.7

2. d. 3. La figura 25 es una foto de MEB tomada a 800 X.. Se aprecian claramente dos regiones: La región I con poco contenido de hierro y la región II con mayor contenido de hierro.

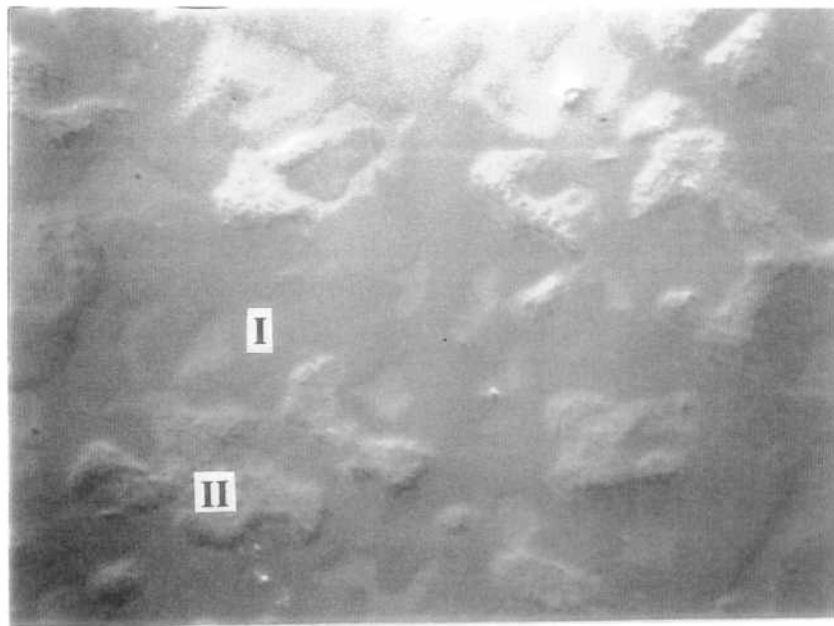


Figura 25: Microscopía Electrónica de Barrido (800 X),
 $Zr_{62}Nb_{14}Fe_{24}$, TT 900 °C (21 días).

La figura 26 ilustra el espectro correspondiente a la región II.

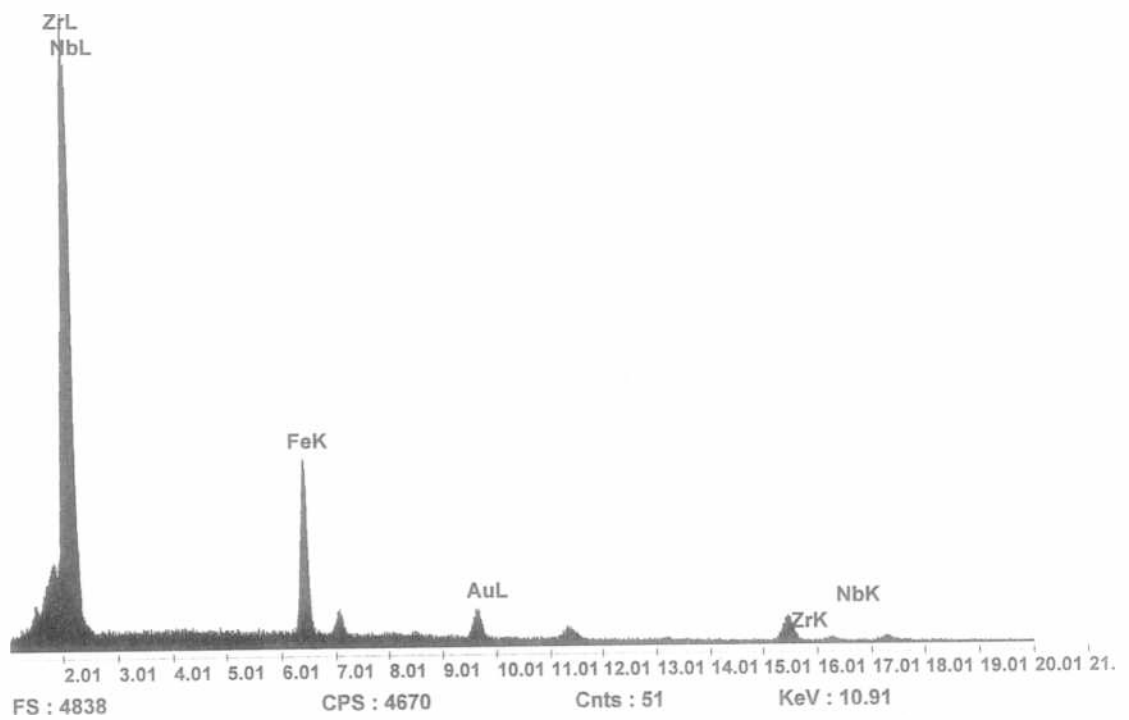


Figura 26: Espectro EDAX, región II, $Zr_{62}Nb_{14}Fe_{24}$, TT 900 °C (21 días).

Tratamiento Térmico	ME	DRX	SEM
Material de fundición	Resultados con mucha dispersión	2 fases: Zr(β) (cúbica) (Y) (cúbica). *	2 fases
800 °C (21 días)	2 fases: Zr ₈₃ Nb ₁₄ Fe ₃ Zr ₅₇ Nb ₁₁ Fe ₃₂	3 fases: Zr(α) (hcp) Zr(β) (cúbica) (Y) (cúbica).	2 fases
800 °C (50 días)	2 fases: Zr ₈₃ Nb ₁₄ Fe ₃ Zr _{56.1} Nb _{12.2} Fe _{31.7}	3 fases: Zr(α) (hcp) Zr(β) (cúbica) (Y) (cúbica). *	2 fases
900 °C (21 días)	2 fases: Zr ₈₄ Nb ₁₃ Fe ₃ Zr ₅₄ Nb ₁₃ Fe ₃₃	2 fases: Zr(β) (cúbica) (Y) (cúbica).	2 fases

* Líneas sin identificar

Tabla 4: Resumen de resultados, correspondientes a la aleación, Zr₆₂Nb₁₄Fe₂₄.

Discusión:

De los resultados obtenidos en el estudio de esta aleación podemos inferir que en esta región del diagrama se hallan presentes dos fases: La denominada Y, de estructura cúbica tipo Ti₂Ni y composición media Zr₅₄Nb₁₃Fe₃₃, y Zr(β) de composición aproximada Zr₈₄Nb₁₃Fe₃ y estructura bcc.

En las muestras tratadas térmicamente a 800 °C se identificó por DRX la fase hcp Zr (α) que a alta temperatura fué fase β y transformó a fase α al enfriar, (Zr(β))^T.

En todas las muestras además se retuvo a temperatura ambiente la fase Zr(β).

3. $Zr_{65}Nb_{10}Fe_{25}$

3. a. Material de fundición:

3. a. 1. Por DRX se verificó:

-La presencia de la fase "Y", cúbica, con parámetro de red

$a = 1.221 \text{ nm}$.

-La presencia de la fase Zr (β), bcc, con parámetro de red

$a = 0.352 \text{ nm}$.

3. a. 2. Los resultados de microanálisis indicaron la presencia de dos fases cuyas composiciones promediadas (% at.) son:

I	II
Zr: 77.2	Zr: 63.2
Nb: 13.7	Nb: 7.7
Fe: 9.1	Fe: 29.1

3. a. 3. La figura 27 es una imagen digitalizada de microscopía electrónica de barrido tomada a 1600 X.

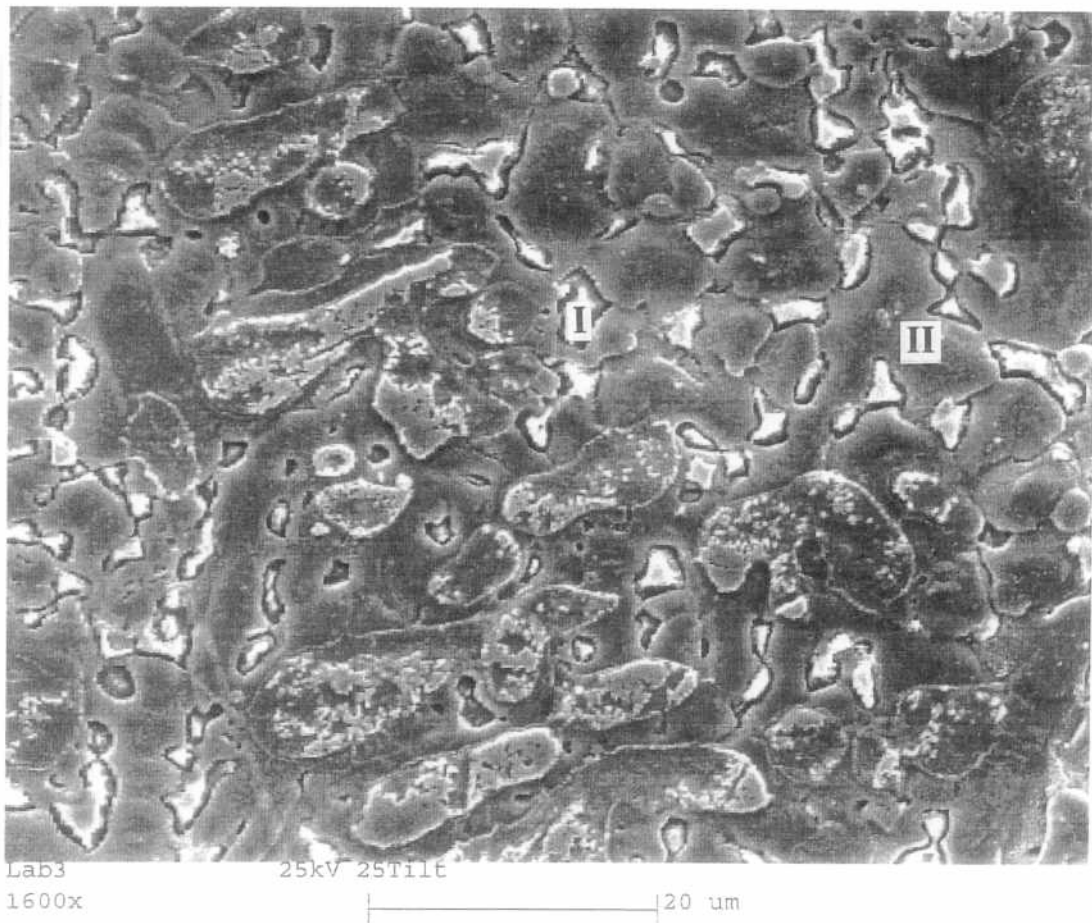


Figura 27: Microscopía Electrónica de Barrido (1600 X), Zr₆₅Nb₁₀Fe₂₅, fundición.

El estudio EDAX dió como resultado una región I (granos lisos y rugosos con la misma composición), de bajo contenido de hierro y una región II (matriz) con alto contenido de hierro.

3. b. Material tratado térmicamente a 800 °C (21 días):

3. b. 1. Por DRX se verificó:

-La presencia de la fase “Y”, cúbica, Ti_2Ni con parámetro de red

$a = 1.216 \text{ nm}$.

-La presencia de la fase $Zr(\beta)$, bcc, con parámetro de red

$a = 0.355 \text{ nm}$.

-Hay líneas sin identificar.

La figura 28 es una copia del diagrama de difracción de rayos X obtenido.

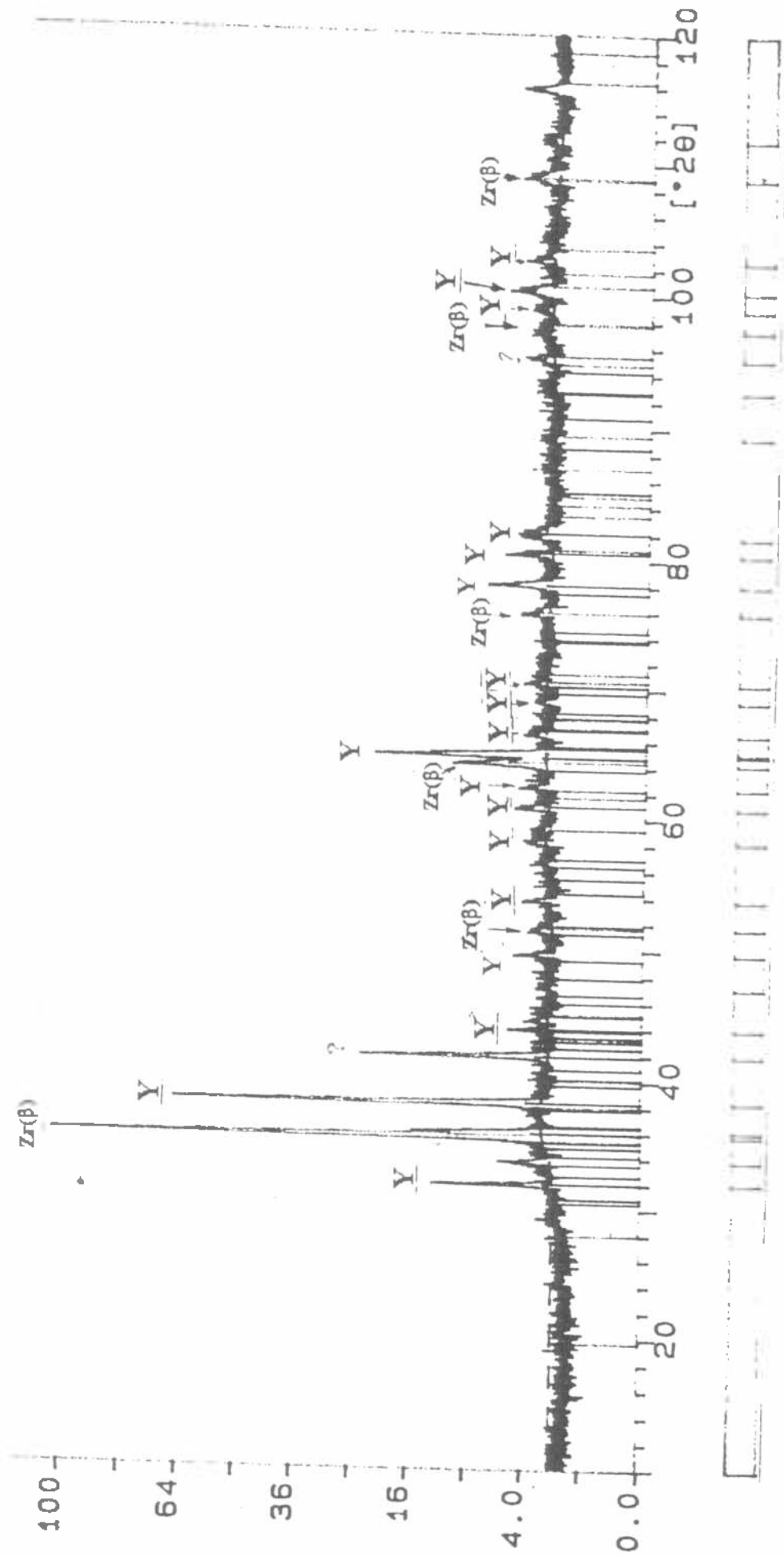


Figura 28: Diagrama de difracción de rayos X, $Zr_{165}Nb_{10}Fe_{25}$, TT 800 °C (21 días)

3. b. 2. Los resultados de microanálisis indicaron la presencia de dos fases cuyas composiciones promediadas (% at.) son:

I	II
Zr: 85.6	Zr: 57.3
Nb: 10.8	Nb: 9.8
Fe: 3.6	Fe: 32.9

3. b. 3. La figura 29 es una imagen digitalizada de MEB tomada 1600 X, se observan dos fases: Una región I con poco contenido de hierro y una región II con mayor contenido de hierro.

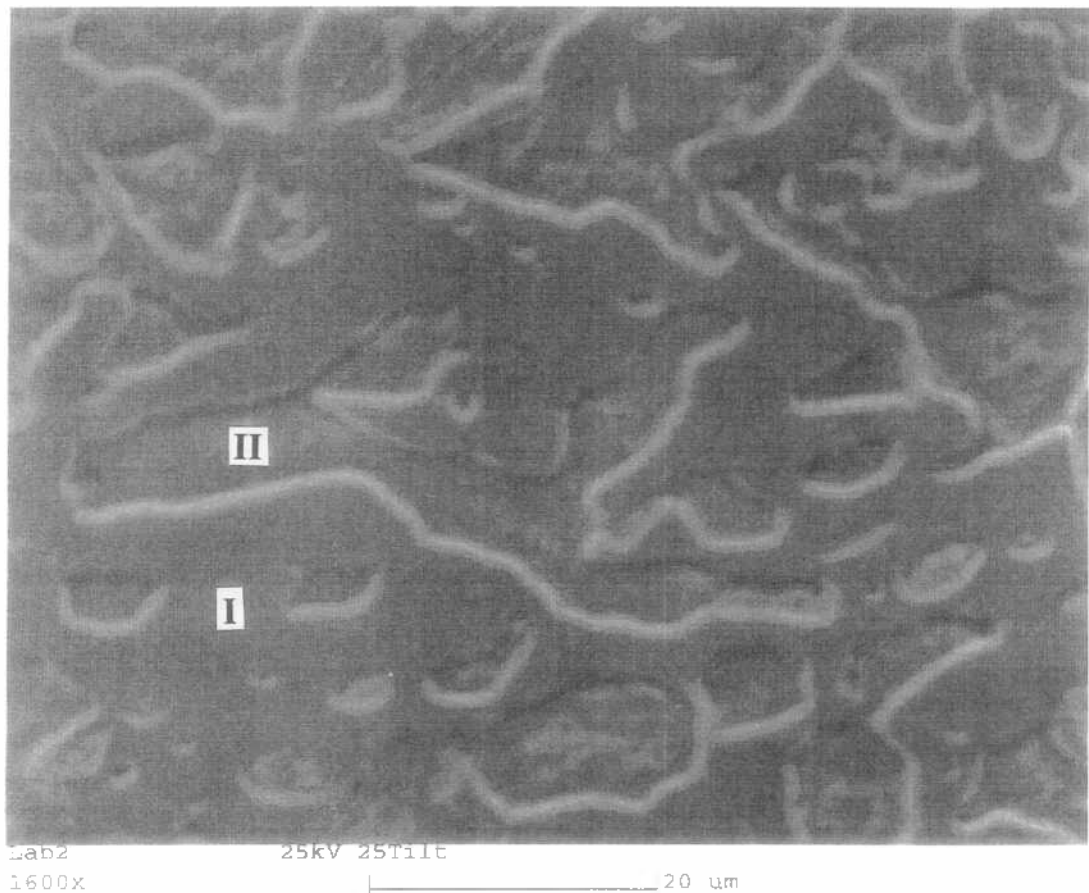


Figura 29: Microscopia Electrónica de Barrido (1600 X),
 $Zr_{65}Nb_{10}Fe_{25}$, TT 800 °C (21 días).

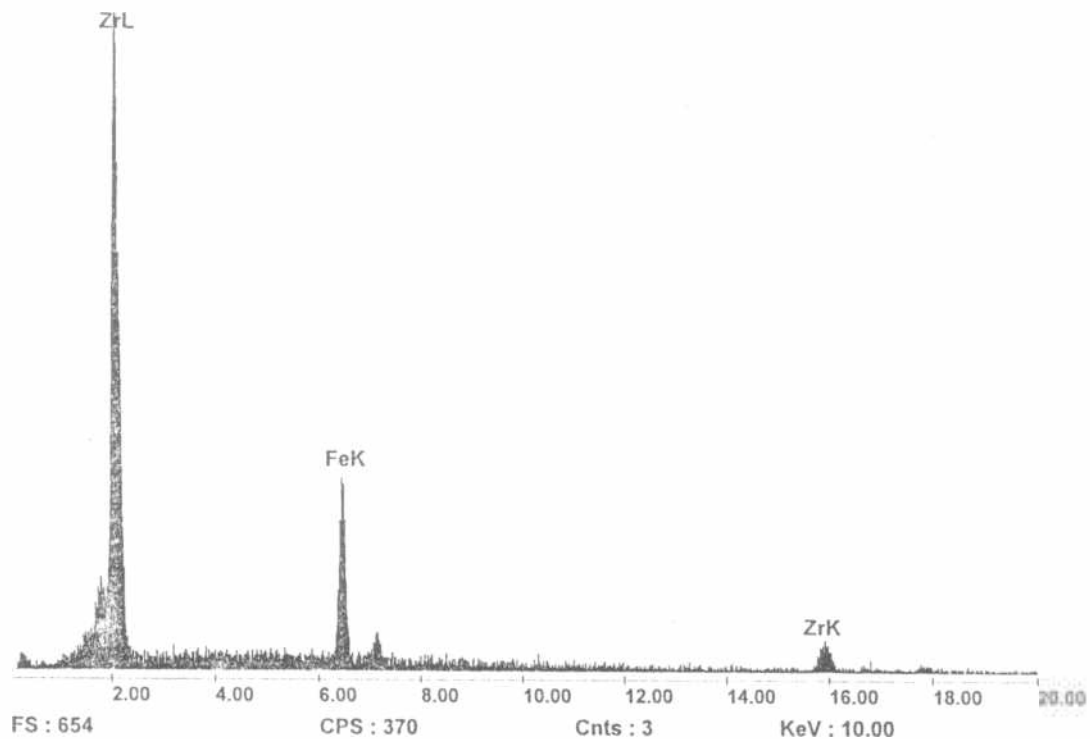


Figura 30: Espectro EDAX, región II, $Zr_{65}Nb_{10}Fe_{25}$, TT 800 °C (21 días).

3. c. Material tratado térmicamente a 800 °C (50 días):

3. c. 1. Por DRX se verificó:

- La presencia de la fase “Y” de estructura cúbica, con parámetro de red $a = 1.224$ nm.
- La presencia de la fase $Zr(\beta)$, bcc, con parámetro de red $a = 0.343$ nm.
- Hay líneas sin identificar, que corresponden a líneas que tampoco fueron identificadas por Korotkova y col., [25] y [26].

La figura 31 es una copia del diagrama de difracción de rayos X obtenido.

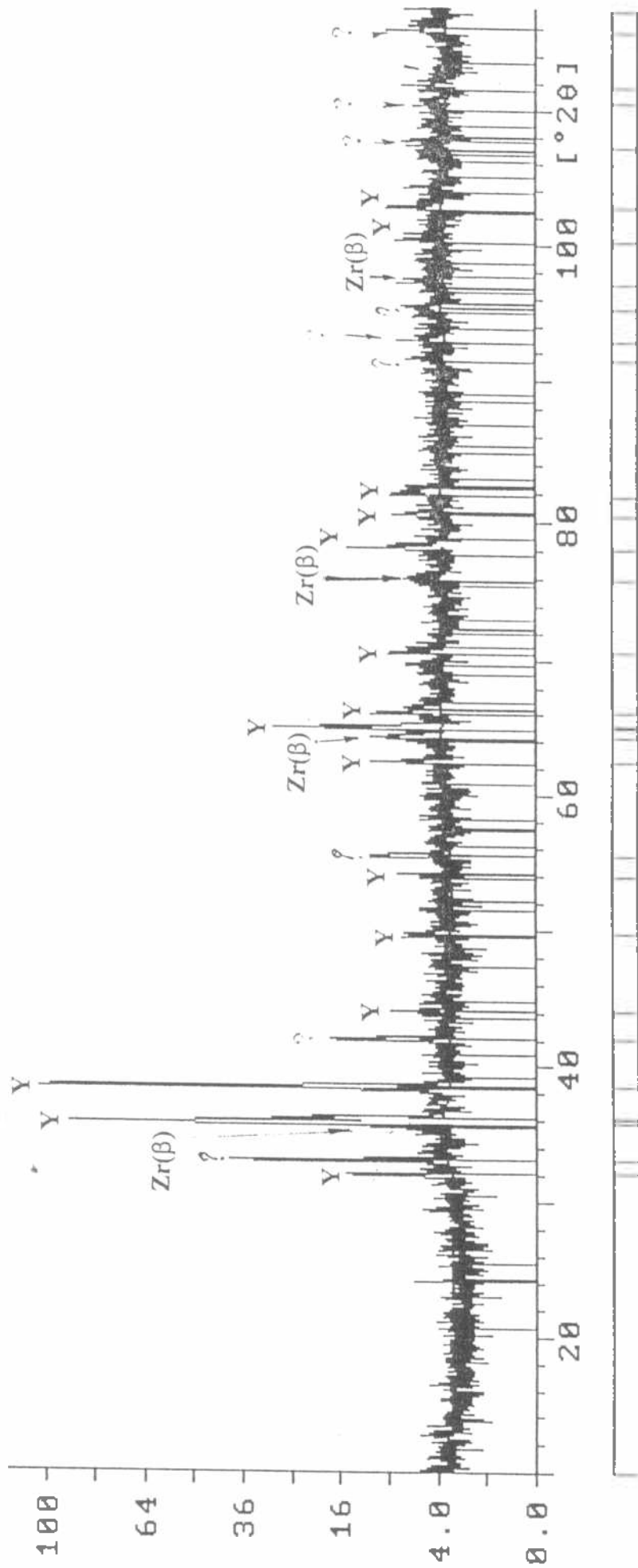


Figura 31: Diagrama de difraccion de rayos X, $Zr_{65}Nb_{10}Fe_{25}$, TT 800 °C (50 días)

3. c. 2. Los resultados de microanálisis indicaron la presencia de dos fases cuyas composiciones promediadas (% at.) son:

I	II
Zr: 86.0	Zr: 58.7
Nb: 11.0	Nb: 10.4
Fe: 3.0	Fe: 30.9

3. c. 3. La figura 32 es una imagen digitalizada de MEB tomada a 800 X. El aspecto es similar al observado en la muestra tratada a 800 °C - 21 días.

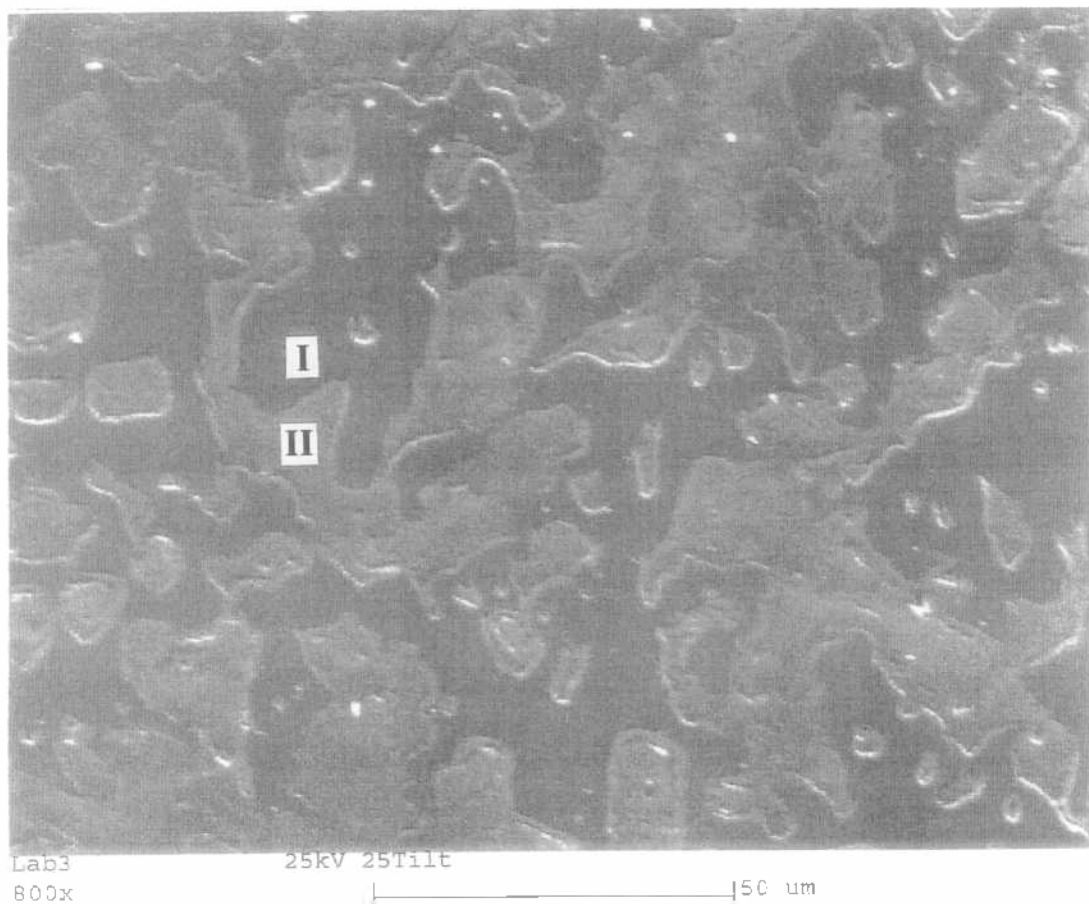


Figura 32: Microscopía Electrónica de Barrido 800 X, $Zr_{65}Nb_{10}Fe_{25}$, TT 800 °C (50 días).

3. d. Material tratado térmicamente a 900 °C (21 días):

3. d. 1. Por DRX se verificó:

-La presencia de la fase “Y”, de estructura cúbica, con parámetro de red $a = 1.218$ nm.

-La presencia de la fase Zr(β), bcc, con parámetro de red $a = 0.354$ nm.

3. d. 2. Los resultados de microanálisis indicaron la presencia de dos fases cuyas composiciones promediadas (% at.) son:

I	II
Zr: 83.7	Zr: 59.3
Nb: 11.2	Nb: 9.4
Fe: 5.1	Fe: 31.3

3. c. 3. Se tomó una foto de microscopía electrónica de barrido a 800 X, la misma se muestra en la figuras 33. Se observan dos fases, el microanálisis dispersivo en energía indica que la región I (matriz) tiene alto contenido de hierro mientras que la región II (granos) tiene bajo contenido de hierro.

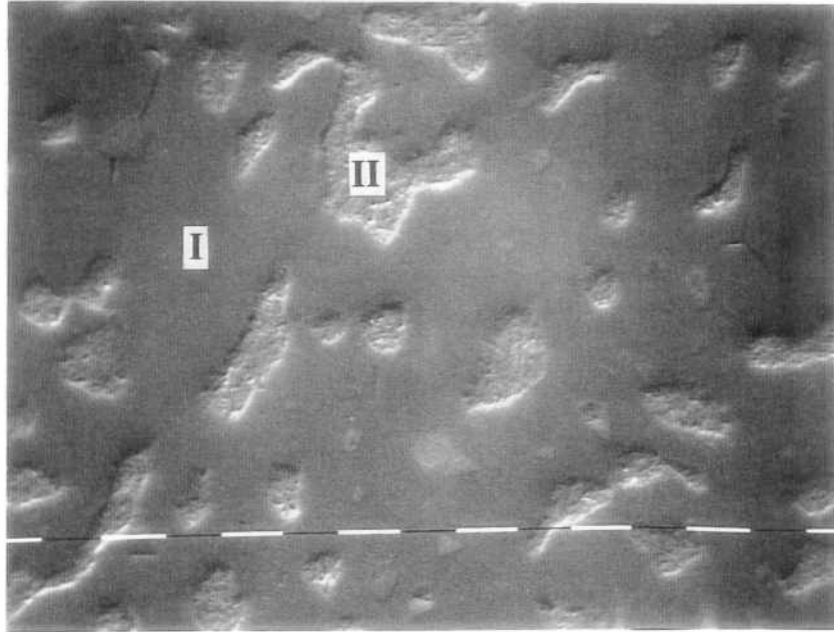


Figura 33: Microscopía Electrónica de Barrido (800 X),
 $Zr_{65}Nb_{10}Fe_{25}$, TT 900 °C (21 días).

Tratamiento térmico	ME	DRX	SEM
Material de fundición	2 fases: $Zr_{77}Nb_{14}Fe_9$ $Zr_{63}Nb_8Fe_{29}$	2 fases: Zr (β) (cúbica) (Y) (cúbica).	2 fases
800 °C (21 días)	2 fases: $Zr_{85}Nb_{11}Fe_4$ $Zr_{57}Nb_{10}Fe_{33}$	2 fases: Zr(β) (cúbica) (Y) (cúbica). *	2 fases
800 °C (50 días)	2 fases: $Zr_{86}Nb_{11}Fe_3$ $Zr_{59}Nb_{10}Fe_{31}$	2 fases: Zr(β) (cúbica) (Y) (cúbica). *	2 fases
900 °C (21 días)	2 fases: $Zr_{84}Nb_{11}Fe_5$ $Zr_{59}Nb_9Fe_{31}$	2 fases: Zr(β) (cúbica) (Y) (cúbica).	2 fases

* Líneas sin identificar.

Tabla 5: Resumen de resultados, correspondientes a la aleación $Zr_{65}Nb_{10}Fe_{25}$.

Discusión:

De los resultados obtenidos en el estudio de esta aleación podemos inferir que en esta región del diagrama, cercana a la de la muestra anterior, se hallan presentes dos fases. La denominada Y, de estructura cúbica tipo Ti_2Ni de composición media $Zr_{59}Nb_{10}Fe_{31}$, y Zr(β), de estructura bcc y composición aproximada $Zr_{85}Nb_{11}Fe_4$.

De la comparación de las intensidades de las líneas de los diagramas de difracción de rayos X, de las muestras tratadas térmicamente a 800 °C durante 21 y 50 días, se observó que la proporción de la fase "Y" aumenta con el tratamiento térmico a expensas del Zr(β), indicando esta observación que el sistema a 800 °C – 21 días no había alcanzado el equilibrio.

También debemos señalar que la disminución del contenido de Nb de éstas dos últimas aleaciones (14 % at. de Nb a 9.5 % at de Nb) no modificó el comportamiento frente a los tratamientos térmicos.

4. $Zr_{87.8}Nb_{2.2}Fe_{10}$

4. a. Material de fundición:

4. a. 1. Por DRX se verificó:

-La presencia de Zr_3Fe , ortorrómbica con parámetros de red $a = 0.364$ nm, $b = 0.978$ nm y $c = 0.688$ nm.

-La presencia de la fase Zr (α), de estructura hexagonal compacta (hcp), con parámetros de red $a = 0.325$ nm, $c = 0.498$ nm y $c/a = 1.533$.

4. a. 2. Los resultados de microanálisis indican la presencia de dos fases cuyas composiciones promediadas (% at.) son:

I	II
Zr: 93.0	Zr: 72.5
Nb: 2.3	Nb: 1.7
Fe: 4.7	Fe: 25.8

4. a. 3. La figura 34 es una imagen digitalizada de MEB tomada a 800 X.

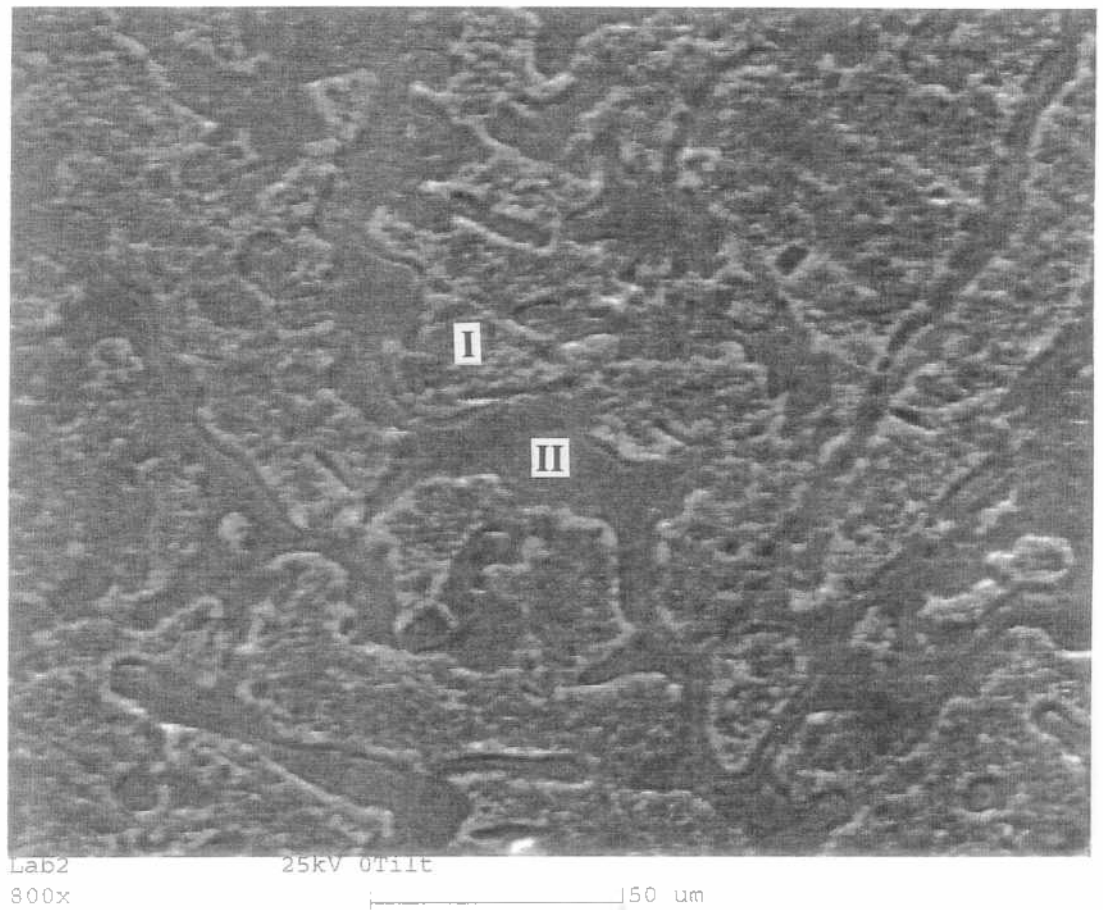


Figura 34: Microscopía Electrónica de Barrido (800 X),
 $Zr_{87.8}Nb_{2.2}Fe_{10}$, fundición.

Se observan 2 fases:

-En el relieve (claro) la composición es de escaso contenido de hierro, se la puede asociar con la fase I de la tabla de microsonda y la fase Zr (α), detectada por DRX, que indicamos como $Zr(\beta)^T$ **.

-La región que se observa oscura en la micrografía corresponde a la fase Zr_3Fe (DRX) y la composición de la fase II de la tabla de microsonda.

Las figuras 35 y 36 describen cualitativamente la composición de ambas regiones.

** $Zr(\beta)^T$ corresponde a la fase α de Zr que fue fase β a alta temperatura pero que transformó en α al enfriar.

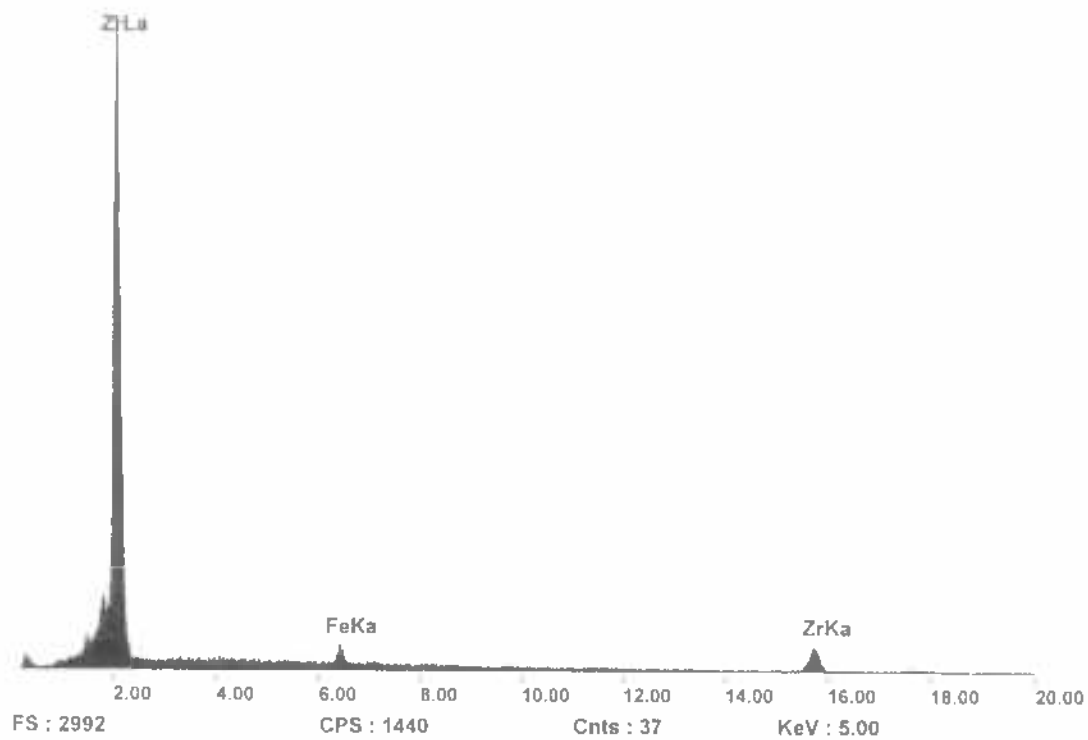


Figura 35: Espectro EDAX, región I, $Zr_{87.8}Nb_{2.2}Fe_{10}$, fundición.

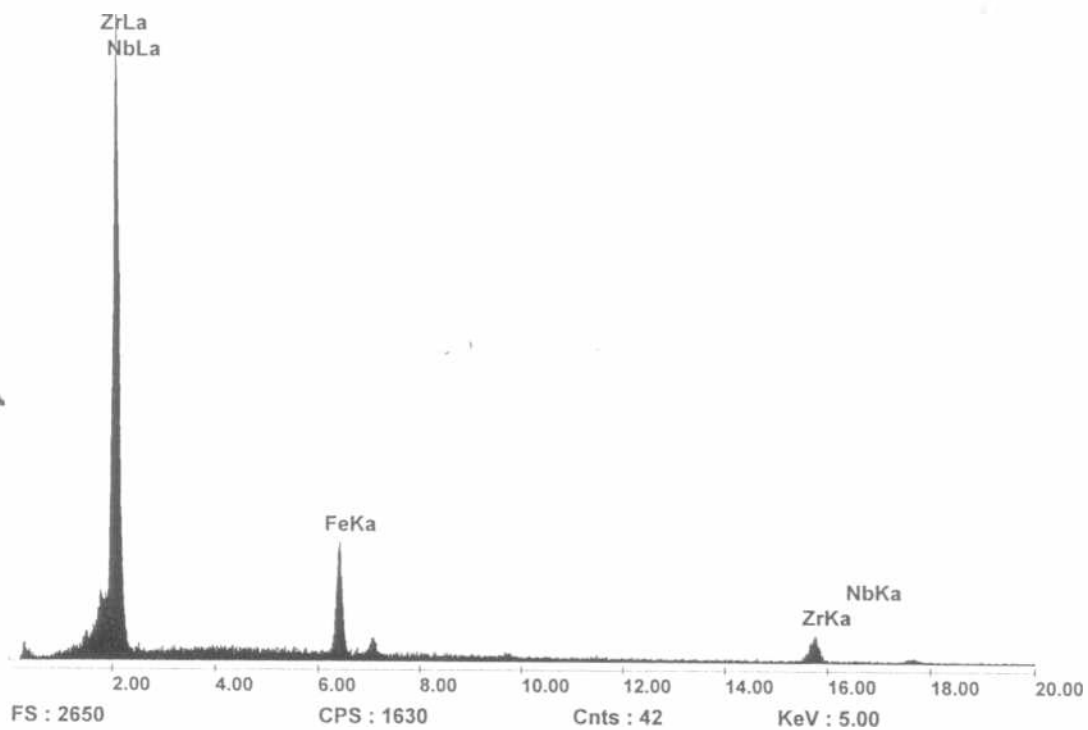


Figura 36: Espectro EDAX, región II, $Zr_{87.8}Nb_{2.2}Fe_{10}$, fundición.

4. b. Material tratado térmicamente a 800 °C (21 días):

4. b. 1. Por DRX se verificó:

-La presencia de la fase Zr(α), hcp, con parámetros de red
 $a = 0.323 \text{ nm}$, $c = 0.515 \text{ nm}$ y $c/a = 1.59$.

-La presencia de Zr₃Fe, ortorrómbica, con parámetros de red
 $a = 0.32 \text{ nm}$, $b = 1.072 \text{ nm}$ y $c = 0.926 \text{ nm}$.

-La presencia de la fase "Y", de estructura cúbica del tipo Ti₂Ni con
parámetro de red $a = 1.219 \text{ nm}$.

La figura 37 es una copia del diagrama de difracción de rayos X
obtenido.

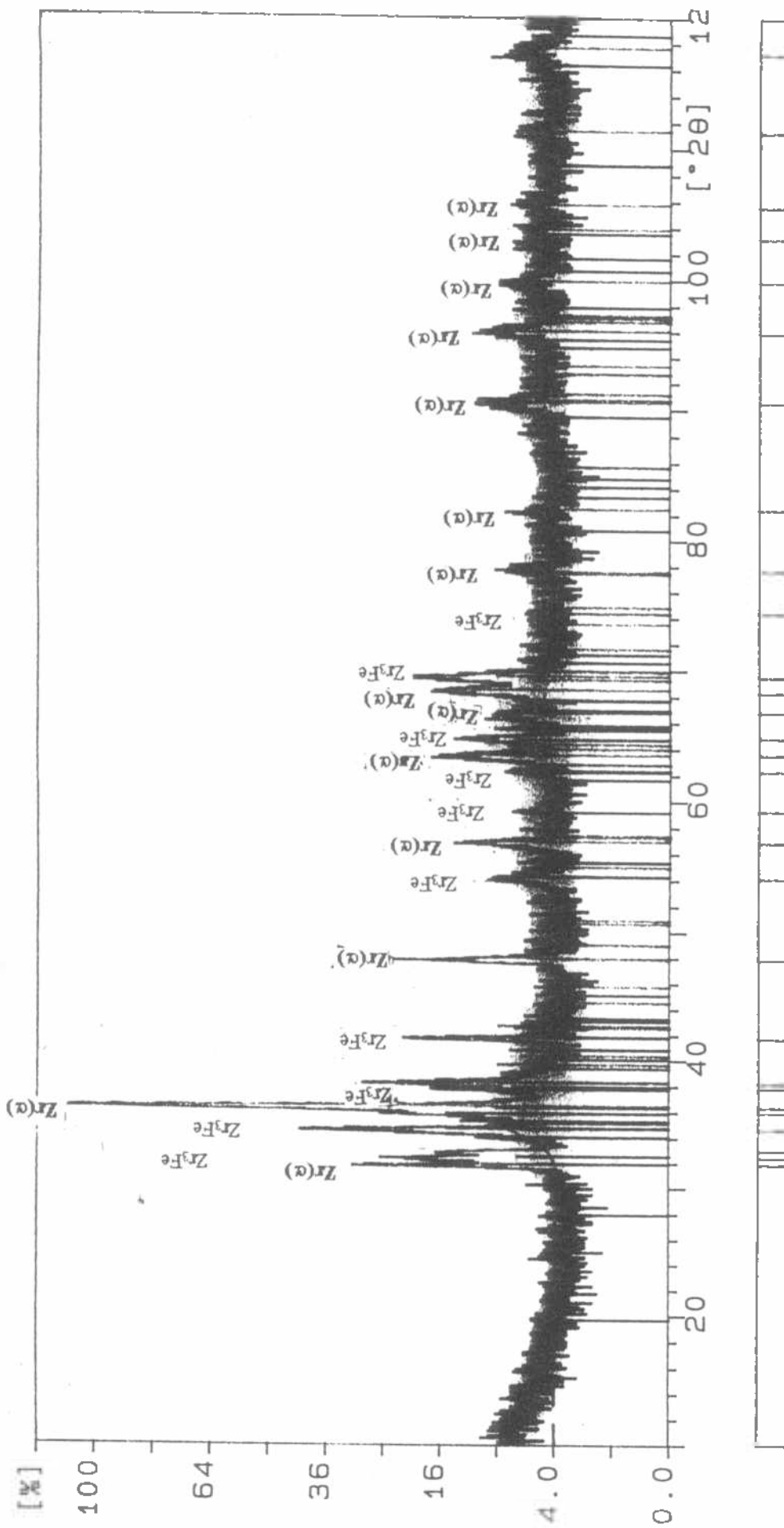


Figura 37: Diagrama de difraccion de rayos X, $Zr_{1.878}Nb_{2.2}Fe_{10}$, TT 800 °C (21 días)

4. b. 2. Los resultados de microanálisis informaron la presencia de tres fases cuyas composiciones promediadas (% at.) son:

I	II	III
Zr: 94.3	Zr: 75.2	Zr: 65.6
Nb: 2.3	Nb: 0.2	Nb: 3.5
Fe: 3.4	Fe: 24.6	Fe: 30.9

4. b. 3. La figura 38 es una imagen digitalizada de microscopía electrónica de barrido tomada a 400 X.

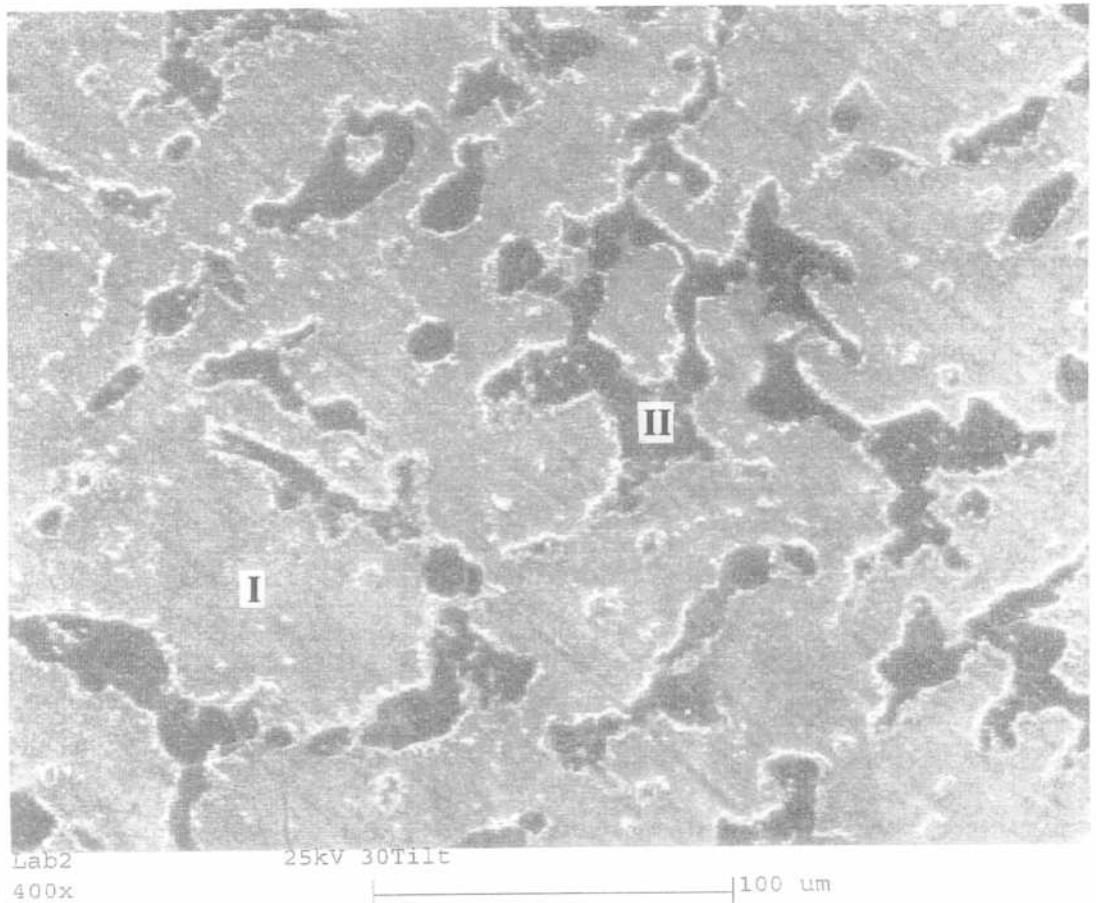


Figura 38: Microscopía Electrónica de Barrido (400 X),
 $Zr_{87.8}Nb_{2.2}Fe_{10}$, TT 800 °C (21 días).

Se observan sólo dos fases: Una región I (matriz) con poco contenido de hierro y una región II (granos) con mayor contenido de hierro.

Las figuras 39 y 40 muestran los espectros de análisis dispersivo en energía correspondientes a las regiones I y II respectivamente.

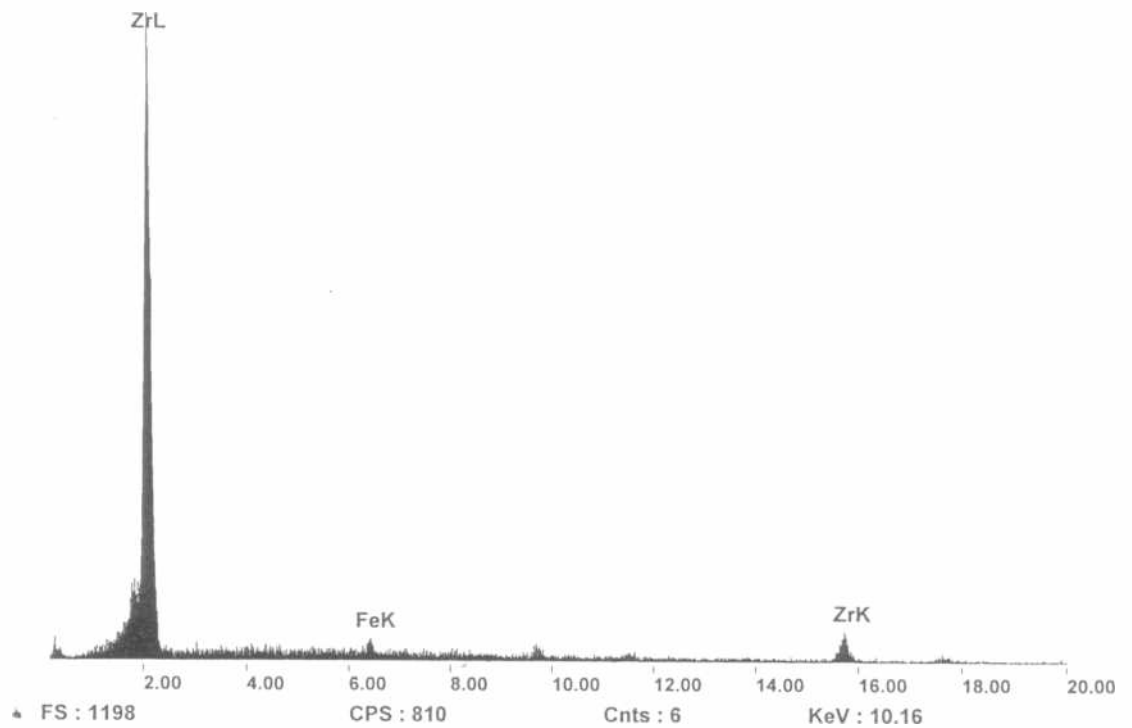


Figura 39: Espectro EDAX, región I, $Zr_{87.8}Nb_{2.2}Fe_{10}$, TT 800 °C (21 días).

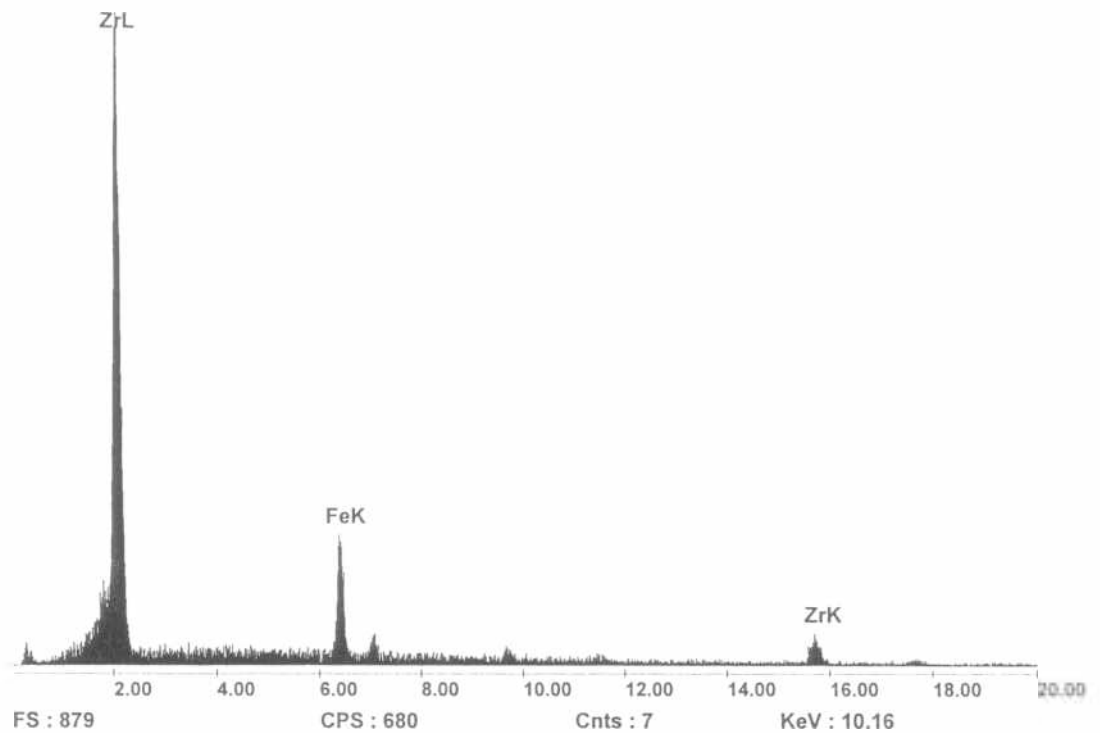


Figura 40: Espectro EDAX, región II, $Zr_{87.8}Nb_{2.2}Fe_{10}$, TT 800 °C (21 días).

4. c. Material tratado térmicamente a 800 °C (50 días):

4. c. 1. Por DRX se verificó:

-La presencia de la fase cúbica “Y”, con parámetro de red $a = 1.22$ nm.

-La presencia de la fase Zr (α), hcp, con parámetros de red $a = 0.323$ nm, $c = 0.520$ nm y $c/a = 1.607$.

-La presencia de Zr_3Fe , ortorrómbica, con parámetros de red, $a = 0.304$ nm, $b = 1.266$ nm y $c = 0.863$ nm.

4. c. 2. Los resultados de microanálisis indicaron la presencia de dos fases cuyas composiciones promediadas (% at.) fueron:

I	II
Zr: 94.5	Zr: 63.8
Nb: 2.4	Nb: 3.9
Fe: 3.1	Fe: 32.3

4. c. 3. Las figuras 41 y 42 son imágenes digitalizadas de microscopía electrónica de barrido. La primera corresponde la región central de la muestra, la segunda a la periférica.

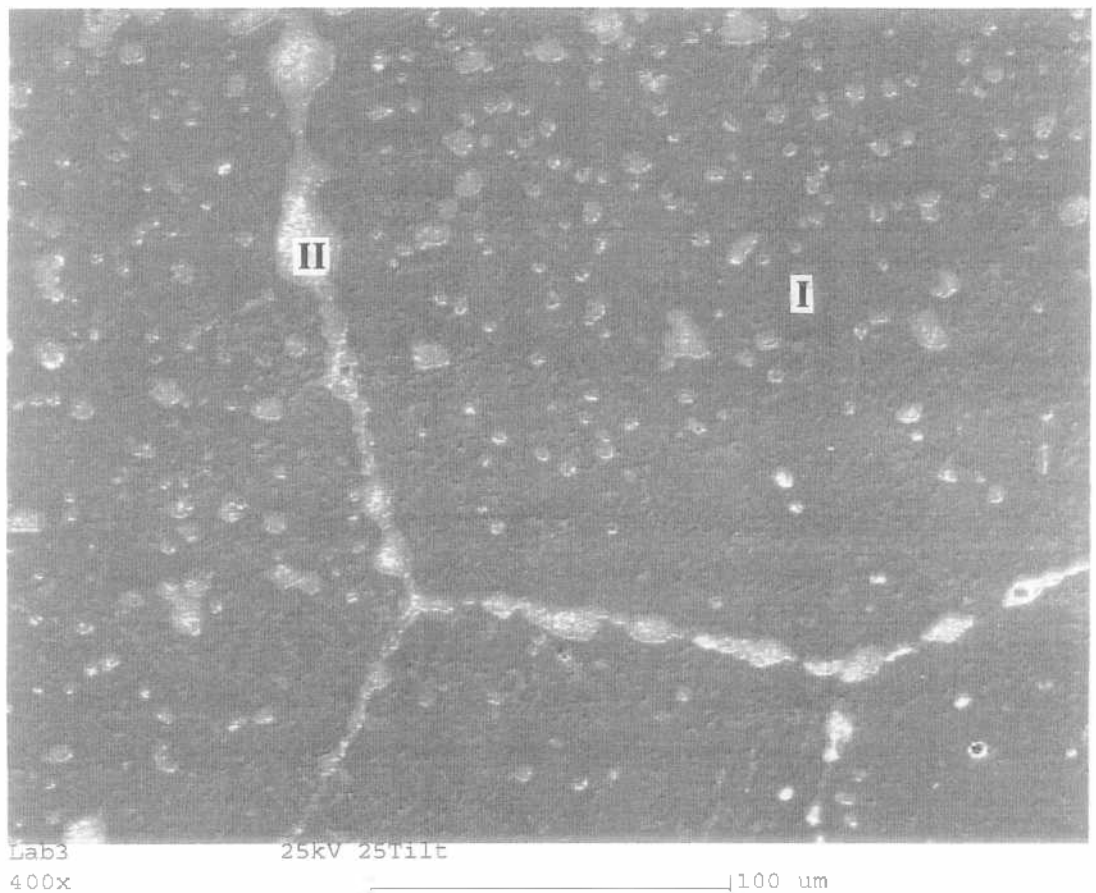


Figura 41: MEB 400 X, $Zr_{87.8}Nb_{2.2}Fe_{10}$,
TT 800 °C (50 días), zona central.

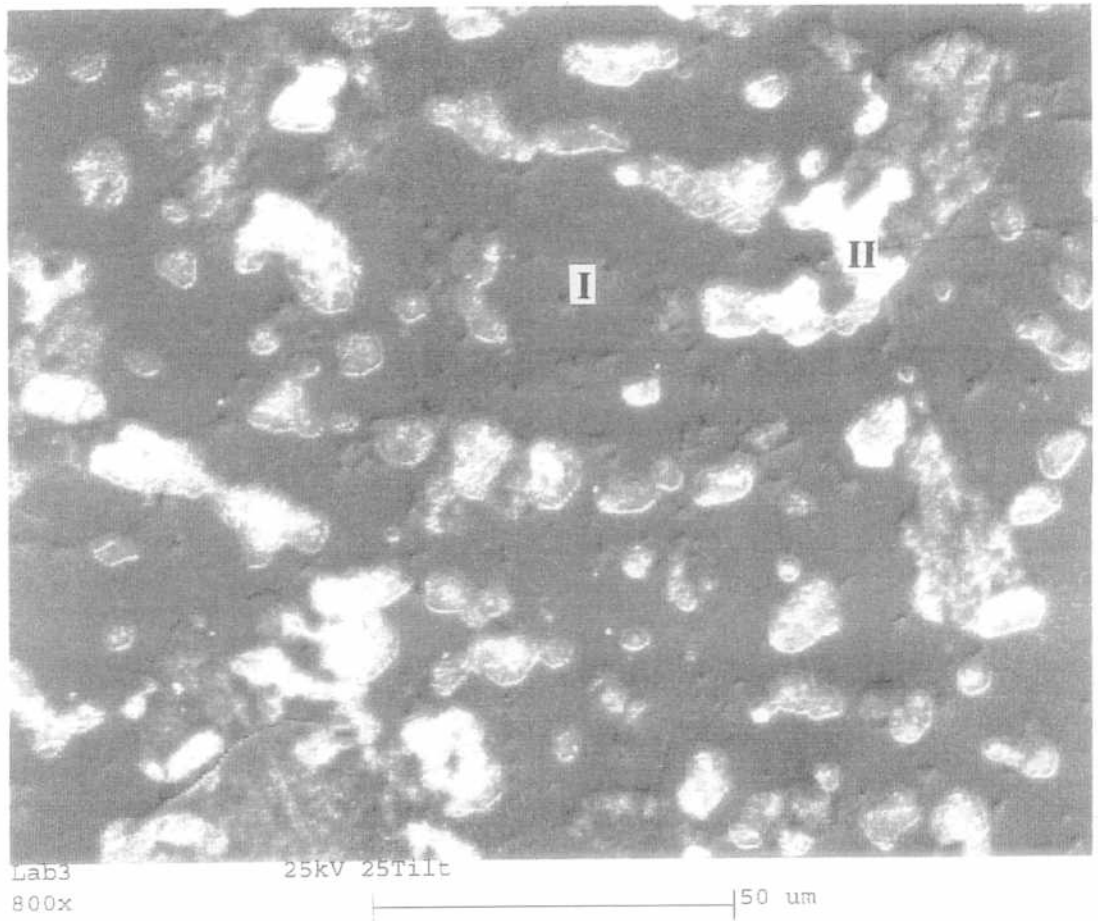


Figura 42: MEB 800 X. , $Zr_{87.8}Nb_{2.2}Fe_{10}$,
TT 800 °C (50 días), periferia.

En la zona central se distinguen dos fases: La región I, (matriz), con bajo contenido de hierro, la II región (granos) con mayor contenido de hierro. Las figuras 47, y 48 muestran los espectros correspondientes.

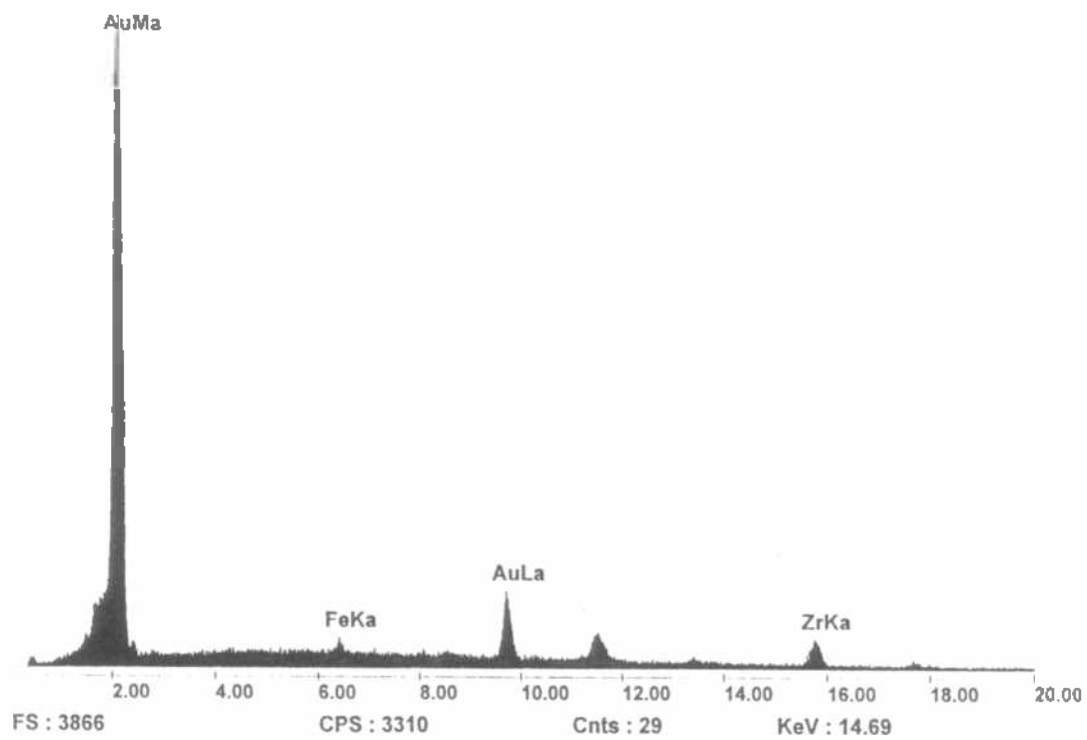


Figura 43: Espectro EDAX, región I (matriz),
 $Zr_{87.8}Nb_{2.2}Fe_{10}$, TT 800 °C (50 días).

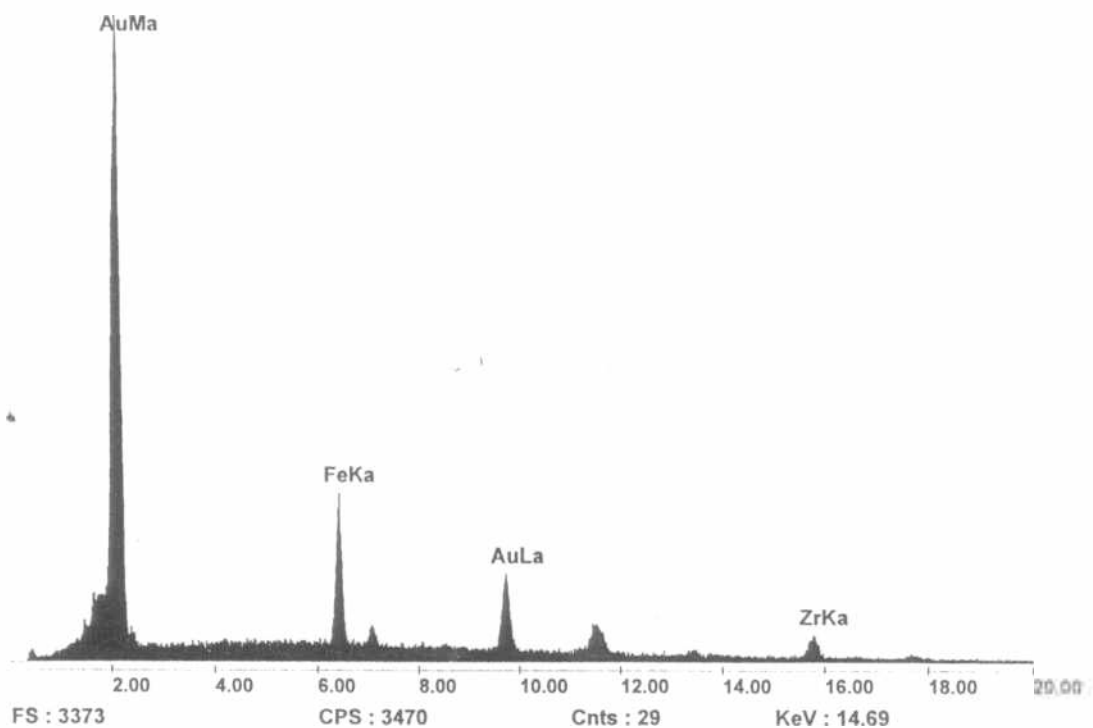


Figura 44: Espectro EDAX, región II (granos),
 $Zr_{87.8}Nb_{2.2}Fe_{10}$, TT 800 °C (50 días).

Tratamiento térmico	ME	DRX	SEM
Material de fundición	2 fases: Zr ₉₃ Nb ₂ Fe ₅ Zr ₇₂ Nb ₂ Fe ₂₆	2 fases: Zr(α) (hcp) Zr ₃ Fe (ortorrómbica)	2 fases
800 °C (21 días)	3 fases: Zr ₉₄ Nb _{2.5} Fe _{3.5} Zr ₇₅ Nb _{0.2} Fe _{24.8} Zr ₆₆ Nb ₃ Fe ₃₁	3 fases: Zr(α) (hcp) Zr ₃ Fe (ortorrómbica) Y (cúbica)	2 fases
800 °C (50 días)	2 fases: Zr _{94.5} Nb _{2.5} Fe ₃ Zr ₆₄ Nb ₄ Fe ₃₂	3 fases: Zr(α) (hcp) Zr ₃ Fe (ortorrómbica) Y (cúbica)	2 fases

Tabla 6: Resumen de resultados correspondientes a la aleación Zr_{87.8}Nb_{2.2}Fe₁₀.

Discusión:

De los resultados obtenidos podemos inferir que en esta región del diagrama se hallan presentes en el material de fundición las fases Zr₃Fe ortorrómbica y Zr (β)^T hexagonal (definida en 2.b.2.).

El material tratado térmicamente a 800 °C - 21 días presenta la fase Y, (de estructura cúbica tipo Ti₂Ni), la fase Zr₃Fe ortorrómbica y Zr (β)^T, que al ser tratada térmicamente 50 días, muestra por DRX las mismas fases; pero comparando las alturas de los picos de ambos diagramas de DRX se observa que la cantidad de fase Y creció a expensas de la fase Zr₃Fe, esto último también se observa en los resultados de microsonda donde la fase Zr₃Fe sólo fue medida en la muestra (800 °C – 21 días). En este punto debemos recordar que la fase Y no se detecta en el material de fundición y es a partir de este hecho que se plantea la hipótesis que dicha fase se formaría respondiendo a la fórmula:



Las observaciones metalográficas (SEM) muestran que en el material de fundición las fases presentes corresponden a las detectadas con las otras dos técnicas, mientras que en las tratadas térmicamente las dos fases observadas corresponden a Zr(β)^T e Y, no se observa la fase Zr₃Fe. Esta última observación nos está indicando que dicha fase es escasa y de tamaño muy pequeño.

5. $Zr_{68.3}Nb_{1.7}Fe_{30}$

5. a. Material de fundición:

5. a. 1. Por DRX se verificó:

- La presencia de la fase “Y”, cúbica, con parámetro de red $a = 1.206 \text{ nm}$.
- La presencia de Zr_2Fe , tetragonal, con parámetros de red $a = 0.644 \text{ nm}$ y $c = 0.528 \text{ nm}$.

5. a. 2. Los resultados de microanálisis informaron la presencia de dos fases con las siguientes composiciones promedio (% at.):

I	II
Zr: 73.5	Zr: 65.9
Nb: 0.5	Nb: 1.7
Fe: 26.0	Fe: 32.4

5. a. 3. La figura 45 es una imagen digitalizada de microscopía electrónica de barrido tomada a 1600 X. Se observaron zonas claras y rugosas que denominamos región I y zonas oscuras (matriz) en láminas y granos dispersos que denominamos región II.

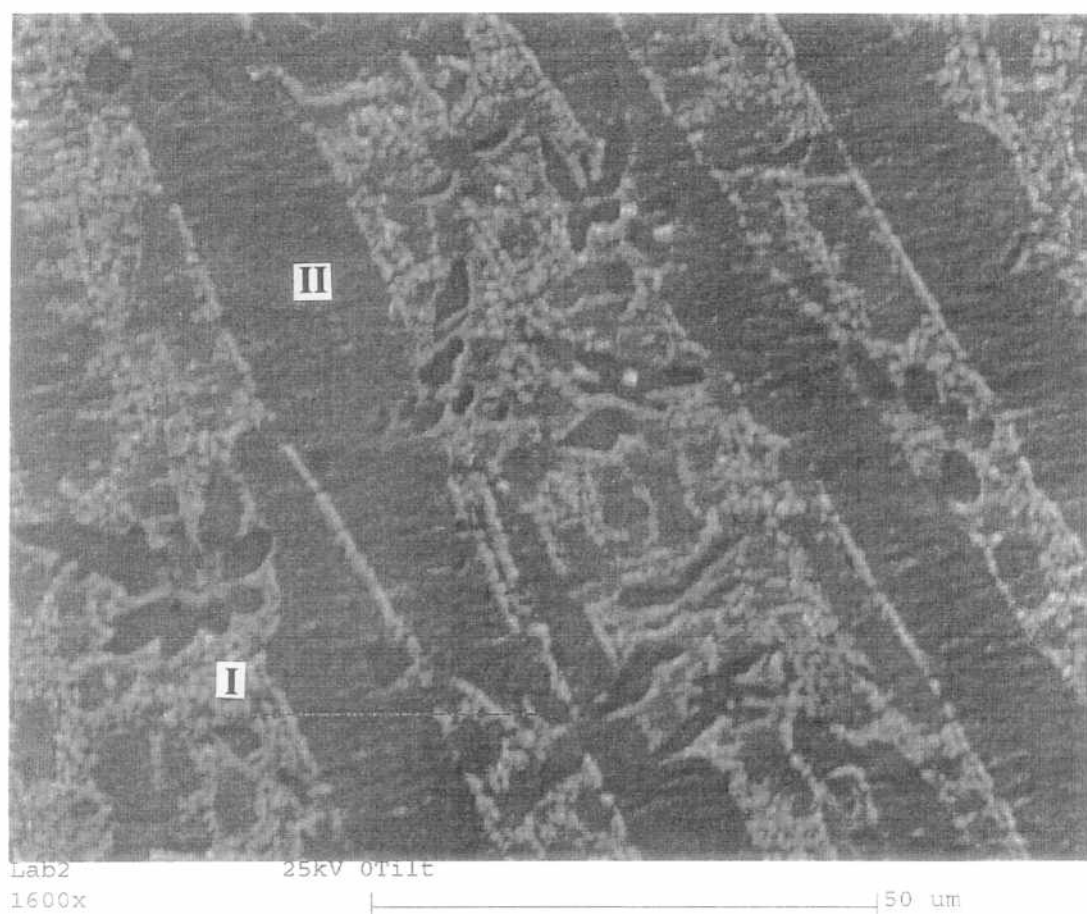


Figura 45: Microscopía Electrónica de Barrido (1600 X),
 $Zr_{68.3}Nb_{1.7}Fe_{30}$, fundición.

La figura 46 representa el espectro correspondiente a las región I (laminar, clara con granos claros y pequeños dispersos en ella) con menor contenido de hierro que las zonas oscuras (matriz) que denominamos región II.

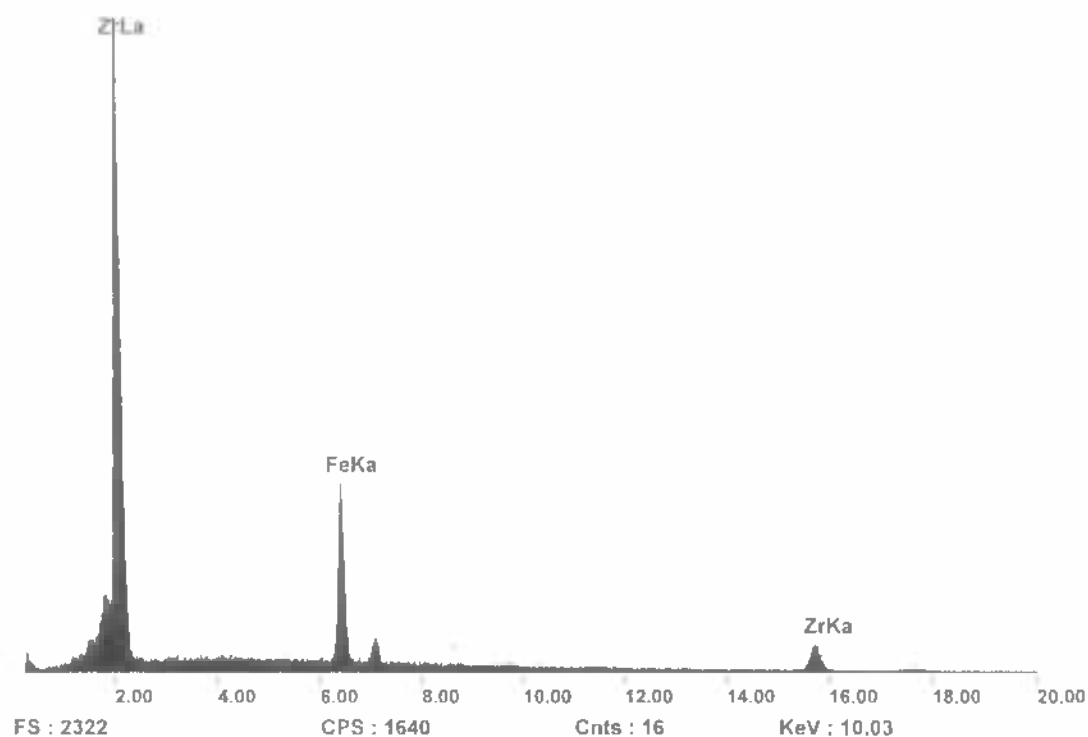


Figura 46: Espectro EDAX, región II,
 $Zr_{68.3}Nb_{1.7}Fe_{30}$, fundición.

5. b. Material tratado térmicamente a 800 °C (21 días).

5. b. 1. Por DRX se verificó:

-La presencia de la “Y”, fase cúbica del tipo Ti_2Ni con parámetro de red $a = 1.215$ nm.

-La presencia de Zr_3Fe , ortorrómbica, con parámetros de red $a = 0.327$ nm y $b = 1.107$ nm y $c = 0.902$ nm.

5. b. 2. En el estudio de microanálisis se midieron dos puntos que indicaron la presencia del compuesto Zr_3Fe , fase I, y cuatro puntos que informaron la presencia de una fase II con una composición promedio:



5. b. 3. La figura 47 es una imagen digitalizada de microscopía electrónica de barrido a 1600 X. Se observan dos fases: La región I (depresiones) con poca cantidad de hierro y la región II (relieve) con mayor contenido de hierro.

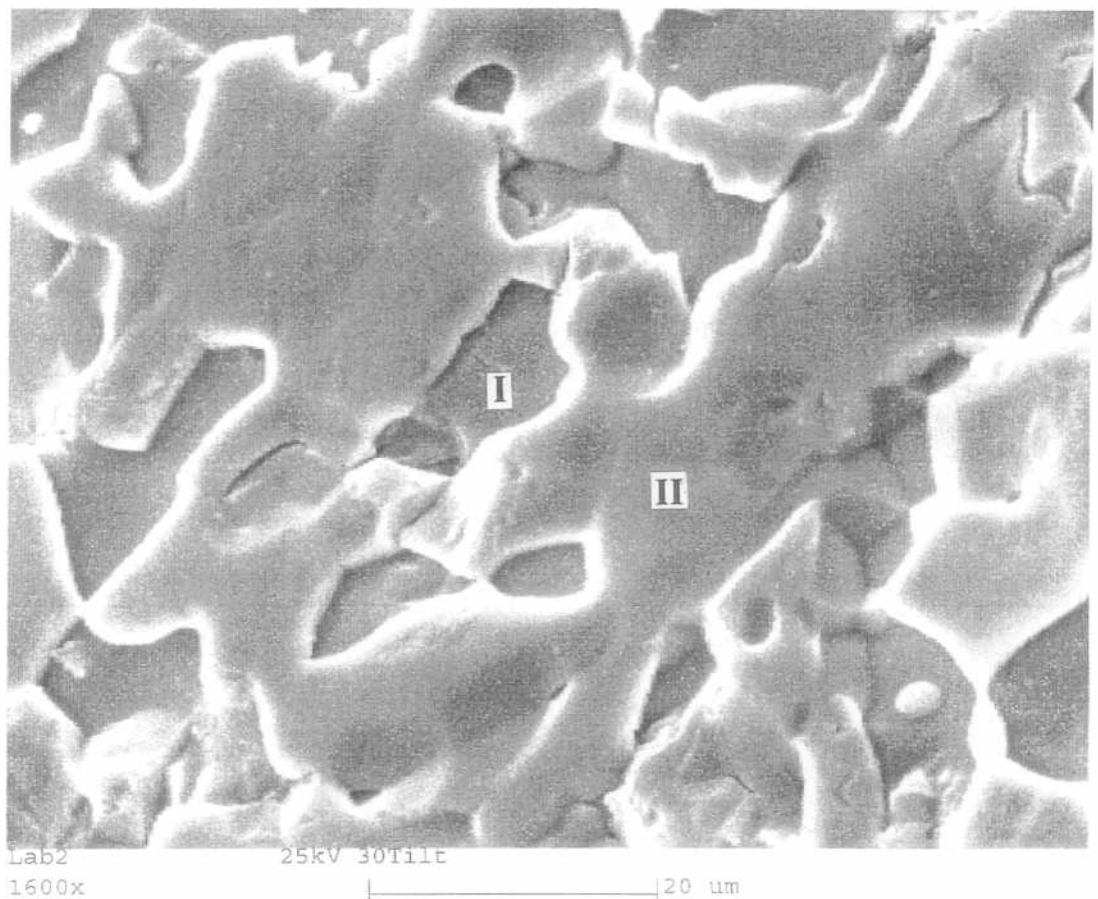


Figura 47: Microscopía Electrónica de Barrido (1600 X),

$Zr_{68.3}Nb_{1.7}Fe_{30}$, TT 800 °C (21 días).

5. c. Material tratado térmicamente a 800 °C (50 días):

5. c. 1. Por DRX se verificó:

-La presencia de la fase “Y”, cúbica, con parámetro de red
 $a = 1.221 \text{ nm}$.

-La presencia de Zr_3Fe , ortorrómbica, con parámetros de red
 $a = 0.329 \text{ nm}$ y $b = 1.075$ y $c = 0.887 \text{ nm}$.

- Hay dos líneas sin identificar.

La figura 48 muestra el diagrama de difracción de rayos X obtenido.

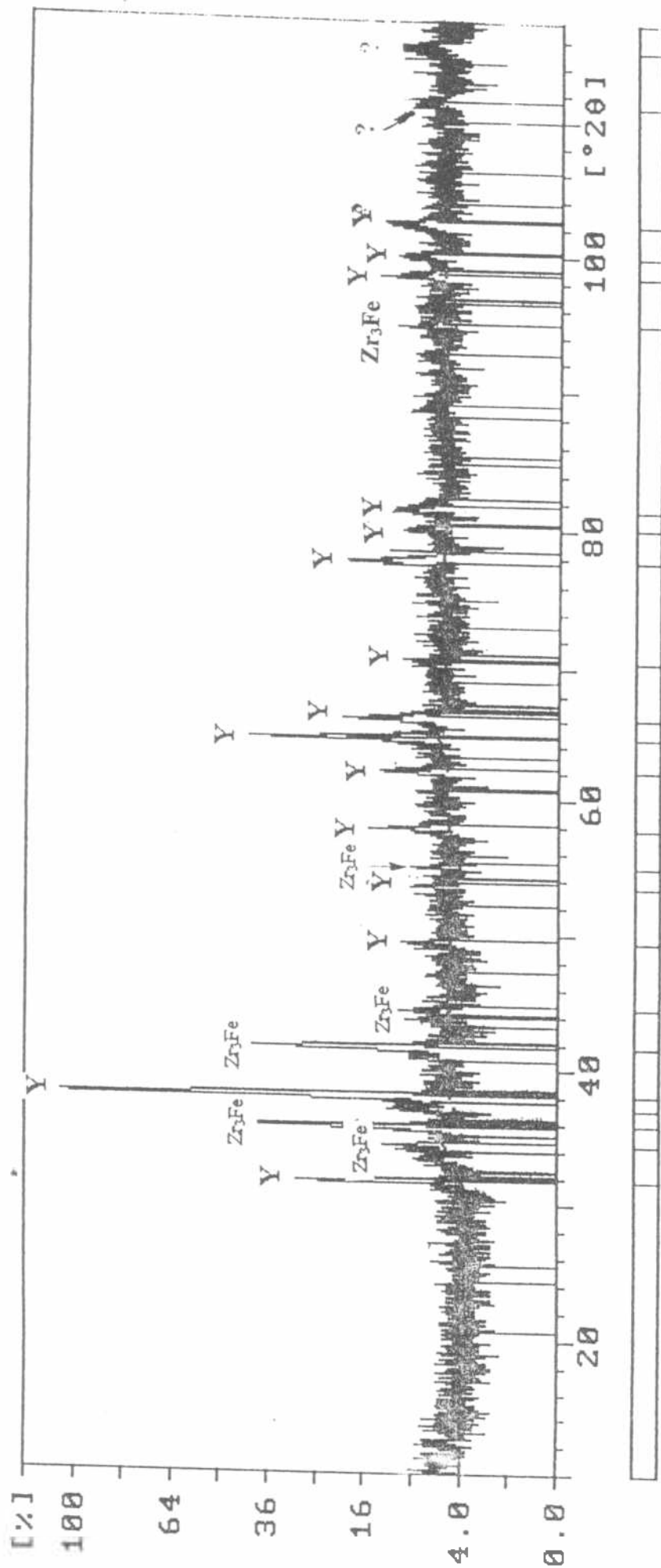


Figura 48: Diagrama de difraccion de rayos X, $Zr_{68.3}Nb_{1.7}Fe_{30}$, TT 800 °C (50 días)

5. c. 2. Los resultados de microanálisis mostraron la presencia de dos fases con las siguientes composiciones promedio (% at.):

I	II
Zr: 75.0	Zr: 65.1
Nb: 0.1	Nb: 2.4
Fe: 24.9	Fe: 32.5

5. c. 3. La microscopía electrónica de barrido permitió observar dos fases: La región I, granos con menor contenido de hierro que la región II (matriz). Las figuras 49 y 50 muestran los espectros EDAX obtenidos.

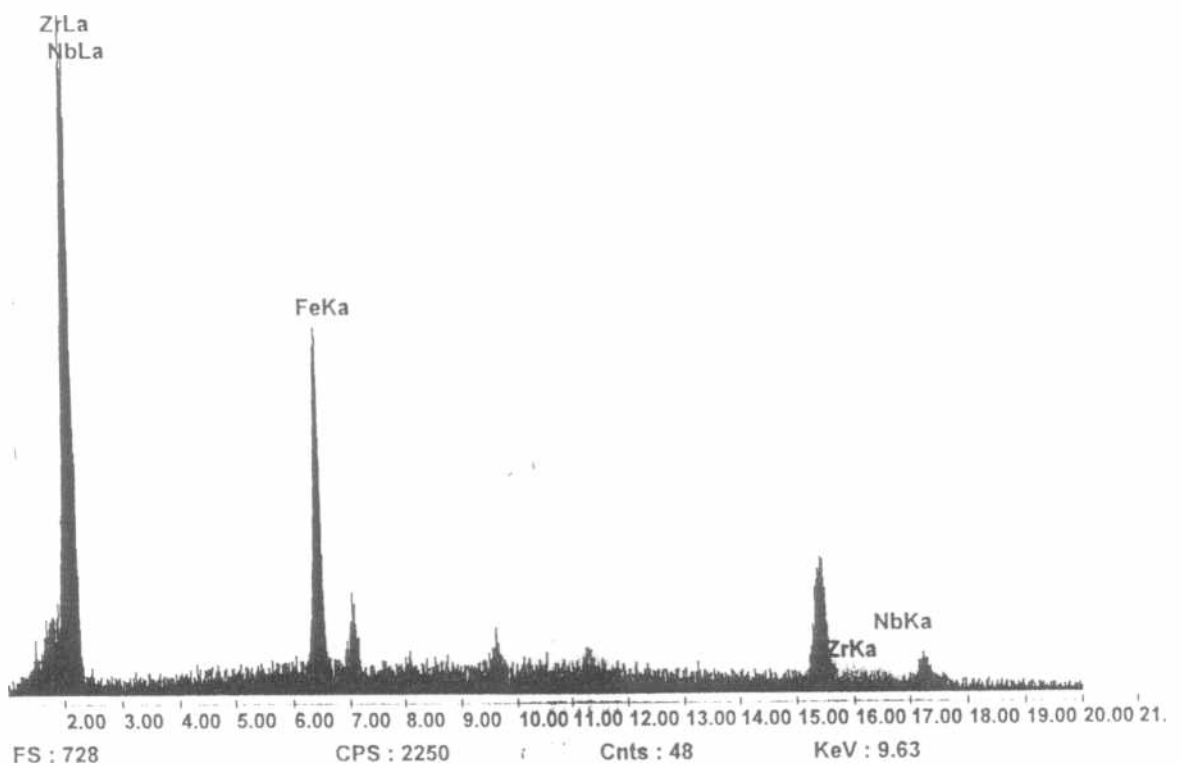


Figura 49: Espectro EDAX, región I,
 $Zr_{68.3}Nb_{1.7}Fe_{30}$, TT 800 °C (50 días).

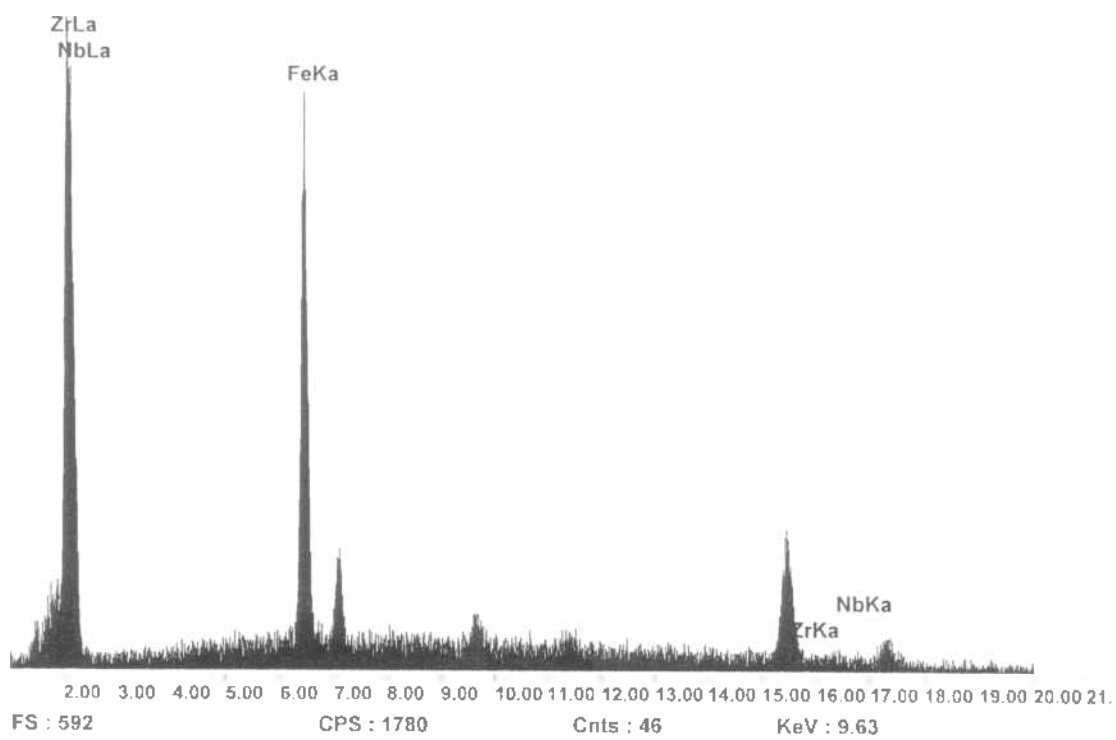


Figura 50: Espectro EDAX, región II,
 $Zr_{68.3}Nb_{1.7}Fe_{30}$, TT 800 °C (50 días).

Tratamiento Térmico	ME	DRX	SEM
Material de fundición	2 fases: $Zr_{73.5}Nb_{0.5}Fe_{26}$ $Zr_{65.9}Nb_{1.7}Fe_{32.4}$	2 fases: Zr_2Fe (tetragonal) Y (cúbica)	2 fases
800 °C (21 días)	2 fases: Zr_3Fe $Zr_{64}Nb_{2.5}Fe_{33.5}$	2 fases: Zr_3Fe (ortorrómbica) Y (cúbica)	2 fases
800 °C (50 días)	2 fases: $Zr_{75}Nb_{0.1}Fe_{24.9}$ $Zr_{65.1}Nb_{2.4}Fe_{32.5}$	2 fases: Zr_3Fe (ortorrómbica) Y (cúbica)	2 fases

Tabla 7: Resumen de resultados correspondientes a la aleación $Zr_{68.3}Nb_{1.7}Fe_{30}$.

Discusión:

Del análisis de los resultados obtenidos en la muestra $Zr_{68.3}Nb_{1.7}Fe_{30}$ y volcados en forma resumida en la tabla 7 observamos la presencia de las mismas dos fases “Y” y Zr_3Fe , en las muestras tratadas térmicamente. En el material de fundición se detecta por rayos X la fase Zr_2Fe y la fase “Y”, en cambio por microsonda y metalografía las fases identificadas fueron Zr_3Fe e “Y”; estos resultados, no contradictorios, obtenidos a partir de muestras de distintas zonas del material de fundición, nos indican la presencia de las tres fases distribuidas en forma no homogénea.

En el material tratado térmicamente las fases identificadas fueron Zr_3Fe e “Y”.

La presencia de Nb en la fase Zr_3Fe es escasa mientras que la fase identificada como “Y” contiene Nb en valores mayores que el 1.5 % at. en esta aleación y aún mayores en aleaciones estudiadas en los capítulos precedentes, esta observación nos indica que para la formación de dicha fase es necesaria la presencia de Nb (> 1.5 % at.), como por ejemplo la presencia de Rh, Co, O, etc. en las aleaciones de Zr-Fe o Hf-Ni, estudiadas por Nevitt y col. [27].

6. $Zr_{89.5}Nb_{0.9}Fe_{9.6}$

6. a. Material de fundición:

6. a. 1. Por DRX se verificó la presencia de las fases:

- $Zr(\alpha)$, hcp, con parámetros de red $a = 0.324$ nm, $c = 0.516$ nm y $c/a = 1.593$.

- Zr_3Fe , ortorrómbica, con parámetros de red $a = 0.332$ nm, $b = 1.177$ nm y $c = 0.898$ nm.

- Hay líneas sin indexar.

6. a. 2. El resultado del estudio de microanálisis informó la presencia de dos fases con las siguientes composiciones promediadas (% at.):

I	II
Zr: 93.0	Zr: 72.5
Nb: 0.8	Nb: 0.5
Fe: 6.2	Fe: 27.0

6. a. 3. La figura 51 es una imagen digitalizada de microscopía electrónica de barrido a 3200 X, en ella se pudieron distinguir dos fases: Una región I de granos claros y una región II matriz oscura; el estudio EDAX informó que la región I tiene menor contenido de hierro que la región II.

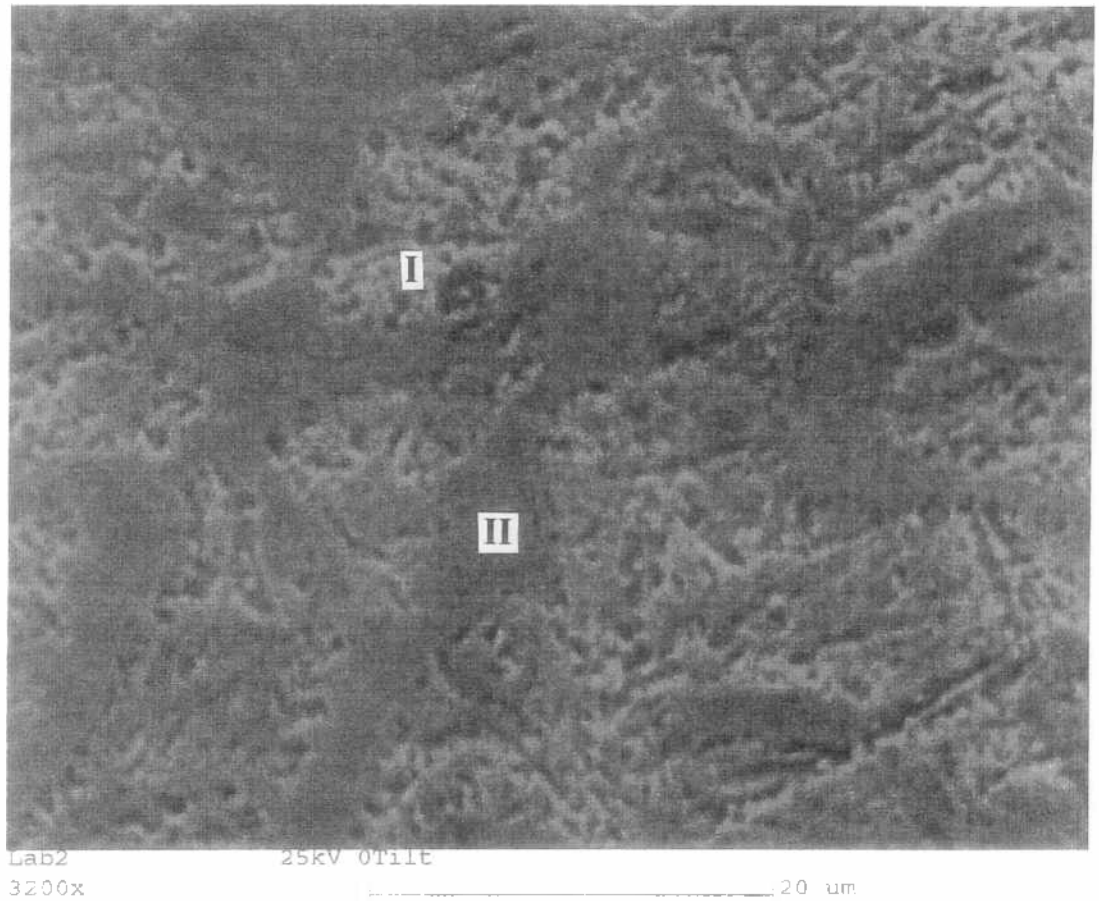


Figura 51: Microscopía Electrónica de Barrido (3200 X),
Zr_{89.5}Nb_{0.9}Fe_{9.6}, fundición.

Las figuras 52 y 53 muestran los espectros EDAX obtenidos en las regiones I y II respectivamente.

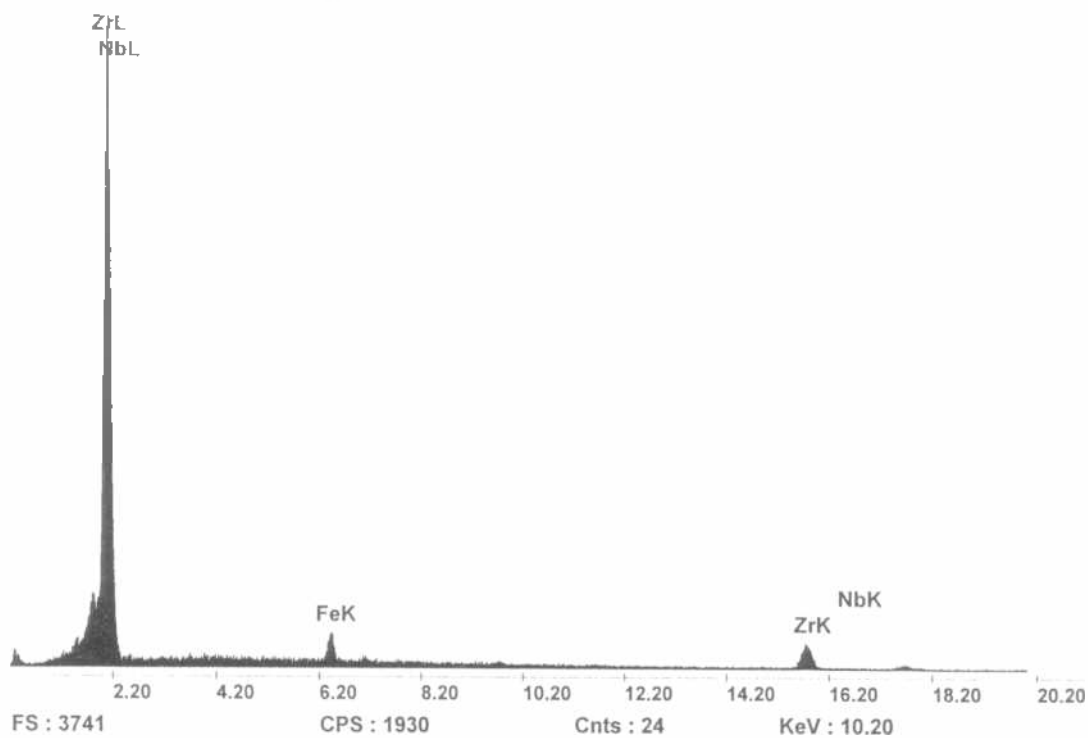


Figura 52: Espectro EDAX, región I, $Zr_{89.5}Nb_{0.9}Fe_{9.6}$, fundición.

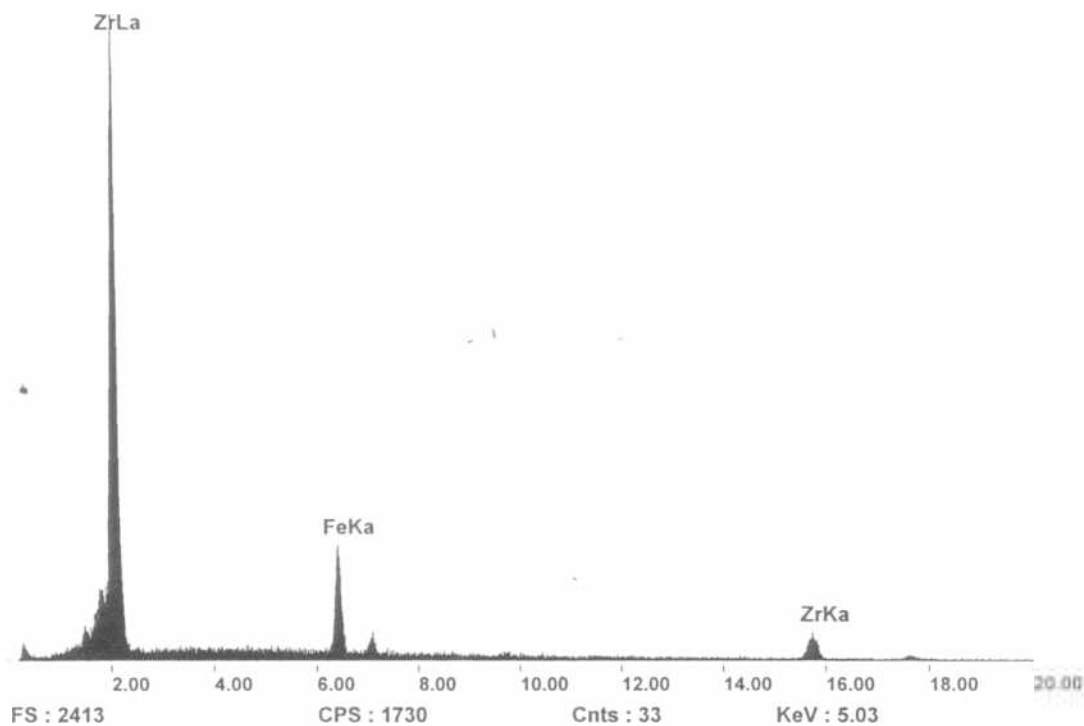


Figura 53: Espectro EDAX, región II, $Zr_{89.5}Nb_{0.9}Fe_{9.6}$, fundición.

6. b. Material tratado térmicamente a 800 °C (21 días):

6. b. 1. Por DRX se verificó la presencia de las fases:

-Zr (α), hcp, con parámetros de red $a = 0.324$ nm, $c = 0.518$ nm y $c/a = 1.597$.

-Zr₃Fe, ortorrómbica, con parámetros de red $a = 0.331$ nm, $b = 1.017$ nm y $c = 0.903$ nm.

En la figura 54 se muestra el diagrama de DRX obtenido. Tres líneas del mismo no pudieron ser identificadas.

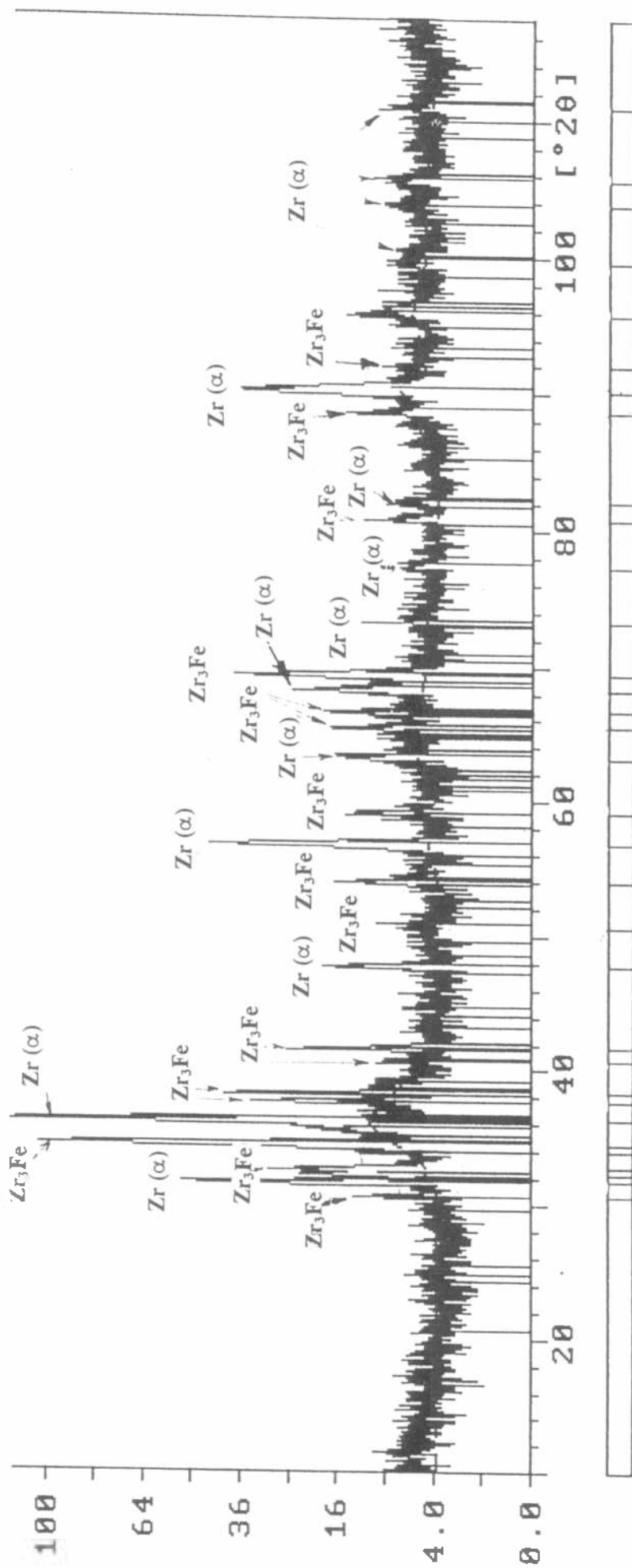


Figura 54: Diagrama de difraccion de rayos X, $Zr_{89.5}Nb_{0.9}Fe_{9.6}$, TT 800 °C (50 días)

6. b. 2. El resultado del estudio de microanálisis informa la presencia de tres fases con las siguientes composiciones promediadas (% at.):

I	II	II
Zr: 99.9	Zr: 95.3	Zr: 75.6
Nb: 0.0	Nb: 1.2	Nb: 0.0
Fe: 0.1	Fe: 3.5	Fe: 24.4

6. b. 3. La figura 55 muestra una fotografía tomada en la microsonda electrónica a 1000 X. La figura 56 muestra un mapeo de composición del hierro a 1000 X y la figura 57 un perfil de composición del hierro a 1000 X en el que se observan tres composiciones de Fe bien diferenciadas.

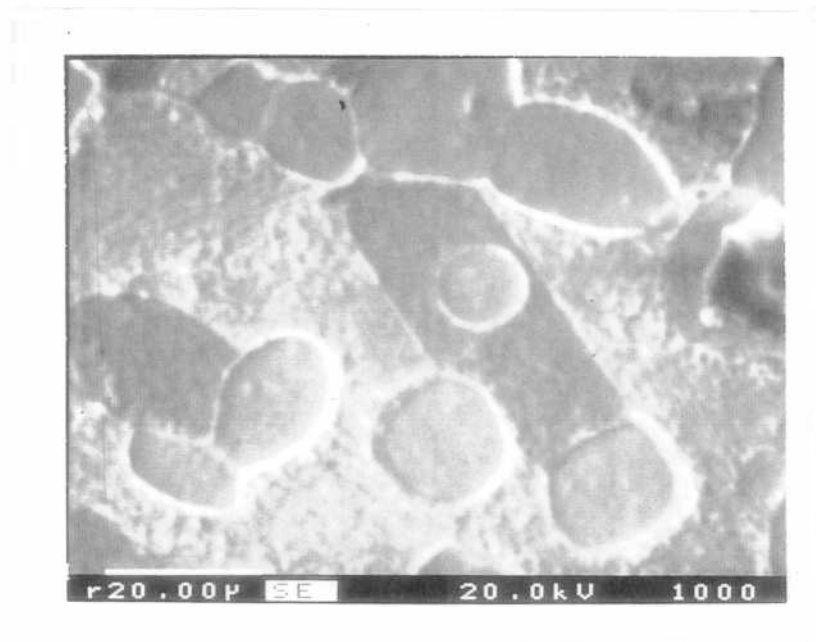


Figura 55: Fotografía de Microsonda Electrónica (1000 X), $Zr_{89.5}Nb_{0.9}Fe_{9.6}$, TT a 800 °C (21 días).

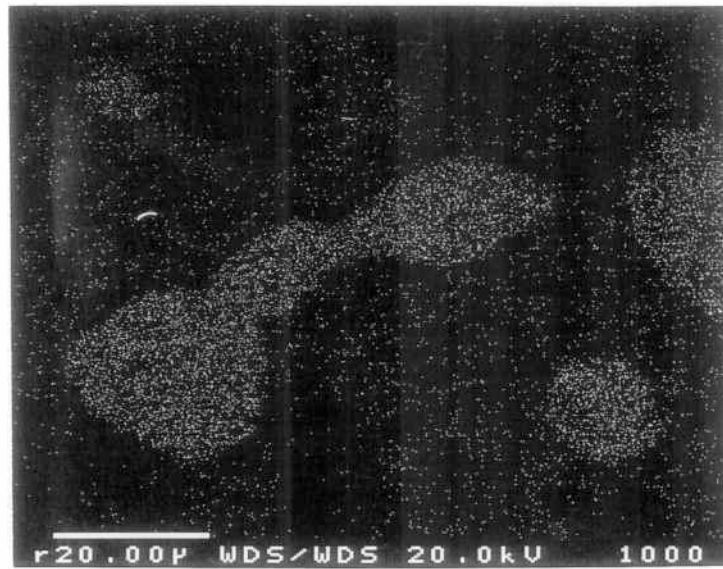


Figura 56: Mapeo de composición de hierro, (1000 X),
 $Zr_{89.5}Nb_{0.9}Fe_{9.6}$, TT a 800 °C (21 días).

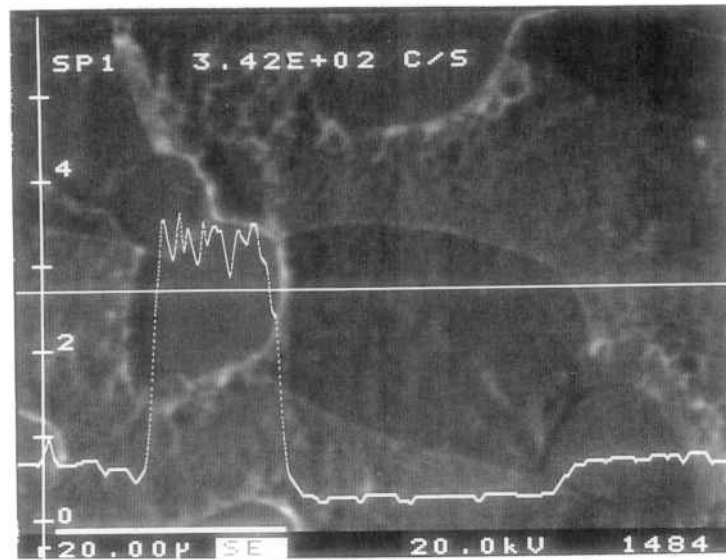


Figura 57: Perfil de composición del hierro, (1000 X),
 $Zr_{89.5}Nb_{0.9}Fe_{9.6}$, TT a 800 °C (21 días).

La figura 58 es una imagen de microscopía electrónica de barrido tomada a 800 X.

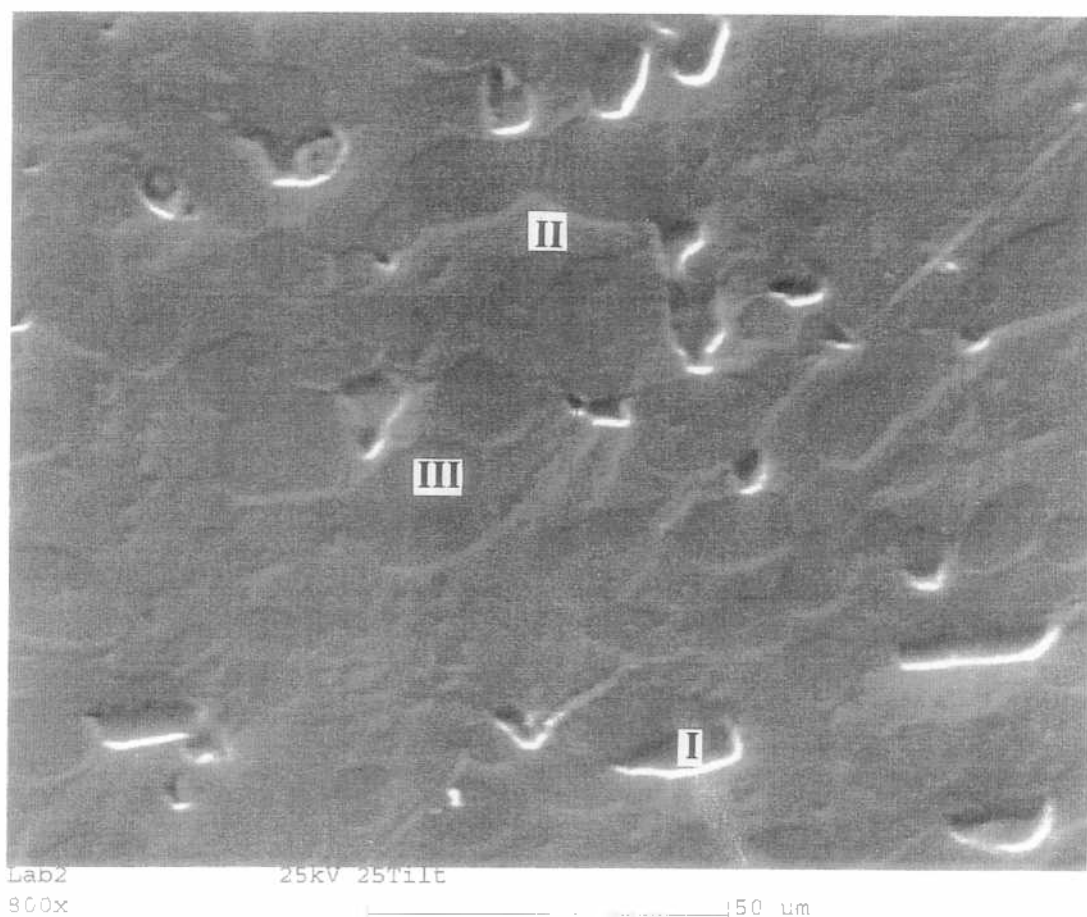


Figura 58: Microscopía Electrónica de Barrido (800 X),
 $Zr_{89.5}Nb_{0.9}Fe_{9.6}$, TT a 800 °C (21 días).

En la misma pudimos observar tres fases:

- Granos rugosos en los que no se detecta presencia de hierro, región I.
- Matriz con escaso contenido de hierro, región II
- Granos lisos con mayor contenido de hierro, región III.

Las figuras 59 a 61 corresponden a los espectros EDAX tomados de las fases observadas.

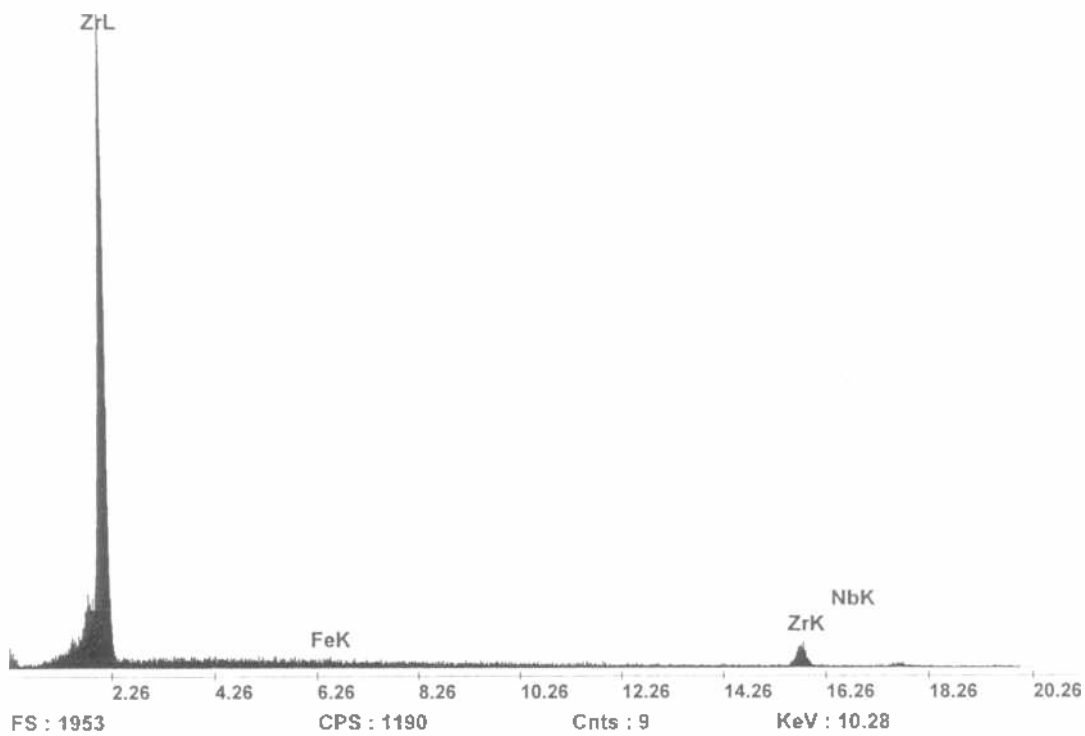


Figura 59: Espectro EDAX, región I, $Zr_{89.5}Nb_{0.9}Fe_{9.6}$, TT a 800 °C (21 días).

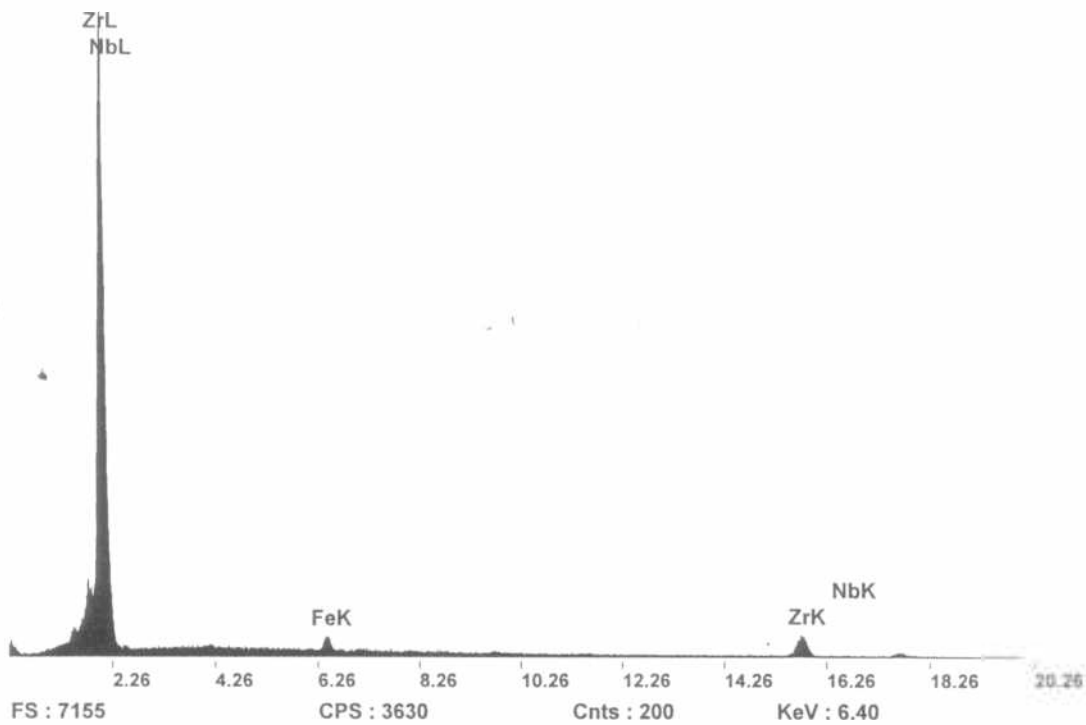


Figura 60: Espectro EDAX, región II, $Zr_{89.5}Nb_{0.9}Fe_{9.6}$, TT a 800 °C (21 días).

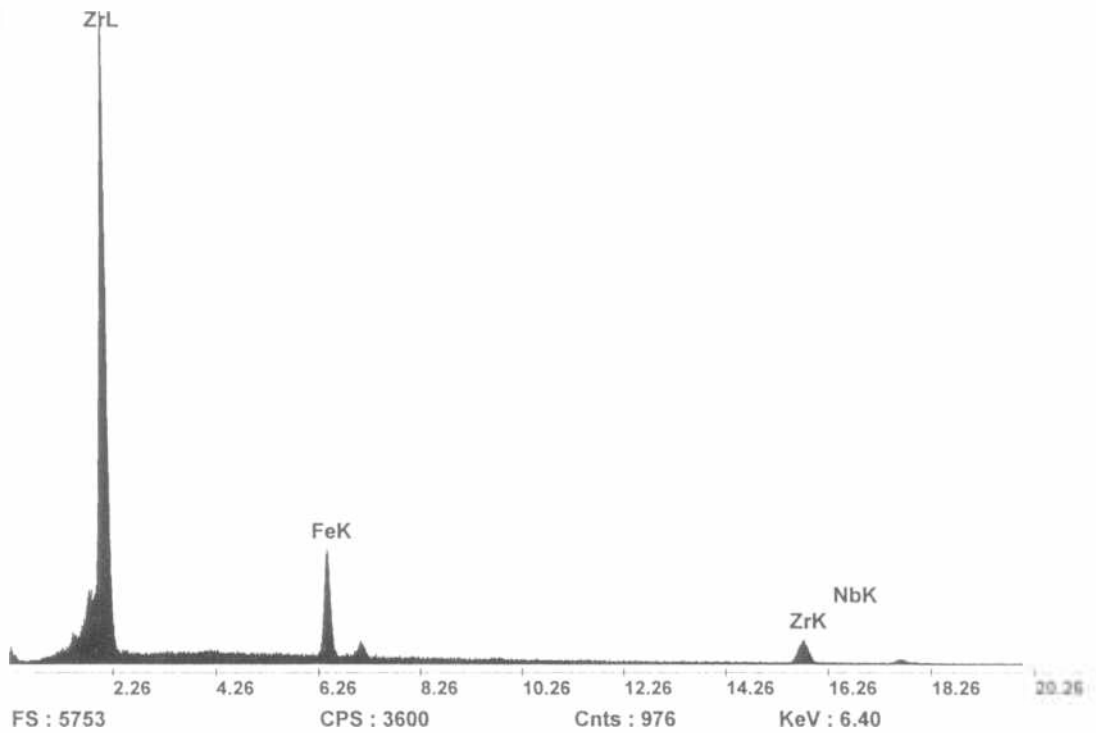


Figura 61: Espectro EDAX, región III, $Zr_{89.5}Nb_{0.9}Fe_{9.6}$, TT a 800 °C (21 días).

6. c. Material tratado térmicamente a 800 °C (50 días):

6. c. 1. Por DRX se verificó la presencia las fases:

-Zr (α), hcp, con parámetros de red $a = 0.323$ nm, $c = 0.515$ nm y $c/a = 1.593$.

- Zr_3Fe , ortorrómbica, con parámetros de red $a = 0.340$ nm, $b = 1.116$ nm y $c = 0.891$ nm.

6. c. 2. El resultado del estudio de microanálisis informa la presencia de tres fases con las siguientes composiciones promediadas (% at.):

I	II	III
Zr: 99.8	Zr: 95.8	Zr: 75.6
Nb: 0.0	Nb: 0.9	Nb: 0.0
Fe: 0.2	Fe: 3.3	Fe: 24.4

6. c. 3 La figura 62 es una imagen de MEB tomada a 1600 X.

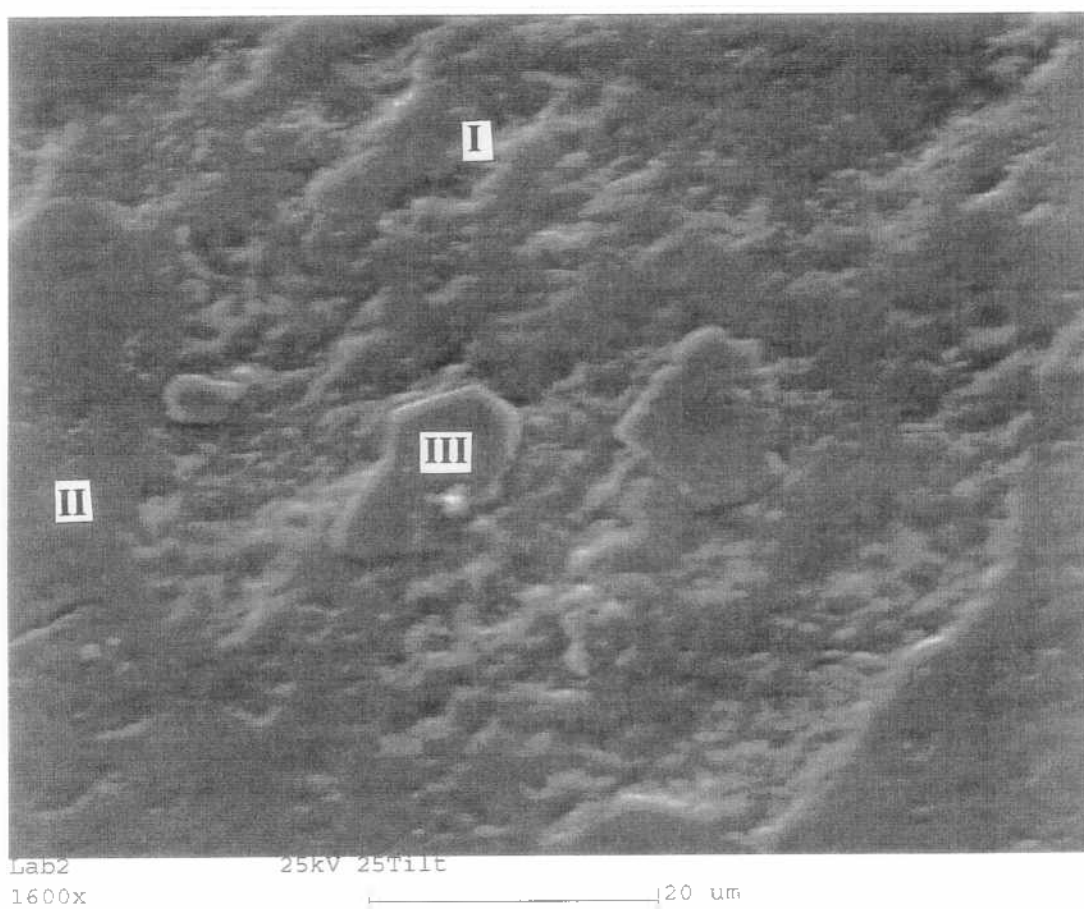


Figura 62: Microscopía Electrónica de Barrido (1600 X),
 $Zr_{89.5}Nb_{0.9}Fe_{9.6}$, TT a 800 °C (50 días).

Los resultados no varían respecto a los obtenidos en la muestra tratada térmicamente durante 21 días.

Tratamiento Térmico	M E	DRX	SEM
Material de fundición	2 fases: Zr _{93.0} Nb _{0.8} Fe _{6.2} Zr _{72.5} Nb _{0.5} Fe _{27.0}	2 fases: Zr (α) (hcp). Zr ₃ Fe (ortorrómbica) *	2 fases
800 °C (21 días)	3 fases: Zr _{99.9} Nb _{0.0} Fe _{0.1} Zr _{95.3} Nb _{1.2} Fe _{3.5} Zr _{75.6} Nb _{0.0} Fe _{24.4}	2 fases: Zr (α) (hcp). Zr ₃ Fe (ortorrómbica)	3 fases
800 °C (50 días)	3 fases: Zr _{99.8} Nb _{0.0} Fe _{0.2} Zr _{95.8} Nb _{0.9} Fe _{3.3} Zr _{75.6} Nb _{0.0} Fe _{24.4}	2 fases: Zr (α) (hcp). Zr ₃ Fe (ortorrómbica)	3 fases

* Líneas sin identificar.

Tabla 8: Resumen de resultados correspondientes a la aleación Zr_{89.5}Nb_{0.9}Fe_{9.6}.

Discusión:

Del análisis de los resultados obtenidos en la muestra Zr_{89.5}Nb_{0.9}Fe_{9.6}, volcados en forma resumida en la tabla 8, observamos la presencia de las fases Zr (α), Zr (β)^T y Zr₃Fe. La fase Zr (β)^T tiene la estructura cristalográfica (hcp) del Zr (α), por esta razón, no es posible diferenciarla por DRX del Zr (α).

7. $\text{Zr}_{97}\text{Nb}_{2.4}\text{Fe}_{0.6}$

7. a. Material de fundición:

7. a. 1. Por DRX se verificó presencia de las fases:

-Zr (α), hpc, con parámetros de red $a = 0.324 \text{ nm}$, $c = 0.515 \text{ nm}$
y $c/a = 1.592$.

-Zr (β), bcc, (retenido a temperatura ambiente) con parámetro de
red $a = 0.361 \text{ nm}$,

Hay líneas que no pudieron ser identificadas.

En la figura 63 se muestra el diagrama de difracción de rayos X
obtenido.

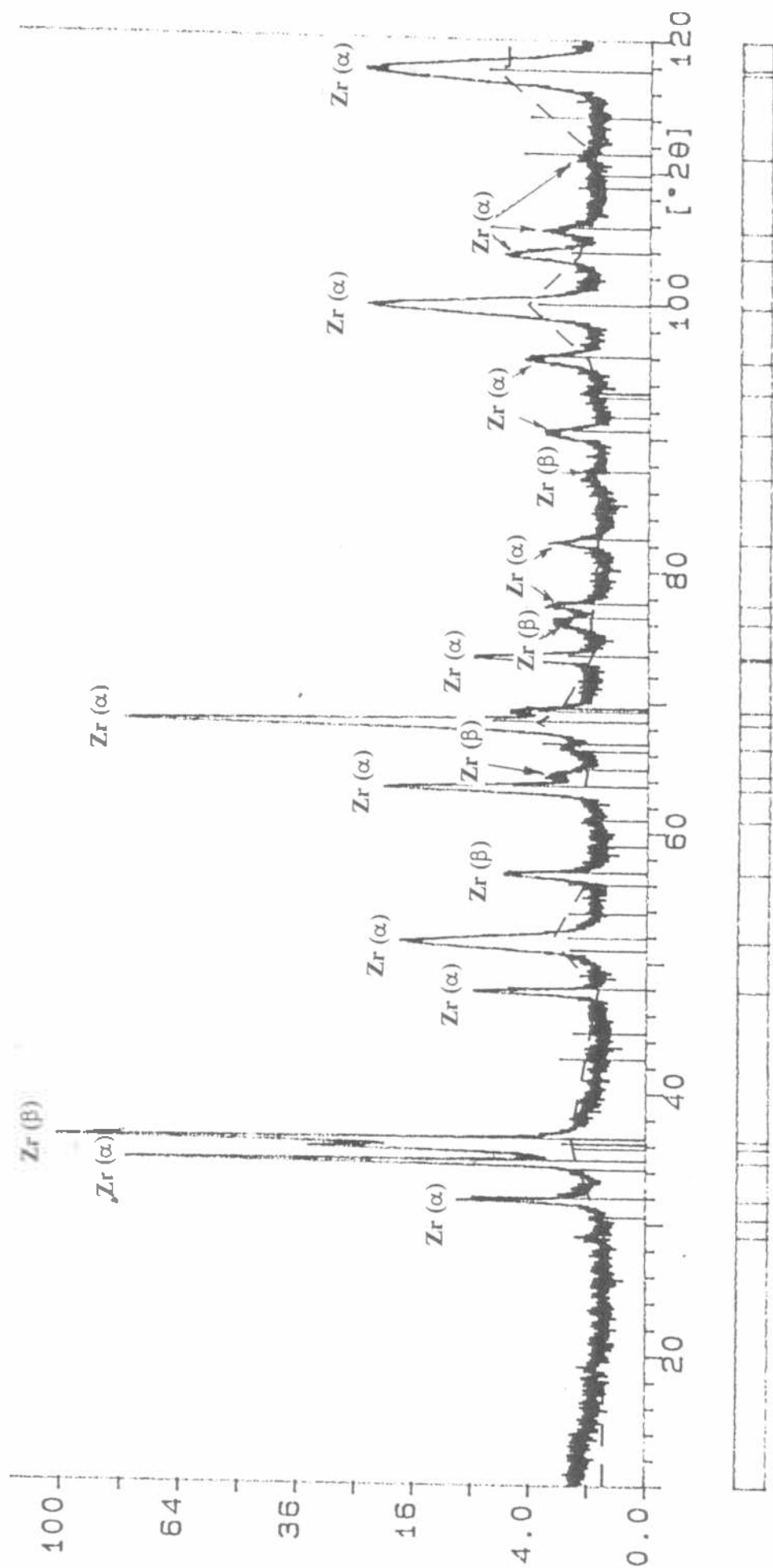


Figura 63: Diagrama de difracción de rayos X, $Zr_{97}Nb_{2.4}Fe_{0.6}$, fundición

7. a. 2. Los resultados de microanálisis muestran en 4 puntos medidos una única fase de composición media:

Zr: 97.1 % at.	Nb: 2.2 % at.	Fe: 0.7 % at.
----------------	---------------	---------------

7. a. 3. El estudio de microanálisis dispersivo en energía muestra la misma composición en todos los puntos medidos.

7. b. Material tratado térmicamente a 800 °C (21 días):

7. b. 1. Por DRX se verificó la presencia de:

- Zr(α), hcp, con parámetros de red $a = 0.323$ nm, $c = 0.516$ nm y $c/a = 1.596$.

7. b. 2. El estudio de microsonda electrónica muestra la presencia de dos fases con las siguientes composiciones promedio (% at.):

I	II
Zr: 99.8	Zr: 94.6
Nb: 0.1	Nb: 3.9
Fe: 0.1	Fe: 1.5

7. b. 3. La figura 64 es una fotografía de microscopía óptica tomada a 100 X.

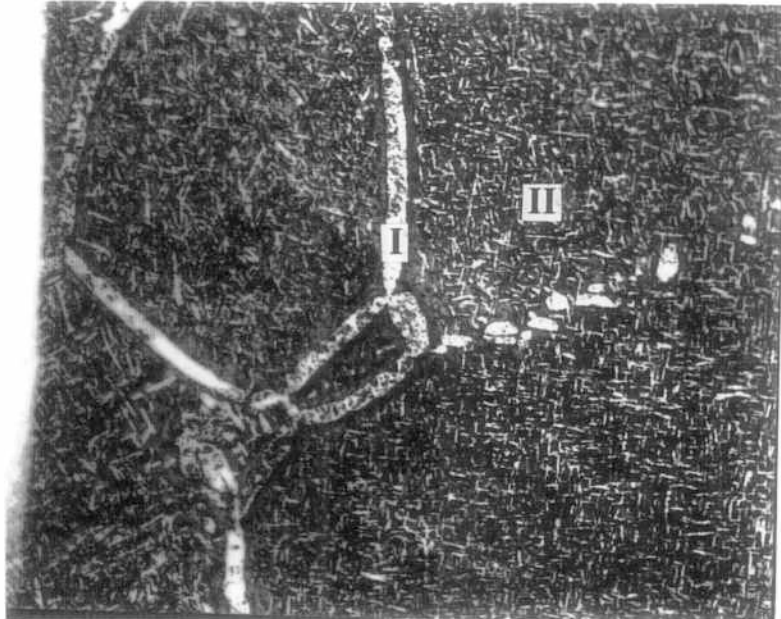


Figura 64: Microscopía Óptica (100X),
 $Zr_{97}Nb_{2.4}Fe_{0.6}$, TT 800 °C (21 días).

La Figura 65 es una imagen digitalizada de microscopía electrónica de barrido tomada a 3200 X.

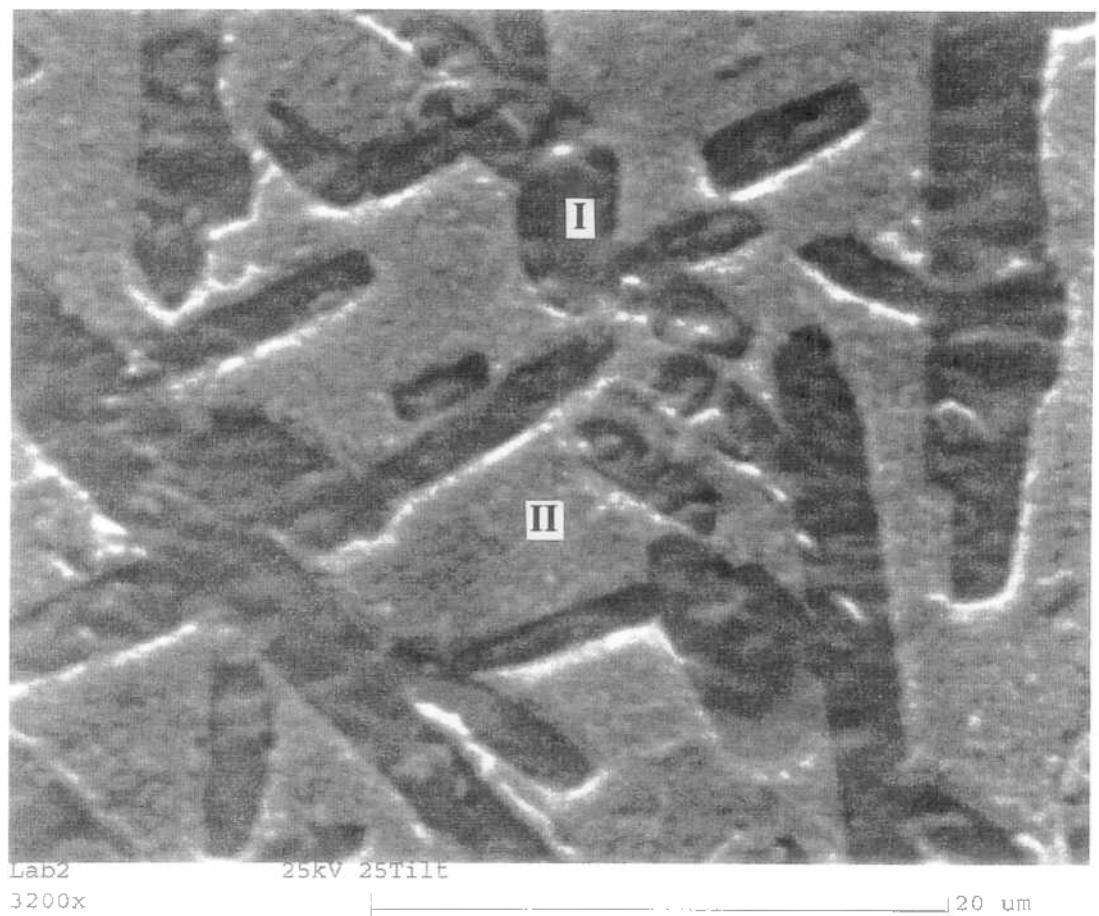


Figura 65: Microscopía Electrónica de Barrido (3200X),
 $Zr_{97}Nb_{2.4}Fe_{0.6}$, TT 800 °C (21 días).

Se observan dos fases: Zr (α) (región I) y Zr (β)^T (región II).

7. c. Material tratado térmicamente a 800 °C (50 días):

7. c. 1. Por DRX se verificó la presencia de la fase:

-Zr (α), hcp, con parámetros de red: $a = 0.323$ nm, $c = 0.515$ nm y $c/a = 1.593$.

7. c. 2. El estudio de microsonda electrónica muestra la presencia de dos fases con las siguientes composiciones promedio (% at.):

	I	II
Zr:	98.9	95.5
Nb:	0.8	3.4
Fe:	0.3	1.1

7. c. 3. La figura 66 es una imagen digitalizada de MEB a 400 X.

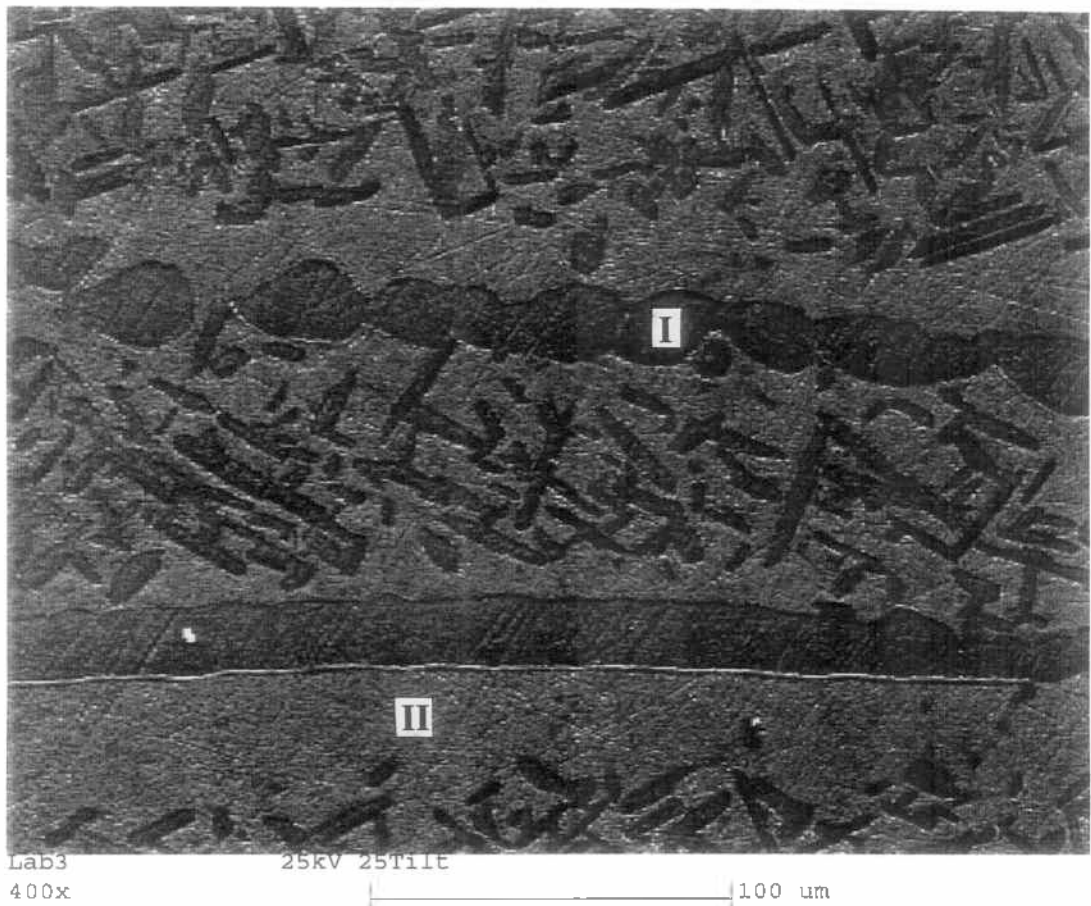


Figura 66: Microscopia Electrónica de Barrido (400 X),
 $Zr_{97}Nb_{2.4}Fe_{0.6}$, TT 800 °C (50 días).

La morfología observada es similar a la presentada en la muestra tratada a la misma temperatura 21 días, se observa una región I (granos y zona oscura) sin contenido de hierro y la región 2 (matriz clara) con escaso contenido de hierro.

El estudio EDAX da los mismos resultados que los obtenidos en las muestras tratadas térmicamente a 800 °C durante 21 días.

Tratamiento Térmico	M E	DRX	SEM
Material de fundición	1 fases: $Zr_{97,1}Nb_{2,2}Fe_{0,7}$	2 fases: Zr (α) (hcp). Zr (β) (cúbica) *	2 fases
800 °C (21 días)	2 fases: $Zr_{99,8}Nb_{0,1}Fe_{0,1}$ $Zr_{94,6}Nb_{3,9}Fe_{1,5}$	1 fase: Zr (α) (hcp).	2 fases
800 °C (50 días)	2 fases: $Zr_{98,9}Nb_{0,8}Fe_{0,3}$ $Zr_{95,5}Nb_{3,4}Fe_{1,1}$	1 fase: Zr (α) (hcp).	2 fases

* Líneas sin identificar.

Tabla 9: Resumen de resultados correspondientes a la aleación $Zr_{97}Nb_{2,4}Fe_{0,6}$.

Discusión:

Del análisis de los resultados obtenidos en la muestra $Zr_{97}Nb_{2,4}Fe_{0,6}$ volcados en forma resumida en la tabla 9, observamos la presencia de las fases Zr (α) y Zr (β)^T, en las muestras tratadas térmicamente, mientras que en la de fundición además de Zr (α) se detectó la retención de la fase cúbica de alta temperatura, Zr (β), a temperatura ambiente.

IV. DIAGRAMA Zr Nb Fe - CONCLUSIONES

1. Resultados obtenidos organizados por estado del material:

Con el objeto de volcar en un diagrama ternario los resultados anteriormente expuestos resumimos en tablas los mismos.

Tabla 10: Material de Fundición

Aleación	M E [% at]			D R X	Microestructura
	Zr	Nb	Fe		
Zr ₅₂ Nb ₁₀ Fe ₃₈	22.0	4.4	73.6	Zr ₃ Fe (ortorrómbica)	3 fases
	41.0	12.2	46.8		
	61.2	7.6	31.2	“Y” (cúbica - Ti ₂ Ni)	
Zr ₆₂ Nb ₁₄ Fe ₂₄	Mucha dispersión			Zr (β) (cúbica) “Y” (cúbica - Ti ₂ Ni)	2 fases
Zr ₆₅ Nb ₁₀ Fe ₂₅	77.2	13.7	9.1	Zr (β) (cúbica)	2 fases
	63.2	7.7	29.1	Y” (cúbica - Ti ₂ Ni)	
Zr _{87.8} Nb _{2.2} Fe ₁₀	93.0	2.3	4.7	Zr (α) (hcp) *	2 fases
	72.5	1.7	25.8	Zr ₃ Fe (ortorrómbica)	
Zr _{68.3} Nb _{1.7} Fe ₃₀	73.5	0.5	26.0	Zr ₂ Fe (tetragonal)	2 fases
	65.9	1.7	32.4	Y” (cúbica - Ti ₂ Ni)	
Zr _{89.5} Nb _{0.9} Fe _{9.6}	93.0	0.8	6.2	Zr (α) (hcp) *	2 fases
	72.5	0.5	27.0	Zr ₃ Fe (ortorrómbica)	
Zr ₉₇ Nb _{2.4} Fe _{0.6}	97.1	2.2	0.7	Zr (α) (hcp)	2 fases
				Zr (β) (cúbica)	

* Zr (α) (hcp) en este caso es Zr (β)^T (β transformada).

Tabla 11: Material tratado térmicamente a 800 °C (21 días)

Aleación	M E [% at.]			D R X	Microestructura
	Zr	Nb	Fe		
Zr ₅₂ Nb ₁₀ Fe ₃₈	37	12	51	Zr ₃ Fe (ortorrómbica)	2 fases
	60	7	33	“Y” (cúbica - Ti ₂ Ni)	
Zr ₆₂ Nb ₁₄ Fe ₂₄	83	14	3	Zr (β) (cúbica)	2 fases
	56	12	32	“Y” (cúbica - Ti ₂ Ni)	
Zr ₆₅ Nb ₁₀ Fe ₂₅	85	11	4	Zr (β) (cúbica)	2 fases
	57	10	33	“Y” (cúbica - Ti ₂ Ni)	
Zr _{87.8} Nb _{2.2} Fe ₁₀	94	2 a 3	3 a 4	Zr (α) (hcp) *	2 fases
	75	0.2	24.8	Zr ₃ Fe (ortorrómbica)	
	66	3	31	“Y” (cúbica - Ti ₂ Ni)	
Zr _{68.3} Nb _{1.7} Fe ₃₀	75	0.0	25	Zr ₃ Fe (ortorrómbica)	2 fases
	65.9	1.7	32.4	“Y” (cúbica - Ti ₂ Ni)	
Zr _{89.5} Nb _{0.9} Fe _{9.6}	99.9	0.0	0.1	Zr (α) (hcp)	3 fases
	95.3	1.2	3.5		
	75.6	0.0	24.4	Zr ₃ Fe (ortorrómbica)	
Zr ₉₇ Nb _{2.4} Fe _{0.6}	94.6	3.9	1.5		2 fases
	99.8	0.1	0.1	Zr (α) (hcp)	

Tabla 12: Material tratado térmicamente a 800 °C (50 días)

Aleación	M E [% at.]			D R X	Microestructura
	Zr	Nb	Fe		
Zr ₅₂ Nb ₁₀ Fe ₃₈	60	7	33	“Y” (cúbica - Ti ₂ Ni)	2 fases
	35	12	53	Líneas sin identificar	
Zr ₆₂ Nb ₁₄ Fe ₂₄	83	14	3	Zr (β) (cúbica)	2 fases
	56.1	12.2	31.7	“Y” (cúbica - Ti ₂ Ni)	
Zr ₆₅ Nb ₁₀ Fe ₂₅	86	11	3	Zr (β) (cúbica)	2 fases
	59	10	31	“Y” (cúbica - Ti ₂ Ni)	
Zr _{87.8} Nb _{2.2} Fe ₁₀	94.5	2.5	3	Zr (α) (hcp) *	2 fases
				Zr ₃ Fe (ortorrómbica)	
	64	4	32	“Y” (cúbica - Ti ₂ Ni)	
Zr _{68.3} Nb _{1.7} Fe ₃₀	75	0.1	24.9	Zr ₃ Fe (ortorrómbica)	2 fases
	65.1	2.4	32.5	“Y” (cúbica - Ti ₂ Ni)	
Zr _{89.5} Nb _{0.9} Fe _{9.6}	99.8	0.0	0.2	Zr (α) (hcp)	3 fases
	95.8	0.9	3.3		
	75.6	0.0	24.4	Zr ₃ Fe (ortorrómbica)	
Zr ₉₇ Nb _{2.4} Fe _{0.6}	98.9	0.8	0.3	Zr (α) (hcp)	2 fases
	95.5	3.4	1.1		

Tabla 13: Material tratado térmicamente a 900 °C (21 días)

Aleación	M E [% at.]			D R X	Microestructura
Zr ₅₂ Nb ₁₀ Fe ₃₈	60	8	32	“Y” (cúbica - Ti ₂ Ni)	2 fases
	36	14	50	Líneas sin identificar	
Zr ₆₂ Nb ₁₄ Fe ₂₄	84	13	3	Zr (β) (cúbica)	2 fases
	54	13	33	“Y” (cúbica - Ti ₂ Ni)	
Zr ₆₅ Nb ₁₀ Fe ₂₅	84	11	5	Zr (β) (cúbica)	2 fases
	59	10	31	“Y” (cúbica - Ti ₂ Ni)	

2. Valores de parámetros de red obtenidos por DRX.

Los resultados del análisis de difracción de rayos X mostraron los siguientes valores de parámetros de red en las fases identificadas.

Tabla 14: Parámetros de red del Zr₃Fe

Aleación	Tratamiento Térmico	Valores de parámetros [nm]
Zr ₅₂ Nb ₁₀ Fe ₃₈	Fundición	a = 0.334 b = 1.054 c = 0.893
	800 °C - 21 días	a = 0.333 b = 1.12 c = 0.876
Zr _{87.8} Nb _{2.2} Fe ₁₀	Fundición	a = 0.316 b = 1.122 c = 0.847
	800 °C - 21 días	a = 0.32 b = 1.072 c = 0.926
	800 °C - 50 días	a = 0.304 b = 1.265 c = 0.863
Zr _{68.3} Nb _{1.7} Fe ₃₀	800 °C - 21 días	a = 0.327 b = 1.107 c = 0.902
	800 °C - 50 días	a = 0.329 b = 1.075 c = 0.887
Zr _{89.5} Nb _{0.9} Fe _{9.6}	Fundición	a = 0.332 b = 1.177 c = 0.898
	800 °C - 21 días	a = 0.331 b = 1.017 c = 0.903
	800 °C - 50 días	a = 0.340 b = 1.116 c = 0.891

Tabla 15 Parámetros de red del Zr₂Fe

Aleación	Tratamiento Térmico	Valores de parámetros [nm]
Zr _{68.3} Nb _{1.7} Fe ₃₀	Fundición	a = 0.644 c = 0.528

Tabla 16 Parámetros de red de la Fase “Y”

Aleación	Tratamiento Térmico	Valores de parámetros [nm]
$Zr_{52}Nb_{10}Fe_{38}$	Fundición	a = 1.217
	800 °C - 21 días	a = 1.214
	800 °C - 50 días	a = 1.216
	900 °C - 21 días	a = 1.212
$Zr_{62}Nb_{14}Fe_{24}$	Fundición	a = 1.219
	800 °C - 21 días	a = 1.219
	800 °C - 50 días	a = 1.218
	900 °C - 21 días	a = 1.216
$Zr_{65}Nb_{10}Fe_{25}$	Fundición	a = 1.221
	800 °C - 21 días	a = 1.216
	800 °C - 50 días	a = 1.224
	900 °C - 21 días	a = 1.218
$Zr_{87.8}Nb_{2.2}Fe_{10}$	800 °C - 21 días	a = 1.219
	800 °C - 50 días	a = 1.221
$Zr_{68.3}Nb_{1.7}Fe_{30}$	Fundición	a = 1.206
	800 °C - 21 días	a = 1.215
	800 °C - 50 días	a = 1.221

Tabla 17 Parámetros de red del Zr (β)

Aleación	Tratamiento Térmico	Valores de parámetros [nm]
$Zr_{62}Nb_{14}Fe_{24}$	Fundición	a = 0.368
	800 °C - 21 días	a = 0.354
	800 °C - 50 días	a = 0.359
	900 °C - 21 días	a = 0.354
$Zr_{65}Nb_{10}Fe_{25}$	Fundición	a = 0.352
	800 °C - 21 días	a = 0.355
	800 °C - 50 días	a = 0.343
	900 °C - 21 días	a = 0.354
$Zr_{97}Nb_{2.4}Fe_{0.6}$	Fundición	a = 0.361

Tabla 18: Parámetros de red del Zr(α)

Aleación	Tratamiento Térmico	Valores de parámetros [nm]
$Zr_{62}Nb_{14}Fe_{24}$	800 °C - 50 días	a = 0.326 c = 0.518 c/a = 1.589
$Zr_{87.8}Nb_{2.2}Fe_{10}$	Fundición	a = 0.325 c = 0.498 c/a = 1.532
	800 °C - 21 días	a = 0.323 c = 0.515 c/a = 1.594
	800 °C - 50 días	a = 0.323 c = 0.520 c/a = 1.609
$Zr_{89.5}Nb_{0.9}Fe_{9.6}$	Fundición	a = 0.324 c = 0.520 c/a = 1.604
	800 °C - 21 días	a = 0.325 c = 0.518 c/a = 1.593
	800 °C - 50 días	a = 0.323 c = 0.515 c/a = 1.594
$Zr_{97}Nb_{2.4}Fe_{0.6}$	Fundición	a = 0.324 c = 0.515 c/a = 1.587
	800 °C - 21 días	a = 0.323 c = 0.516 c/a = 1.577
	800 °C - 50 días	a = 0.323 c = 0.515 c/a = 1.590

3. DIAGRAMA DE FASES Zr-Nb-Fe A 800 °C

En la figura 67, se ha dibujado tentativamente una región del corte isotérmico a 800 °C del diagrama Zr-Nb-Fe, se debe destacar la presencia de la fase que se indicó con la letra "Y". Dicha fase parecería corresponder a la fase T identificada por N. V. Korotkova y Z. M. Alekseeva [25] y [26], de composición $Zr_{52}Nb_{10}Fe_{38}$. Sin embargo en el presente trabajo se determinó que dicha fase presenta un rango amplio de composiciones, con mayor contenido de Zr. También se determinó que la estructura cristalográfica es cúbica tipo Ti_2Ni , con parámetro de red mayor que 1,2 nm. Teniendo en cuenta el trabajo de Nevitt y col. [27], que estudia fases cúbica tipo Ti_2Ni en aleaciones ternarias que contienen Ti, Zr o Hf, y considerando que en sistemas como el Zr-Fe [10], dicha fase aparece como producto de la desestabilización de la fase tetragonal Zr_2Fe con oxígeno, nitrógeno o carbono; en el presente trabajo se propone que la incorporación del Nb para concentraciones mayores que el 1.5 % at. desestabiliza la fase tetragonal Zr_2Fe formando la fase cúbica "Y".

Se debe enfatizar que los bordes de fases propuestos son tentativos. Las figuras 68 y 69 muestran ampliaciones del diagrama de fases propuesto en la figura 67.

También se identificó la presencia de una nueva fase "X" con un contenido de Fe próximo al 50 % at. y de Nb próximo al 10 % at., no habiéndose podido identificar su estructura cristalina.

Respecto de la fase ortorrómbica Zr_3Fe se indica que sólo acepta contenidos de $Nb \leq 0.2$ % at.

En la aleación $Zr_{89.5}Nb_{0.9}Fe_{9.6}$ se identificaron las fases: Zr (α) hcp, Zr (β) bcc, y Zr_3Fe ortorrómbica. Estos resultados resultan contradictorios con los medidos en las otras aleaciones y los indicados en los sistemas binarios. La solución de esta contradicción sólo podrá resolverse con un estudio más detallado de la región.

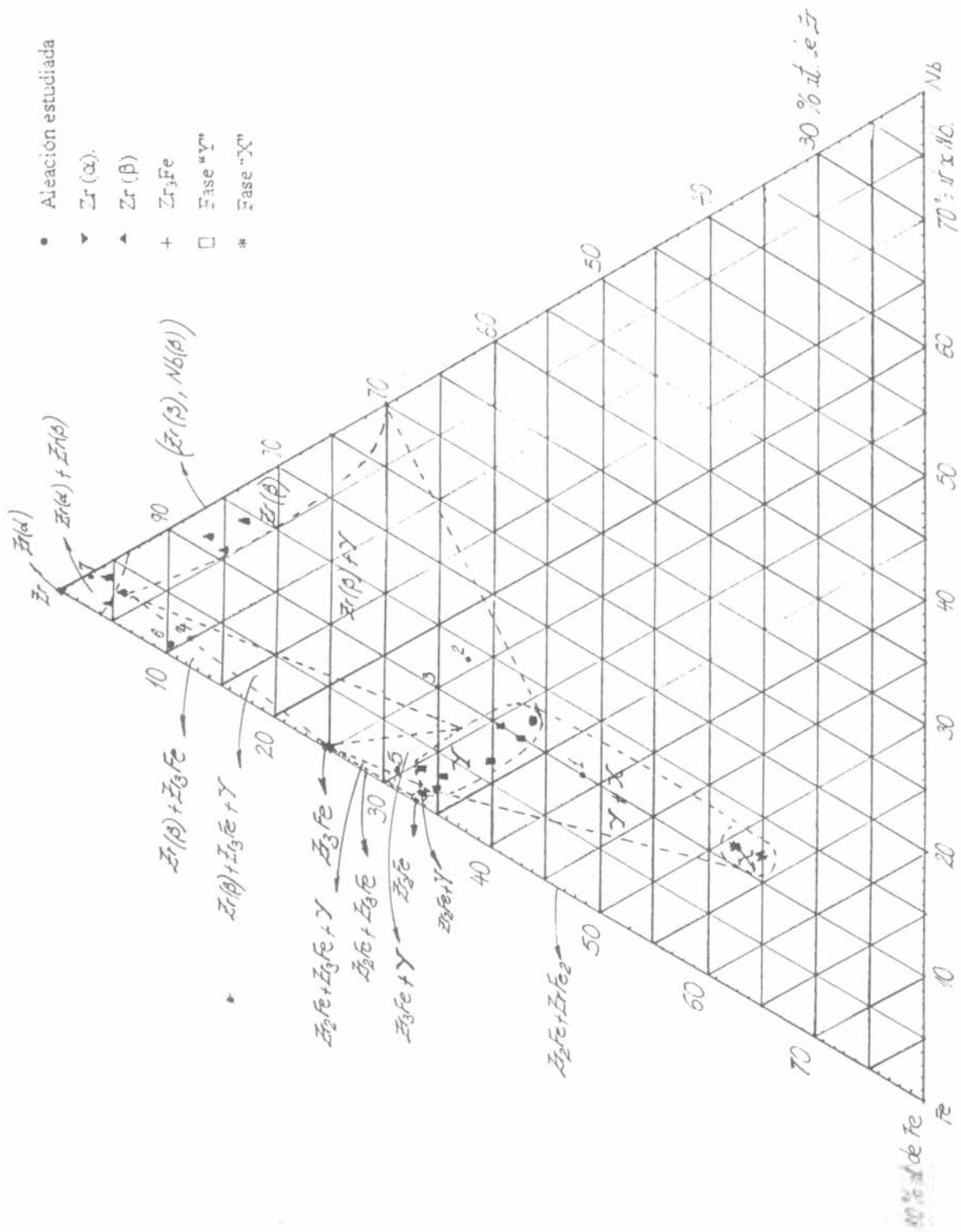


Figura 67: Corte a 800 °C de la región estudiada del sistema Zr-Nb-Fe.

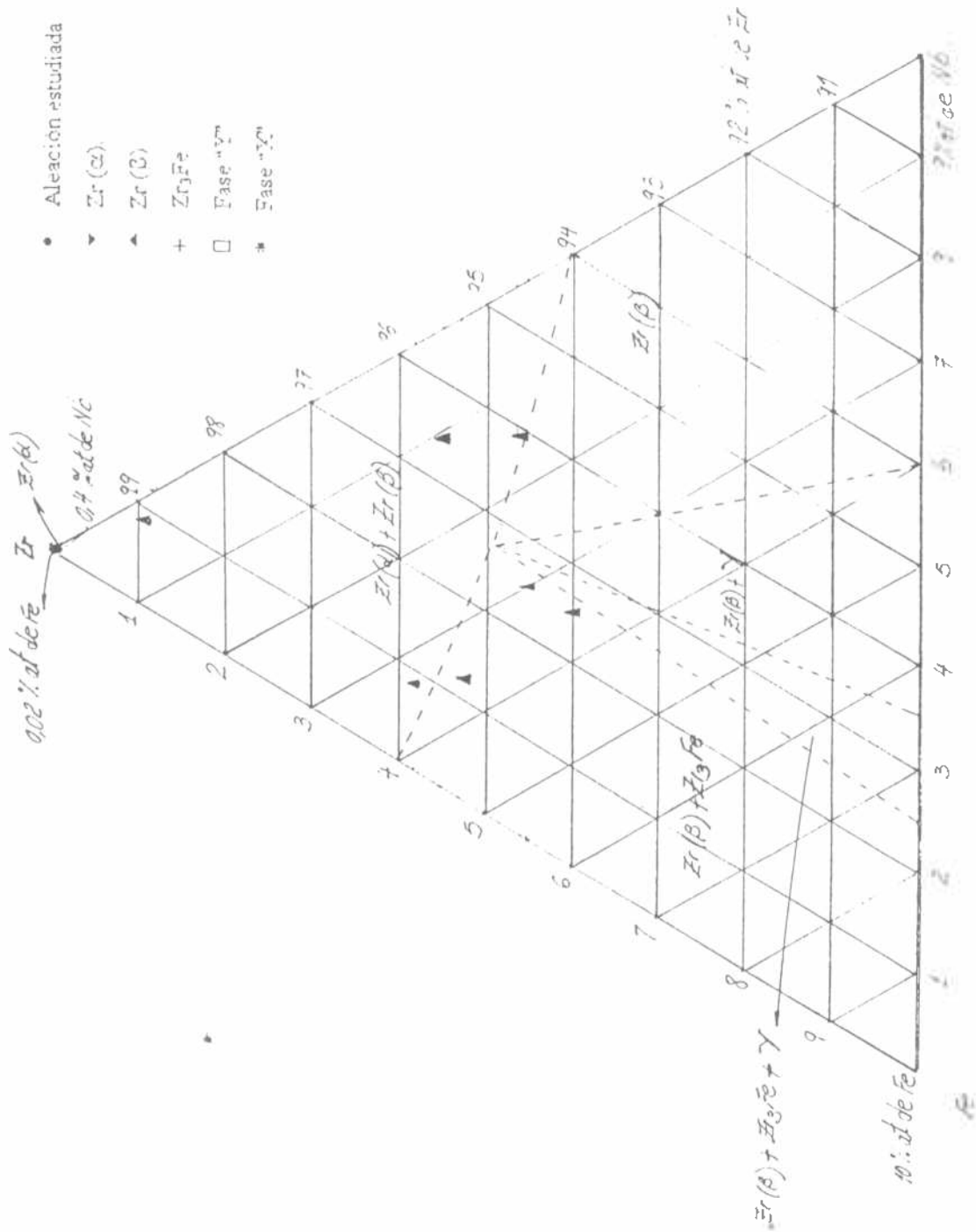


Figura 69: Ampliación de la figura 67 en la región rica en Zr.

4. DIAGRAMA DE FASES Zr-Nb-Fe A 900 °C

En la figura 70 se presenta una zona del corte isotérmico a 900 °C del diagrama Zr-Nb-Fe, sólo se han marcado algunos bordes en forma tentativa a partir de los resultados de las tres aleaciones tratadas térmicamente a esa temperatura (tabla 13). En particular la fase [Zr(β), Nb(β)], la fase cúbica “Y” y la presencia de la fase X. Se señaló la posible existencia de fase líquida (L?), como la propuesta por N.V. KOROTKOVA Y Z. M. ALEKSEEVA [25] Y [26], aunque no fue verificado en el presente trabajo.

Las variaciones de los parámetros de red calculados con el método de Cohen correspondientes a las fases Zr_3Fe (tabla 14), Zr_2Fe (tabla 15) e “Y” (tabla 16) reflejan las diferentes composiciones medidas en cada fase.

Debemos destacar que además de identificarse la fase cúbica “Y”, se calculó su parámetro de red que varió entre 1.206 nm y 1.224 nm. Estas medidas son del mismo orden que las medidas por Nevitt y col. [27] para otros sistemas; como ejemplo indicamos para $Zr_{63.5}Fe_{31.5}O_5$ $a = 1.2189$ nm; para $Hf_{66.7}Co_{31.3}Ni_2$ $a = 1.207$ nm.

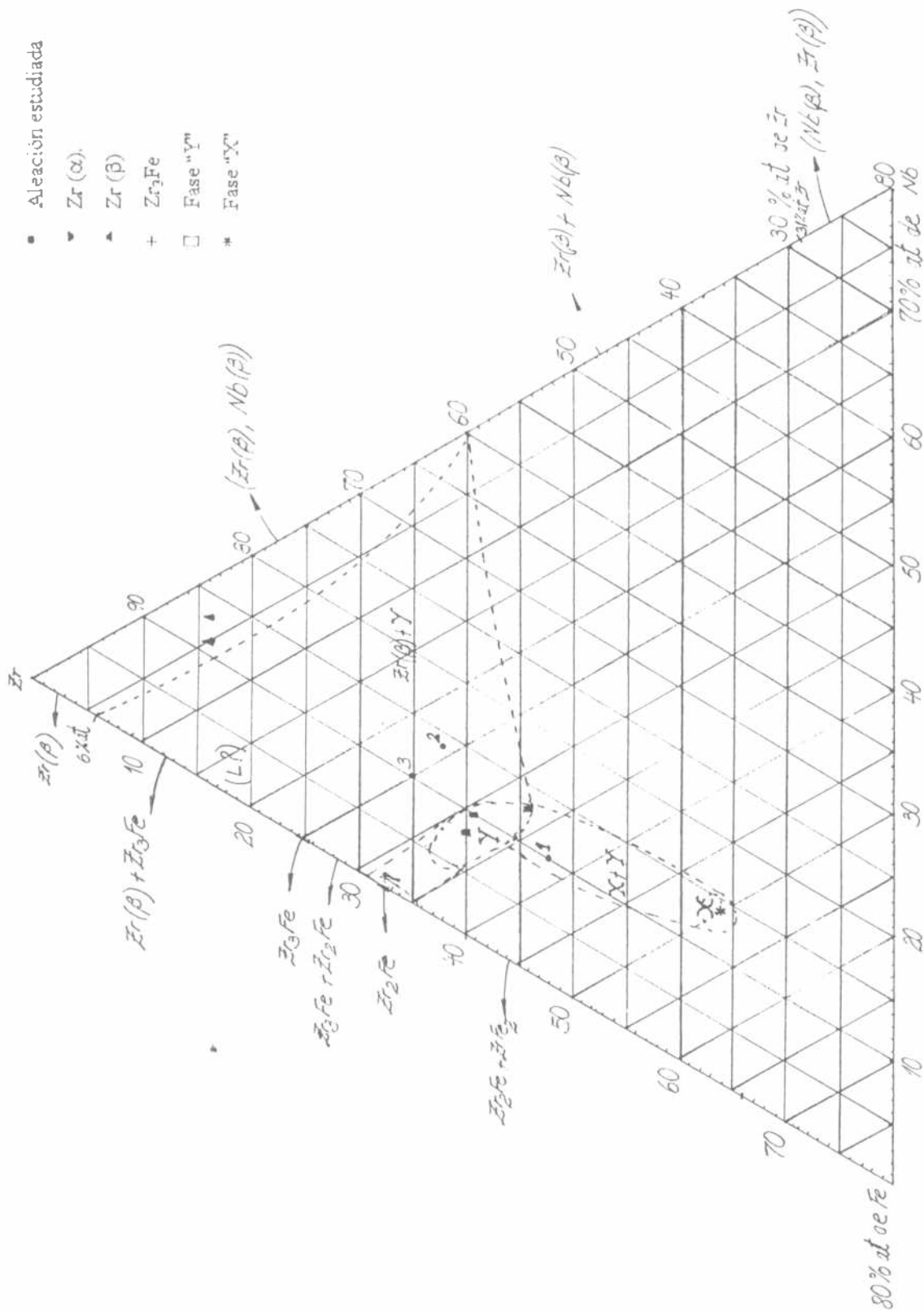


Figura 70: Corte a 900 °C de la región estudiada del sistema Zr-Nb-Fe.

5. CONCLUSIONES

1. Se identificó una nueva fase "Y", cúbica tipo Ti_2Ni , con parámetros de red comprendidos entre $a = 1.206 \text{ nm}$ y $a = 1.224 \text{ nm}$. Su composición varía entre Zr (54 % at - 66% at), Nb (1.7 % at. - 13 % at.), Fe (29.1 % at. -33 % at).
2. Se detectó con microsonda electrónica la existencia de una nueva fase "X", de composición aproximada $Zr_{40}Nb_{10}Fe_{50}$. No se identificó su estructura cristalina.
3. Se identificaron las fases: Zr (α), Zr (β), Zr_3Fe y en la muestra $Zr_{68.3}Nb_{17}Fe_{30}$ de fundición se identificó la fase Zr_2Fe .
4. Se dibujó tentativamente los bordes de fase del corte a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ y se sugieren algunos bordes del corte a $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

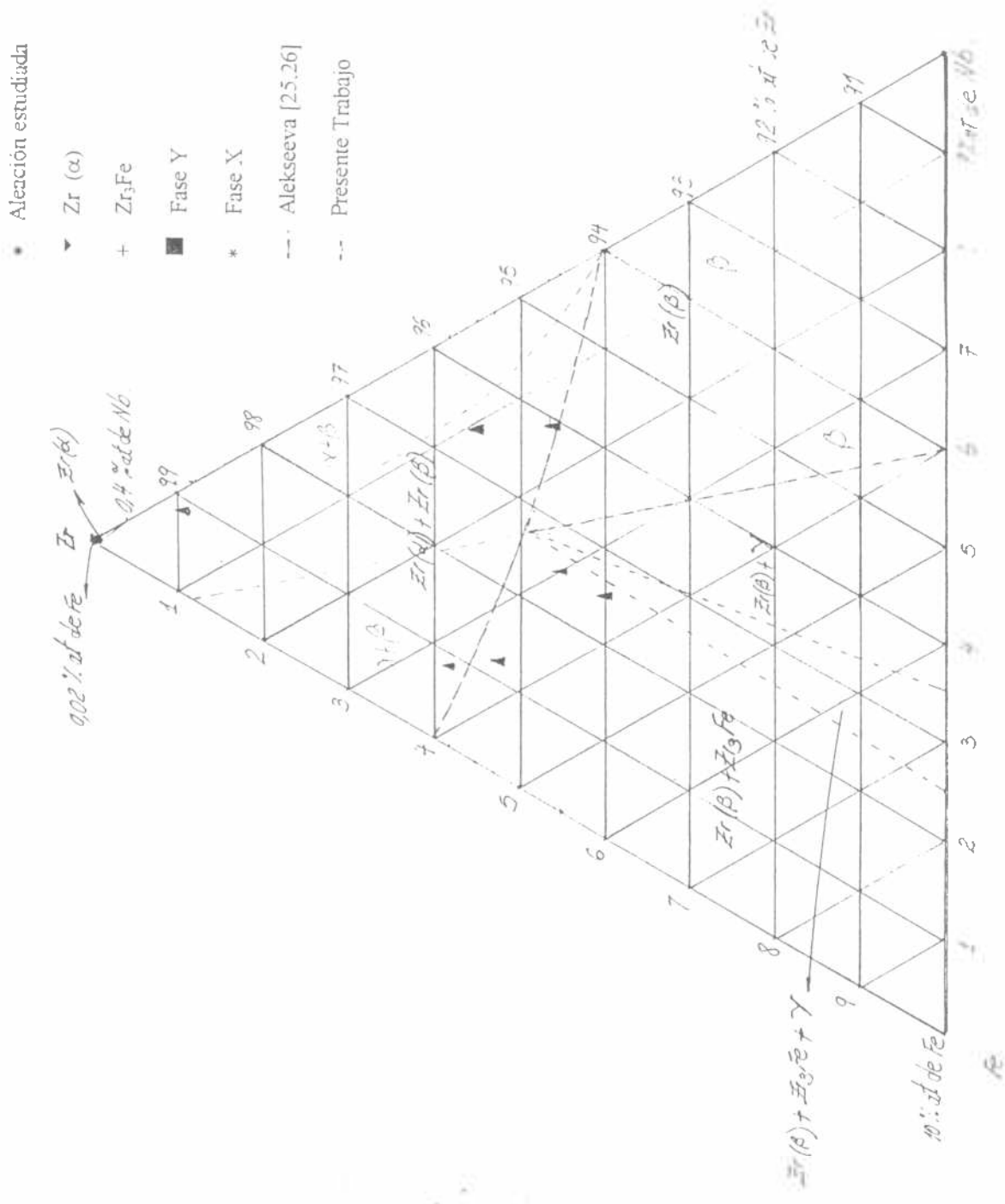


Figura 72: Comparación de la figura 69 con los datos de la literatura.

TEMAS FUTUROS A PARTIR DEL PRESENTE

TRABAJO

- Estudio de la región rica en Zr con bajo contenido de Nb,
Tesis de Licenciatura, C. P. Ramos, (3/8/98).
- Influencia del O y Nb en la estabilidad de la fase Zr_2Fe ,
Tesis de Maestría, D. Mainardi, (1998).
- Caracterización cristalización de las fases "Y" y "X",
abierto a la colaboración con Grupo de Cristalografía.
- Estudio del campo de existencia, en composición, de las fases "X" e "Y",
tema abierto.
- Estudio de la región $Fe-(Zr,Nb)Fe_2$, V. Goldbeck, (1998).
- Otras regiones: $ZrNbFe$ (pp del Zirlo), M. Canay, (1998).

REFERENCIAS

- [1] CHALMERS, B., *"Metalurgia Física"*, Editorial Aguilar, S.A. en Madrid, España, 1968.
- [2] PELTON, A. D., *"Phase Diagrams"* en *"Physical Metallurgy"*, Cahn, R.W., Haanse, P. Editors, 3ra de. I, cap VII, p. 325. 1983.
- [3] MASSALSKI, T. B., *"Structure of Solid Solution"* en *"Physical Metallurgy"*, Cahn, R.W., Haanse, P. Editors, 3ra de. I, cap IV, p. 153. 1983.
- [4] SHEWMON, P. G. *"Transformations in Metals"*, De Mc Graw Hill book Company.
- [5] GIRGIS, K., *"Structure of Intrmetallic Compunds"* en *"Physical Metallurgy"*, Cahn, R.W., Haanse, P. Editors, 3ra de. I, cap V, p. 219. 1983.
- [6] ABRIATA, J., BOLCICH, J. C. *"The Zr (Zirconium) System"*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 3, 1, p. 28. 1982.
- [7] *"Melting Points of the Elements"*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 7, 6, p. 601. 1986.
- [8] XIA, H.; DUCLOS, S.J.; ROUFF, A. L. y VOHRA, Y. K., *"New High-Pressure Phase Transition in Zirconium Metal"*, Physical Review Letters 64 (2), p. 204. 1990
- [9] SWARTZENDRUBER, L. J., Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 3, 2, p. 161. 1982.
- [10] ARIAS, D., GRANOVSKY, M. S., ABRIATA, J., *Fe-Zr diagram*, Phase Diagrams of Binary Iron Alloys, Editor: H Okamoto, A.S.M. International, p. 467. 1993.
- [11] HAYES, E. T., ROBERTSON, A. H., O'BRIEN, W. L., Trans. ASM, 43, p. 888. 1951.
- [12] SVECHNIKOV, V. N., SPEKTOR, A., Ts. Proc Acad. Sci USSR. Chem. Sect. 142, p. 231. 1962.
- [13] SVECHNIKOV, V. N., PAN, V. M., SPEKTOR, A. Ts. Russ. J. Inorg. Chem., 8, 9, p. 1106. 1963.
- [14] MALAKHOVA, T. O., ALEKSEEYEVA, J. Less-Common Met., 81, p. 293. 1981.
- [15] MALAKHOVA, T. O.; KOBÝLKIN, A. N., Russ Metall., 2, p. 187. 1982.
- [16] AUBERTIN, F., GONSER, U., CAMPBELL, S. J., WAGNER, H. G., Z. Metallkd., 76, 4, p. 237. 1985.

- [17] M. S.GRANOVSKY, *Fases Precipitadas en Zircaloy 4 - Fases de Laves*, Tesis de Doctorado en Ciencias Físicas, Universidad Nacional de la Plata, 1993
- [18] PEARSON HANDBOOK OF CRYSTALLOGRAPHIC DATA, pp. 3303, 3309, 3310, 3420 y 3421.
- [19] ABRIATA, J , BOLCICH, J. C. "*The Nb-Zr (Niobium-Zirconium) System*", Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 3, 1, p. 34. 1982.
- [20] OKAMOTO, H., Journal of Phase Equilibria, 14, 5, p. 650. 1993.
- [21] ALEKSEEVA, Z. M., KOROTHOVA, N. V., Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metall. 4, p. 202. 1989.
- [22] KUBASCHEWSKI, O., Iron Binary Phase Diagrams, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, p. 70. 1982.
- [23] BEJARANO, J. M. Z., GAMA, S., RIBEIRO, C. A., EFFENBERG, G., and SANTOS, C., Z. Metallkd., 82 (8), p. 615-620. 1991.
- [24] PAUL, E., SWARTZENDRUBER, Bull. Alloy of Phase Diagrams, 7(3), p. 248-254. 1986.
- [25] N.V. KOROTKOVA, Z. M. ALEKSEEVA, Investia Akademii Nauk SSSR, Metall, 3, p. 207. 1989.
- [26] Z. M. ALEKSEEVA, N.V. KOROTKOVA, Investia Akademii Nauk SSSR, Metall, 1, p. 199. 1989.
- [27] NEVITT, M. V., DOWNEY, J.W., MORRIS, R.A. Transformations of Metal, Society of AIME, LI 8, p.1019, 1960.
- [28] INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFRACTION DATTA 1987.
- [29] CULLITY, B. D., "*Elements of X-Ray Diffraction*", Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1978.