

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”

**Equilibrio de fases en zona rica en circonio del sistema
Circonio-Cromo y su extensión al ternario con Estaño^(*)**

por Ing. Rubén Omar González

Director

Dr. Luis M. Gribaudo

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

República Argentina

2006

RESUMEN

Las aleaciones de base circonio denominadas Zircaloy-2 y Zircaloy-4, utilizadas en la manufactura de componentes internos de los reactores nucleares, contienen cromo y estaño que, junto al hierro, son los principales metales agregados para lograr adecuadas propiedades durante su fabricación y cuando los elementos construidos se encuentran en funcionamiento. También el contenido de oxígeno juega un importante papel en las propiedades de estas aleaciones.

Las microestructuras resultantes de los procesos de elaboración o de los cambios que se manifiestan durante el servicio son complejas, comprendiendo fases en solución sólida y, eventualmente, precipitados diversos.

El conocimiento de las fases en los diferentes estados de equilibrio en el rango de temperaturas en donde se realizan los tratamientos térmicos es tecnológicamente importante para un adecuado diseño de las operaciones de construcción de componentes y para evaluar su posterior comportamiento dentro del reactor

Los trabajos publicados relacionados con el sistema circonio-cromo fueron evaluados críticamente en la década del 80. La zona del diagrama correspondiente al eutéctico $L \leftrightarrow \beta + \text{ZrCr}_2$ fue dibujada en trazos, significando que representan condiciones no totalmente establecidas, deducida a partir de la información publicada en la literatura científica hasta ese momento y considerando una apreciable cantidad de trabajos de diferentes autores que proponen temperaturas entre 1270 y 1370 ± 8 °C y concentraciones de cromo de la fase cúbica β desde ~ 22 hasta 28 % at. Igualmente fue dibujada en trazos la zona de la transformación eutectoide $\beta \leftrightarrow \alpha + \text{ZrCr}_2$ para la cual han sido propuestas temperaturas entre 830 ± 10 °C y 836 °C y concentraciones de cromo en % at. de la fase β desde $1,22$ hasta $\sim 1,74$ y de $\leq 0,49$ para la fase α .

El presente trabajo tiene como uno de los objetivos especificar más certeramente las condiciones termodinámicas de esas transformaciones.

Para ello, se estudian aleaciones de circonio con $0,3$, 1 , 2 , 4 , 15 , 26 y $26,5$ % at. de cromo tratadas térmicamente por largos periodos entre 840 y 950 °C y con tenores de alrededor de 1100 y 420 ppm en peso de oxígeno en el circonio utilizado para fabricarlas.

Se discuten los resultados de las mediciones de las temperaturas de transición en estado sólido en estas aleaciones determinadas por ensayos de resistividad eléctrica.

Se presentan gráficamente sobre triángulos de Gibbs, los equilibrios entre las soluciones sólidas α y β y el intermetálico cúbico C15 denominado *fase de Laves* ZrCr_2 , en la zona rica en composición de circonio del sistema Zr-Cr-O .

El sistema ternario Zr-Cr-Sn , ha sido, hasta ahora, solamente estudiado por investigadores rusos en las décadas del 60 y del 70. Las condiciones experimentales, fundamentalmente los métodos de caracterización y medición de composición de las fases, han evolucionado desde los años en que fueron publicados esos trabajos y justifican la realización de una nueva evaluación.

Consecuentemente, se fabricaron ocho aleaciones de diferentes composiciones con un máximo en cromo y estaño de 15 at. %. Fueron luego tratadas térmicamente en temperaturas que están dentro del rango en donde suceden las principales transformaciones que involucran las fases soluciones sólidas ricas en circonio. Se presentan los cortes isotérmicos de los equilibrios a 860 , 900 , 960 y 980 °C y las proyecciones de las superficies *liquidus* y *solvus* propuestas.

Se modela termodinámicamente el sistema ternario Zr-Cr-Sn con el programa Thermo-Calc utilizando datos experimentales obtenidos en esta tesis. Se comparan los resultados de los equilibrios con los que se obtienen del cálculo computacional.

ABSTRACT

Zircaloy-2 and Zircaloy-4 are zirconium-based alloys usually used for manufacturing internal components of nuclear reactors. These alloys contain chromium and tin which, together with iron, are the principal metals added in order to achieve suitable properties during the fabrication and when the elements are on active service. Oxygen contents also play an important role in the properties of these alloys.

The resultant microstructures, either from the elaboration processes or due to the changes that are produced during the service, are complex. They include phases in solid solution, and eventually, different kinds of precipitates.

The knowledge of the phases in the different equilibrium conditions, in the range of temperatures where the heat treatments are accomplished, is technologically important for a suitable design of the manufacturing operations of the components and for evaluating the evaluating behaviour inside the reactor.

The published works related to the zirconium-chromium system were evaluated critically in the 1980s. In the proposed binary diagram the zone corresponding to the eutectic $L \leftrightarrow \beta + \text{ZrCr}_2$ was drawn in dashed lines in order to represent conditions not totally established, deduced from the information published in the scientific literature up to that time and considering a valuable quantity of works of different authors who proposed temperatures among 1270 and 1370 ± 8 °C and chromium concentrations in the cubic phase β from ~ 22 up to 28 at. %. Similarly, the eutectoid transformation $\beta \leftrightarrow \alpha + \text{ZrCr}_2$ zone was drawn in dashed lines and the proposals for the temperature of the reaction were among 830 ± 10 °C and 836 °C and chromium concentrations in at. % of the phase β from $1,22$ up to $\sim 1,74$ and $\leq 0,49$ for the hexagonal phase α .

One of the purposes of this work is to specify more accurately the thermodynamic conditions of these two transformations.

In order to attempt this, the study is done on zirconium-based alloys containing $0,3$, 1 , 2 , 4 , 15 , 26 and $26,5$ at. % of chromium, heat treated by long periods between 840 and 950 °C. The samples contained about 1100 and 420 ppm in wt. % of oxygen coming from the zirconium used to elaborate the alloys.

Results of the measurements of the transition temperatures in the solid state in these alloys, determined by electrical resistivity analysis, are discussed.

Equilibrium between solid solutions α and β and the cubic C15 intermetallic named *Laves phase* ZrCr_2 , in the zirconium-rich zone of the Zr-Cr-O system are drawn on Gibbs triangles.

On the other hand, the ternary Zr-Cr-Sn system has only been studied by Russian investigators in the 60's and 70's decades. The experimental conditions, specially the methods of characterization and measurement of the composition of the phases in equilibrium, have evolved from the years in which those works were published and thus justify the accomplishment of a new evaluation.

Consequently, eight different compositions alloys with a maximum of chromium and tin of 15 at. % were elaborated for the study. They were heat treated at temperatures inside the range where the principal transformations, involving the solid solution phases in the zirconium rich zone, are produced. Isothermal sections at 860 , 900 , 960 and 980 °C and the projections of the *liquidus* and the *solvus* projections are proposed.

The ternary system Zr-Cr-Sn has been thermodynamically modelled using the Thermo-Calc software and experimental information obtained in this thesis. The results of the equilibriums are compared with those calculated from the computational calculus.

A Mamá y a mis amores Ornella, Luciano y Rita.

A mi querido Viejo que siempre estará conmigo.

I- INTRODUCCION

I-a- Generalidades

Muchos de los componentes críticos utilizados en reactores nucleares de potencia se construyen empleando como material aleaciones de base circonio.

El circonio es un metal de transición que, dada su propiedad de baja captura neutrónica, resulta conveniente para el uso en tecnología nuclear.

Para este fin se lo utiliza normalmente en el estado de aleación, siendo él el componente básico y otros elementos tales como estaño, cromo, hierro, niobio, etc., los agregados específicamente para el mejoramiento de determinadas propiedades relacionadas con la resistencia mecánica, el comportamiento frente a la corrosión y a la radiación, la inalterabilidad en el tiempo, etc.

El agregado de cromo en cantidades del orden de 0,1 % en peso y de estaño en el orden de 2 % en peso constituyen, junto con el hierro, los componentes principales de aleaciones aptas para la construcción de componentes críticos para ser utilizados en reactores de potencia. Tales las denominadas comercialmente Zircaloy-2 y Zircaloy-4.

Una de las herramientas fundamentales para iniciarse en el conocimiento de las propiedades de este tipo de aleaciones, en el posterior desarrollo de las técnicas más adecuadas para su elaboración y en la predicción del comportamiento en condiciones de trabajo es el denominado 'diagrama de equilibrio de fases'.

Los diagramas de equilibrio de los sistemas conocidos son generalmente utilizados con diferentes finalidades: para conocimiento de las fases estables bajo determinadas variables termodinámicas que impondrá el uso del componente construido con esa aleación y para definición de las condiciones más adecuadas para efectuar las distintas etapas del proceso de fabricación. De aquí, el valor tecnológico que tienen y la importancia de que estas representaciones gráficas sean lo más precisas y certeras posibles.

Partiendo de que existen numerosos trabajos publicados del sistema binario Zr–Cr, el presente trabajo está dedicado a su estudio a partir de considerar la influencia del oxígeno (dado que es conocido que el Zr es sumamente ávido de este elemento), y a extrapolar los resultados a la aleación binaria propiamente dicha o sea con concentración nula de este elemento. Posteriormente los resultados obtenidos son considerados para el estudio del sistema ternario Zr-Cr-Sn, fundamentalmente en la zona de interés tecnológico, que es la de aleaciones de concentración rica en circonio.

I-b- Objetivos

El objetivo del presente trabajo es la determinación de los dominios termodinámicos de existencia de las fases estables que se forman en el sistema binario circonio-cromo (Zr-Cr) y de su extensión al ternario conteniendo estaño (Zr-Cr-Sn), los equilibrios que se presentan entre ellas a cuatro diferentes temperaturas y en composiciones correspondientes a la zona rica en circonio. Considerando la influencia del oxígeno en el sistema binario inicial, se estudian, además, los equilibrios del sistema circonio-cromo-oxígeno (Zr-Cr-O).

I-c- Antecedentes

Se presentan a continuación algunas propiedades y características de los elementos constitutivos de los sistemas en estudio.

I-c-1- El circonio

El circonio es un elemento de transición cuyo número atómico es 40 y peso atómico 91,22, que está clasificado en el subgrupo IVb de la tabla periódica junto con el titanio y el hafnio. Su concentración en la corteza terrestre está estimada en 220 ppm, es parecida a la del bario (250 ppm) y a la del cromo (200 ppm) [83Kir]. Forma un óxido muy estable llamado circonia de composición ZrO_2 .

Presenta una transformación alotrópica ($\alpha Zr \leftrightarrow \beta Zr$) a 1136 K (863 °C) [76Alc]. La fase estable a baja temperatura (α) posee estructura hexagonal compacta (hcp) y la de alta temperatura (β) estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc). El punto de fusión del circonio es de 2128 K (1855 °C).

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

I-c-2- El cromo

En 1792 es mencionado por primera vez un mineral de plomo de color rojo, conocido actualmente como crocoisita (PbCrO_4) obtenido en Siberia, del cual en 1797 se descubre un elemento llamado cromo (del griego *chroma*=color) denominado así por ser de un color intenso [83Kir]. Un año después se logra aislar el cromo por calentamiento con carbón de un sesquióxido de cromo. En 1854 se consigue obtener el elemento puro por electrólisis del cloruro cromoso. En 1893 se encuentra que el óxido de cromo puede ser reducido con carbón en un horno eléctrico y en 1889 se obtienen grandes cantidades de cromo libres de carbono por reducción del óxido con aluminio.

De número atómico 24, peso atómico 52,01 y punto de fusión 1863 °C, pertenece al grupo VIb de la tabla periódica junto con el molibdeno y el tungsteno. De color blanco azulado y muy alta dureza, cristaliza en el sistema cúbico centrado en el cuerpo (bcc). Su utilización principal es como aleante (en aceros por ejemplo) o en cromados superficiales.

No se encuentra en estado libre en la naturaleza pero esta ampliamente distribuido en muy pequeñas cantidades. El color rojo de los rubíes o el verde de las esmeraldas como así los colores característicos de otros minerales es debido a trazas de cromo. El único mineral comercialmente importante para la extracción del cromo es la cromita (FeCr_2O_4).

I-c-3- El estaño

El estaño es un metal que ha sido usado por el hombre desde tiempos muy remotos [83Kir]. Se desconoce cuándo y dónde fue descubierto pero existen evidencias de que fue usado entre los años 3500 y 3200 A.C. De los nueve compuestos de estaño que existen naturalmente en la corteza terrestre, el único de importancia es el óxido denominado casiterita y de composición SnO_2 .

Pertenece al grupo IVa de la tabla periódica al igual que el carbono, el silicio, el germanio y el plomo. Su número atómico es 50 y peso atómico 118,7. Se presenta bajo dos formas cristalinas: una estable a temperaturas inferiores a 286 K (13 °C) denominada estaño gris αSn de estructura cúbica tipo diamante (fcc) y otra estable a temperaturas entre 286 K y 505 K (232 °C), el estaño blanco βSn , con estructura tetragonal centrada en el cuerpo (bct).

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

La forma más familiar de este metal es la del estaño blanco. El gris se forma cuando el estaño de muy alta pureza es sometido a temperaturas inferiores a 0 °C. La transformación alotrópica se retarda si el estaño contiene pequeñas cantidades de bismuto, plomo o antimonio. La aparición del estaño gris es rara porque el inicio de la transformación requiere, en algunos casos, tiempos del orden de años de permanencia a temperaturas inferiores a -40 °C.

I-c-4- Sistemas binarios

Uno de los primeros trabajos publicados del sistema Zr-Cr fue realizado por R.F. Domagala y col. en el año 1953 [53Dom]. Antes, en [52Hay] se había publicado un diagrama parcial y en bibliografía de difícil acceso, uno completo [52McQ]. En [53Dom] se citan estos trabajos y se tienen en cuenta sus resultados. Además, estos autores fabrican un conjunto de 35 aleaciones de base circonio con concentraciones de cromo que varían desde 0,28% a 84,9% en peso y realizan los posteriores tratamientos térmicos para obtener las correspondientes composiciones de equilibrio, a temperaturas comprendidas entre los 600 y 1350°C durante 2 h para las mayores temperaturas y 360 h para las menores. Con posteriores estudios metalográficos, análisis térmico (utilizando la técnica de visualización de la primera gota líquida para determinar temperaturas de fusión relativamente altas) y difracción de rayos X, se propone el siguiente diagrama de equilibrio, Figuras I-1, I-2 y I-3:

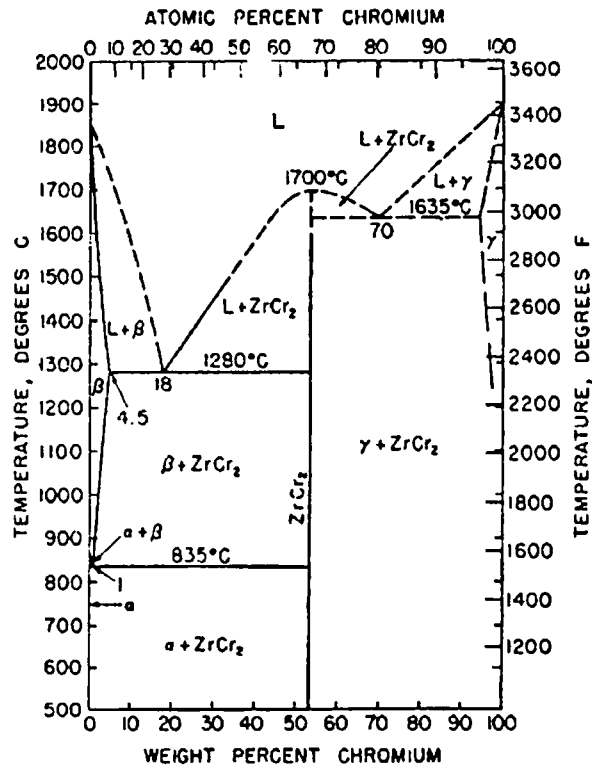


Figura I-1- Diagrama Zr-Cr propuesto en [53Dom]

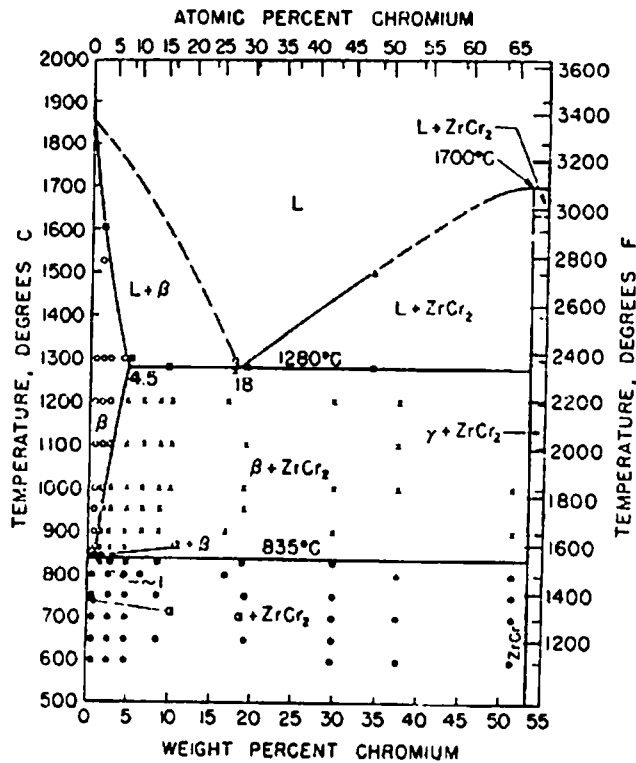


Figura I-2- Detalle del diagrama Zr-Cr propuesto en [53Dom] del lado del circonio

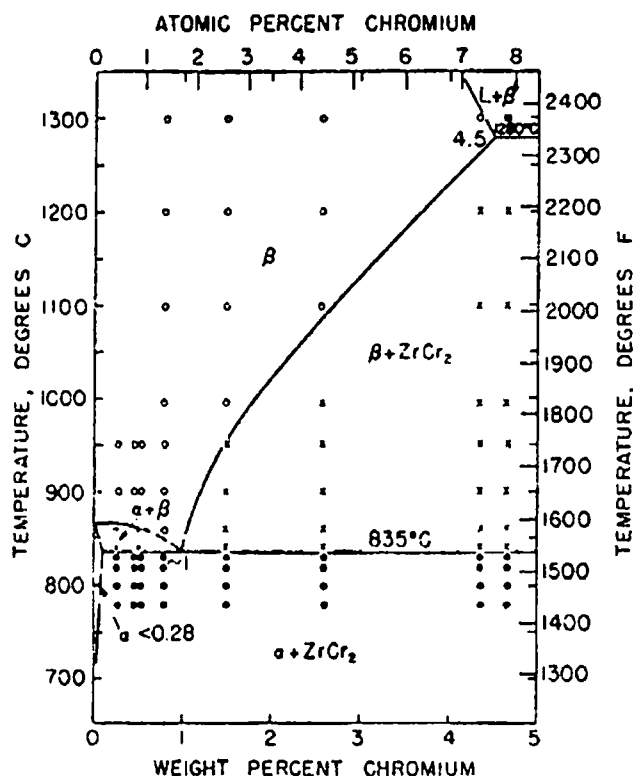


Figura I-3- Detalle del diagrama Zr-Cr propuesto en [53Dom] ampliando la zona de la transformación eutectoide

En la Figura I-1 se observa el diagrama propuesto completo, mientras que en la Figura I-2 se ve en mayor detalle la zona correspondiente a la transformación eutéctica $L \leftrightarrow \beta + \text{ZrCr}_2$, en donde la concentración en peso de Cr del líquido (L) es 18 % y la temperatura 1280 °C con un límite de solubilidad máximo del Cr en la fase β de 4,5 %. En el detalle de la Figura I-3 se puede observar ampliada la zona de la transformación eutectoide $\beta \leftrightarrow \alpha + \text{ZrCr}_2$ en donde la solubilidad de Cr en β disminuye hasta aproximadamente un 1 % en peso a la temperatura de 835 °C. A esta temperatura la máxima solubilidad del Cr en la fase α se encuentra por debajo del 0,28 % en peso.

Posteriormente, en 1969, W.M. Rumball y col. [69Rum] realizan el estudio del sistema Zr-Cr, pero más específicamente en la zona rica en Zr, fabricando aleaciones de concentración hasta 2,5 % en peso de Cr y sólo una de 25 %. Contenían desde 41 hasta 2400 ppm de O y una cantidad relativamente alta de Fe, 850 ppm. Los tratamientos térmicos para lograr el equilibrio no superaron 91 h. En este trabajo se utilizan conjuntamente varias técnicas de análisis, metalografía, difracción de rayos X y de electrones, microsonda electrónica, dureza y análisis térmico.

Los resultados más significativos relacionados con el presente estudio son: límite de fases $\alpha+\beta+\text{ZrCr}_2/\alpha+\beta$ en la aleación global de 1,25 % en peso de Cr (2,17 at. %) determinado metalográficamente en $835 \pm 5^\circ\text{C}$; comprobación de que el oxígeno tiene un efecto insignificante en la temperatura de la transformación eutectoide $\beta \leftrightarrow \alpha+\text{ZrCr}_2$; determinación del dominio de composiciones posibles de la fase β en la transformación eutectoide entre 0,7 y 0,95 %Cr en peso (1,22 – 1,65 at.%); verificación que la adición de oxígeno extiende la zona del equilibrio trifásico $\alpha+\beta+\text{ZrCr}_2$ pasando, en concordancia con la regla de las fases, de ser una transformación invariante a una monovariante, Figura I-4; observación de la aparición de la fase ω en una única aleación, la de 2,5 % de Cr en peso (4,31 at.%), y determinación de la composición (53,1 % en peso), de la estructura (C15, cúbica, tipo MgCu_2) y el correspondiente parámetro de red ($a = 7,21 \text{ \AA}$) de los precipitados ZrCr_2 en la aleación de 25 % en peso de Cr.

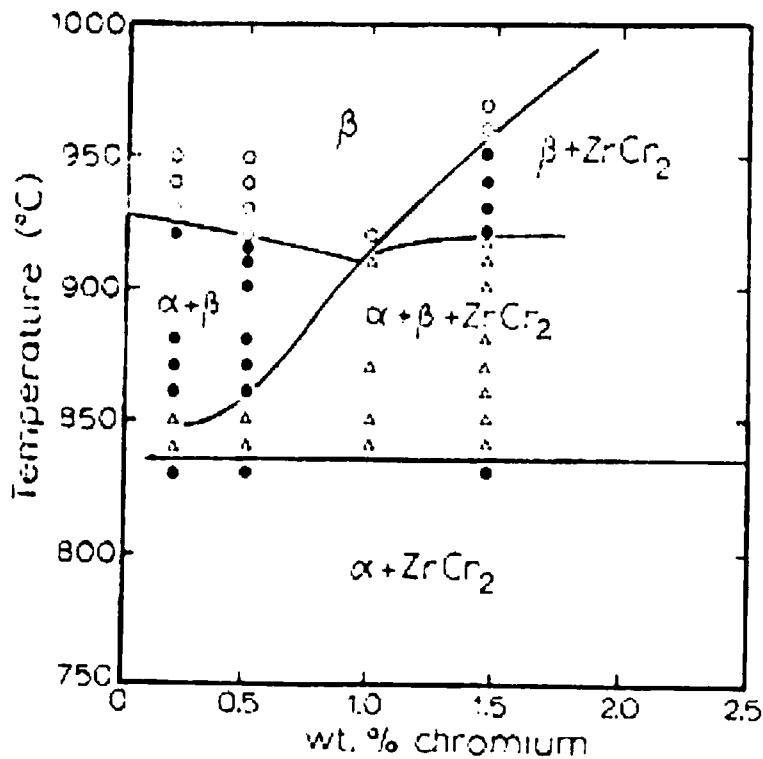


Figura I-4- Diagrama pseudobinario Zr-Cr-O para 1050 ppm de oxígeno presentado por [74Rum]

En el estudio realizado en 1976 por L.H. Keys y col. [76Key] con el objetivo de determinar un buen elemento aleante para endurecer el circonio, se analiza una serie de aleaciones con composición de Cr entre 0,5 y 2,5 % en peso tratando isotérmicamente

durante 10 min desde 1000 a 1250 °C para homogeneizar en fase β . No se mencionan las composiciones de los elementos que impurifican los metales que se utilizan para la fabricación. La caracterización de las fases fue realizada por microscopía óptica y de transmisión. Como resultado se comenta que existirían dos factores con importante efecto en la resistencia mecánica, el contenido de Cr y la velocidad del enfriamiento a partir de la estructura estabilizada en fase β . Se estima en menos de 0,28 at. % la mayor solubilidad de Cr en la fase α que corresponde a la del equilibrio en el eutectoide, y en aproximadamente 1,5 % (presumiblemente en at. %) la concentración de la fase β en la transformación eutectoide. Consideran que la microestructura de las aleaciones de hasta 1,5 % en peso de Cr y templadas en agua es martensítica, que en las de más de 1,8 % la martensita es gradualmente remplazada por lo que les parece ser β retenida. En la de 2,5 % en peso (4,31 at. %) templada en agua estaría compuesta de sólo granos de fase ω .

En 1986 Arias y col. [86Ari] realizan la evaluación crítica de los resultados de los trabajos realizados hasta ese momento relacionados con este sistema, proponen el diagrama presentado en la Figura I-5 con el correspondiente detalle de la zona de estudio en esta tesis en la Figura I-6.

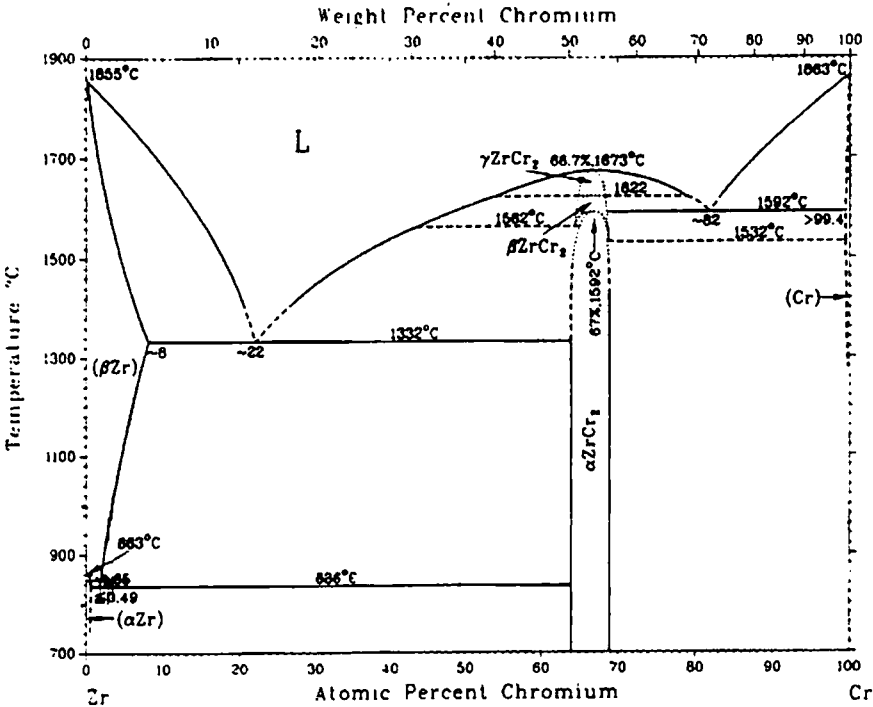


Figura I-5- Sistema binario Zr-Cr propuesto en [86Ari]

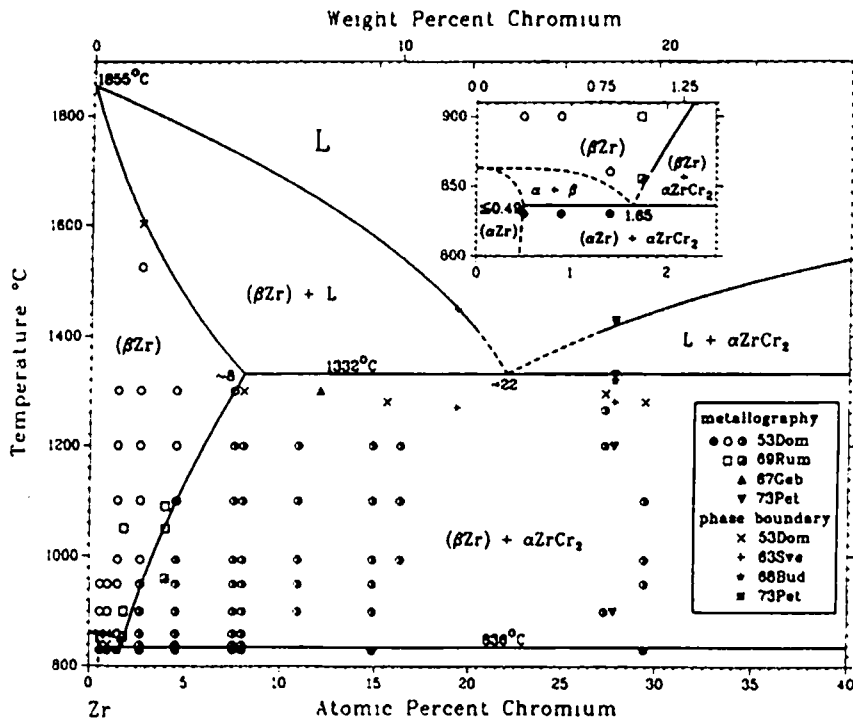


Figura I-6- Detalle del diagrama propuesto en [86Ari] de la zona rica en circonio con las transformaciones eutéctica y eutectoide correspondientes

Las condiciones de las transformaciones de fases que se producen en este sistema la recopilan en una tabla cuya copia se muestra en la denominada Tabla I-1. La temperatura de la transformación eutectoide $\beta \leftrightarrow \alpha + \text{ZrCr}_2$ es evaluada en 836 °C y la de la reacción eutéctica $L \leftrightarrow \beta + \text{ZrCr}_2$ de acuerdo a lo publicado en [73Pet].

Reaction	Compositions of the respective phases. at.% Cr			Temperature. °C	Reaction type
$L = (\beta\text{Zr}) + \alpha\text{ZrCr}_2$	~22	~8	64	1332	Eutectic
$(\beta\text{Zr}) = (\alpha\text{Zr}) + \alpha\text{ZrCr}_2$	1.65	≤0.49	64	836	Eutectoid
$L = \beta\text{ZrCr}_2 + (\text{Cr})$	~82	~69	>99.4	1592	Eutectic
$L = \gamma\text{ZrCr}_2$		66.7		1673	Congruent
$\beta\text{ZrCr}_2 = L - \alpha\text{ZrCr}_2$	~64	~44	~65	1562	Metatectic
$\beta\text{ZrCr}_2 = \alpha\text{ZrCr}_2 + (\text{Cr})$	~69	<69	>99.4	1532	Eutectoid
$\alpha\text{ZrCr}_2 = \beta\text{ZrCr}_2$		~67		~1592	Congruent
$\gamma\text{ZrCr}_2 = \beta\text{ZrCr}_2$		?		~1622	?
$L = (\beta\text{Zr})$		0		1855	Melting
$(\beta\text{Zr}) = (\alpha\text{Zr})$		0		863	Allotropic transformation
$L = (\text{Cr})$		100		1863	Melting

Tabla I-1- Transformaciones de fases del sistema Zr-Cr propuestas en la evaluación crítica de [86Ari]

También en la literatura científica se pueden encontrar varios trabajos publicados relacionados con el modelado termodinámico de las fases de este sistema binario

considerando a la fase intermetálica del tipo de Laves ZrCr_2 como un compuesto lineal [75Kau] y que tienen en cuenta el polimorfismo de esta fase (cF24 denominada αZrCr_2 , hP24 llamada βZrCr_2 y hP12 conocida como γZrCr_2) y su extensión composicional en [93Zen1] y en [93Zen2].

Los resultados publicados de los cálculos de las modelizaciones son: a) relacionados con la transformación eutectoide, $T^{\beta \leftrightarrow \alpha + \text{ZrCr}_2} = 847$ [75Kau], $836,2$ [93Zen1] y $836,5$ °C [93Zen2], $X_{\text{Cr}}^{\beta} = 1,79$ at. % [93Zen1-93Zen2], b) relacionados con la transformación eutéctica, $T^{\text{L} \leftrightarrow \beta + \text{ZrCr}_2} = 1371$ [75Kau] y $1332,1$ °C [93Zen1-93Zen2], $X_{\text{Cr}}^{\text{L}} = 23,65$ at. % [93Zen1-93Zen2].

Una nueva propuesta del diagrama de equilibrio del Zr-Cr fue presentada en el año 1993 (reiterada con más datos en 2000) por Okamoto [93Oka] y [00Oka] teniendo en cuenta los resultados obtenidos a partir del cálculo computacional de los equilibrios por modelización en [93Zen1]. Algunas diferencias con relación a la evaluación crítica hecha en [86Ari] pueden ser observadas en los puntos invariantes de los equilibrios eutéctico y eutectoide, en la zona rica en circonio. Para el eutectoide la T propuesta es 831 °C y la concentración $X_{\text{Cr}}^{\beta} = 1,8$, para el eutéctico $T = 1332$ °C, $X_{\text{Cr}}^{\beta} = 8,4$, $X_{\text{Cr}}^{\text{L}} = 23,6$ y $X_{\text{Cr}}^{\text{ZrCr}_2} = 62$.

Uno de los objetivos del presente trabajo es dilucidar estas diferentes interpretaciones.

Los otros dos sistemas binarios que interesan para este estudio, Zr-Sn y Cr-Sn han sido relativamente bien estudiados durante las pasadas décadas. Existen evaluaciones críticas de estos sistemas y también es posible encontrar en la literatura especializada, modelizaciones termodinámicas y diagramas computacionalmente calculados. Por otra parte, últimamente se hicieron aportes especialmente relacionados con los equilibrios en la zona rica en circonio del sistema Zr-Sn, tales los de las citas [83Ari] y [92Rob].

En 1983, Abriata y col. [83Abr] realizaron una revisión crítica de este sistema que está basada fundamentalmente en el trabajo experimental de Mc Pherson y Hansen [53Mcp], proponiendo el diagrama que se presenta en la Figura I-7.

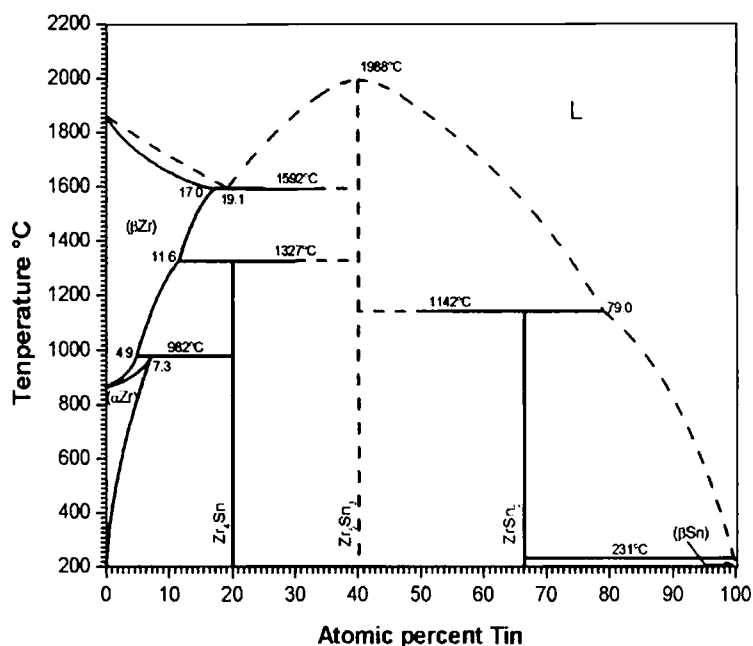


Figura I-7- Diagrama de equilibrio del sistema Zr-Sn, Abriata y col. [83Abr]

Las fases, con la nomenclatura utilizada en el trabajo, que intervienen en los equilibrios y las transformaciones de fases involucradas en la zona de interés de esta tesis son:

- L, líquido,
- (β Zr), solución sólida terminal de estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) con una solubilidad máxima de estaño del 17 % at. a 1865 K (1592 °C).
- Zr_5Sn_3 , nombre asignado al compuesto intermetálico ubicado, aproximadamente, en el 40 % at. Sn, con una estructura hexagonal tipo Mn_5Si_3 y que funde congruentemente a 2261 K (1988 °C),
- reacción eutéctica $L \leftrightarrow (\beta Zr) + Zr_5Sn_3$, correspondiente a una temperatura de 1865 K (1592 °C). La concentración de Sn en el líquido eutéctico es 19,1 % at.
- Zr_4Sn , compuesto estequiométrico ubicado en el 20 % at. Sn con una estructura cúbica A15 del tipo OW_3 . Este compuesto es estable hasta que se produce la reacción peritectoide a 1600 K (1327 °C),
- reacción peritectoide $(\beta Zr) + Zr_5Sn_3 \leftrightarrow Zr_4Sn$, a 1600 K (1327 °C). La concentración de Sn en el Zr_4Sn es 20 % at. y la de la fase (βZr) es de 11,8 % at. Sn,
- reacción peritectoide $(\beta Zr) + Zr_4Sn \leftrightarrow (\alpha Zr)$ a 1255 K (982 °C),
- (αZr), solución sólida terminal con estructura hexagonal compacta que muestra una solubilidad máxima de 7,3 % at. Sn a 1255 K (982 °C).

Posteriormente Roberti [92Rob], en 1992, estudió la zona rica en Zr utilizando aleaciones de hasta 23,8 % at. de Sn y fabricadas con materiales de mayor pureza que los usados por Mc Pherson y Hansen [53Mcp]. Las modificaciones propuestas por Roberti son:

para la reacción eutéctica $L \leftrightarrow (\beta\text{Zr}) + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$:

temperatura eutéctica $\geq 1883 \text{ K}$ (1610°C),

composición del líquido a la temperatura eutéctica: 19,4 % at. Sn,

(βZr) solubilizando 16,2 % at. Sn a la temperatura de la reacción eutéctica,

para la reacción peritectoide $(\beta\text{Zr}) + \text{Zr}_5\text{Sn}_3 \leftrightarrow \text{Zr}_4\text{Sn}$:

temperatura peritectoide 1613 K (1340°C).

(βZr) con 12,2 % at. Sn a la temperatura de la reacción peritectoide,

para el compuesto Zr_5Sn_3 :

compuesto estequiométrico con composición 37,5 % at. Sn,

para el compuesto Zr_4Sn :

intermetálico con intervalo de composición entre el 20,0 y 21,2 % at. Sn,

para la reacción peritectoide $(\beta\text{Zr}) + \text{Zr}_4\text{Sn} \leftrightarrow (\alpha\text{Zr})$:

temperatura peritectoide: 1228 K (955°C),

composición de (αZr) peritectoide: 7,5 % at. Sn,

5,7 % at. Sn en la fase (βZr) a la temperatura de la reacción peritectoide.

Se presentan en la Figura I-8 las modificaciones propuestas en [92Rob] con relación al sistema Zr-Sn. Aquí se amplía la zona incluyendo además, datos que se considerarán posteriormente en la discusión de los resultados obtenidos para el sistema Zr-Cr-Sn. Se utiliza la nomenclatura adoptada en esta tesis.

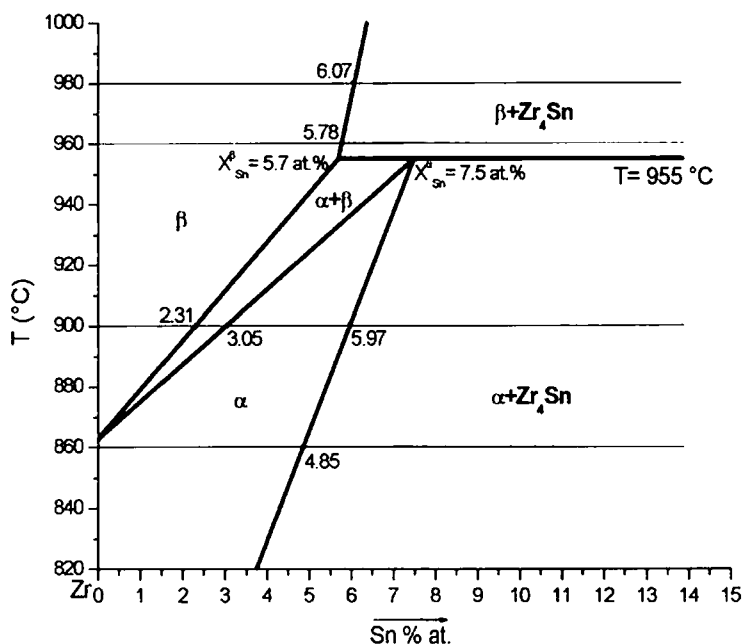


Figura I-8- Sistema Zr-Sn en la zona rica en circonio con las modificaciones propuestas en la tesis de Roberti [92Rob]

En cuanto al sistema Cr-Sn, la Figura I-9 es la copia de la presentada en el trabajo que evalúa la generalidad de los resultados sobre el sistema Cr-Sn, publicado en [88Ven].

Este sistema binario presenta una laguna de miscibilidad líquido ($L \leftrightarrow L_1 + L_2$) que se extiende desde 22,8 a 55,5 % at. de Sn. El punto crítico de este gap ocurre a 1485 °C y 39,5 % at. de Sn, mientras que a 1374 °C se produce la transformación monotéctica invariante $L_1 \leftrightarrow (Cr) + L_2$ con composición del líquido 22,8 % at. y solubilidad máxima de Sn en (Cr) sólido de ≈ 2 % at. a esta temperatura, disminuyendo a 1,4 % at. a temperatura ambiente. A 232 °C aproximadamente existe una transformación eutéctica



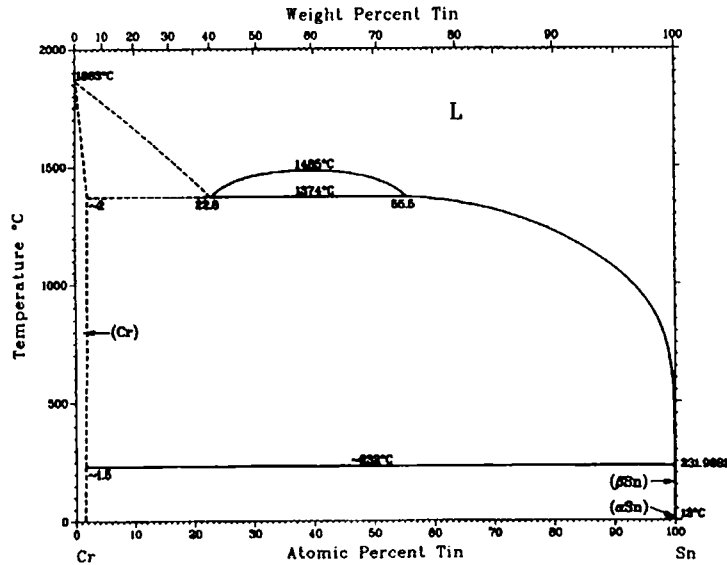


Figura I-9- Sistema binario Cr-Sn evaluado en [88Ven]

El diagrama computacionalmente calculado en [01Per] presenta el siguiente equilibrio monotéctico $L_{1(x_{Sn}=37.5)} \leftrightarrow L_{2(x_{Sn}=50.6)} + (Cr)_{(x_{Sn}=98.3)}$ a $T = 1352^{\circ}C$ en lugar del adoptado en la evaluación [88Ven] $L_{1(x_{Sn}=22.8)} \leftrightarrow L_{2(x_{Sn}=55.5)} + (Cr)_{(x_{Sn}=2)}$ a $T = 1374^{\circ}C$.

I-c-5- Sistemas ternarios

I-c-5-1- Sistema Zr-Cr-O

En 1964, S.K. Rhee y col. [64Rhe] estudian el sistema ternario Zr-Cr-O, fabricando una serie de aleaciones cuyas composiciones en Zr van desde 2,5 a 88,5 at.%, en Cr del 0 a 90 at.% y en O del 1,2 a 61 at.%, las que posteriormente son elegidas para ser tratadas térmicamente a 1200, 1500 y 1700 °C (Figuras I-10, I-11 y I-12) para determinar, por métodos metalográficos y difracción de rayos x, una primera aproximación de las respectivas isoterma de equilibrio.

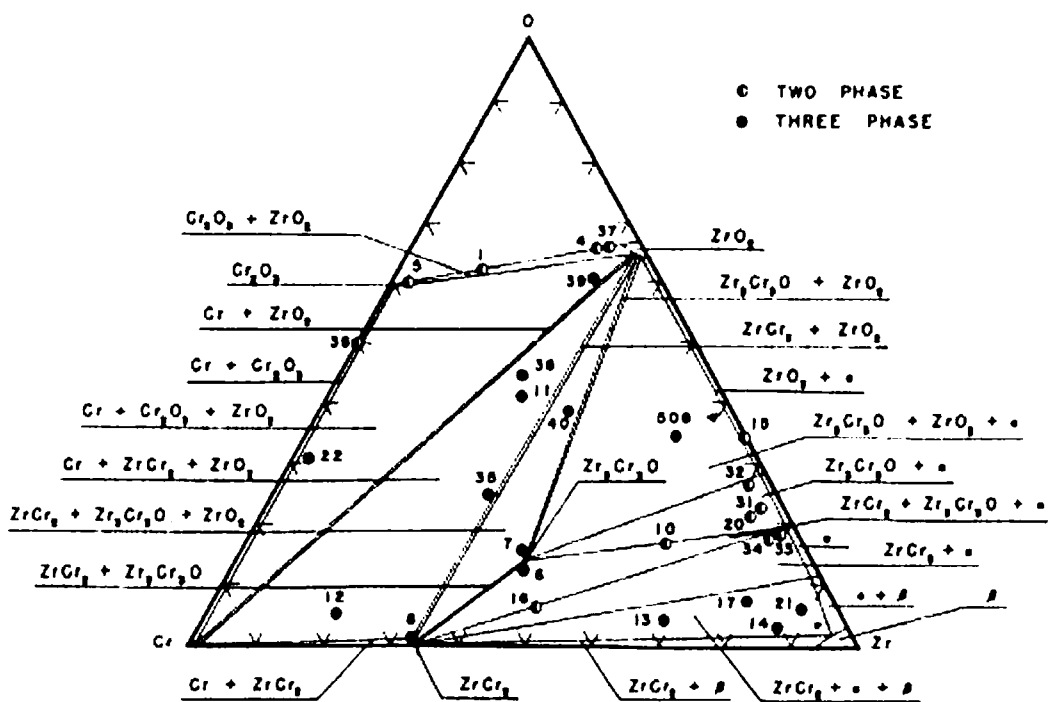


Figura I-10- Corte isotérmico del diagrama Zr-Cr-O propuesto en [64Rhe] a 1200 °C

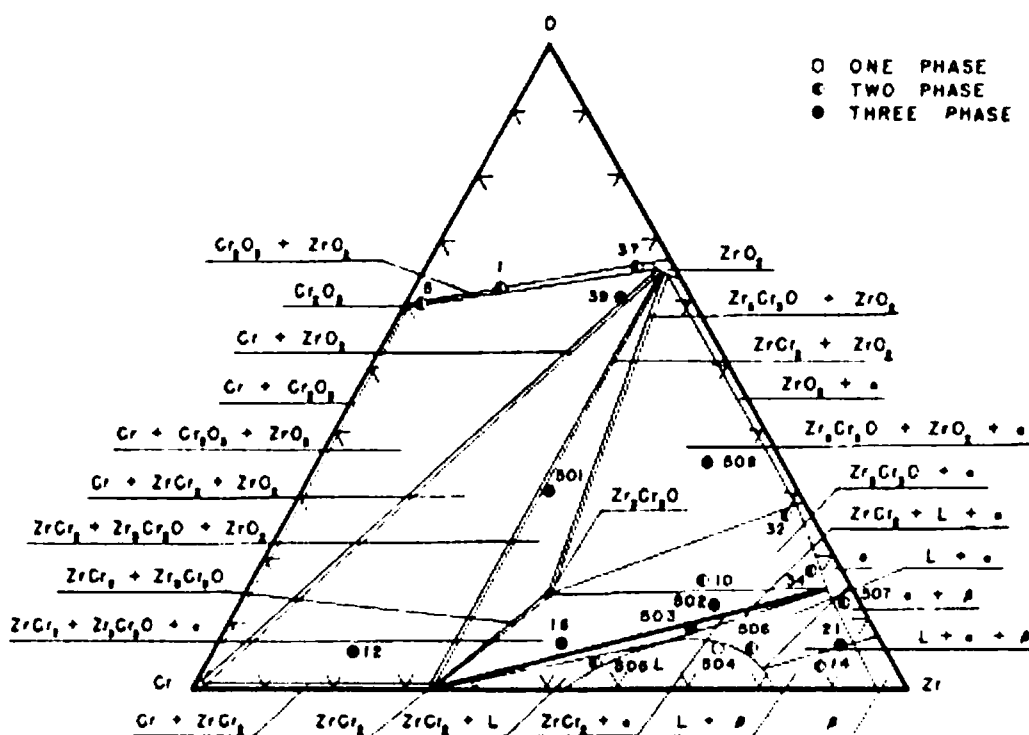


Figura I-11- Corte isotérmico del diagrama Zr-Cr-O propuesto en [64Rhe] a 1500 °C

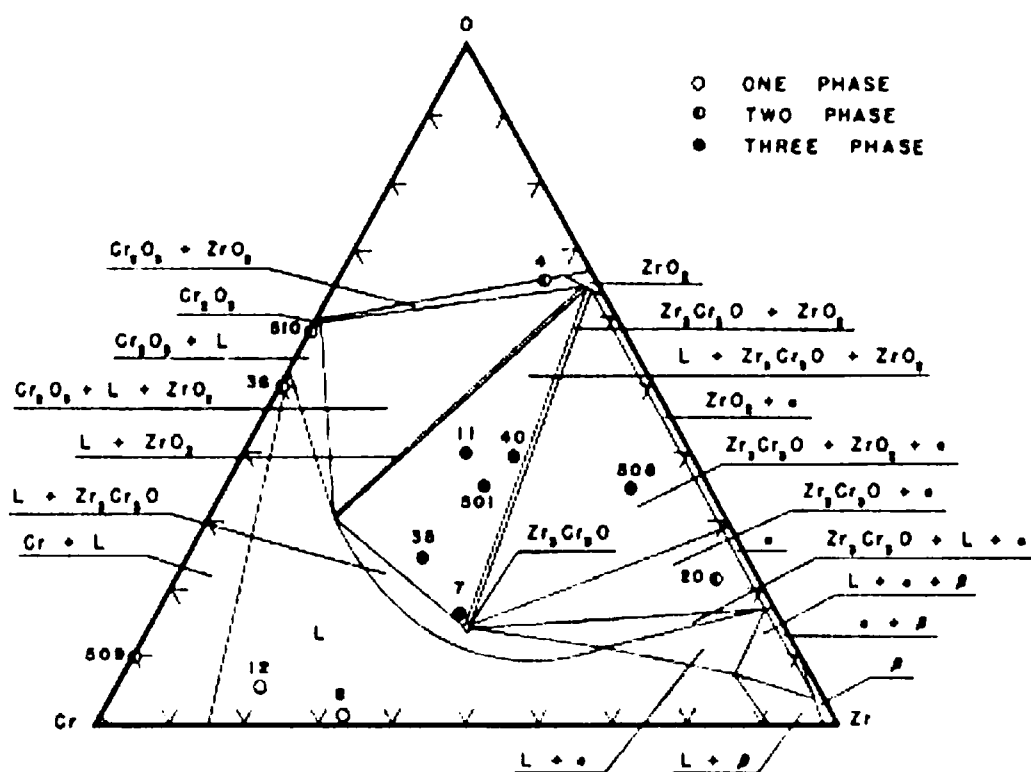


Figura I-12- Corte isotérmico del diagrama Zr-Cr-O propuesto en [64Rhe] a 1700 °C

Aquí se concluye que, mientras el cromo tiene un efecto moderado en promover la formación de la fase cúbica β , el oxígeno estabiliza fuertemente la fase hexagonal α .

En el trabajo de Rumball y col [69Rum] se presentan además secciones isotérmicas del diagrama de fases del sistema Zr-Cr-O a las temperaturas de 950, 920, 890 y 850 °C, Figuras I-13, I-14, I-15 y I-16.

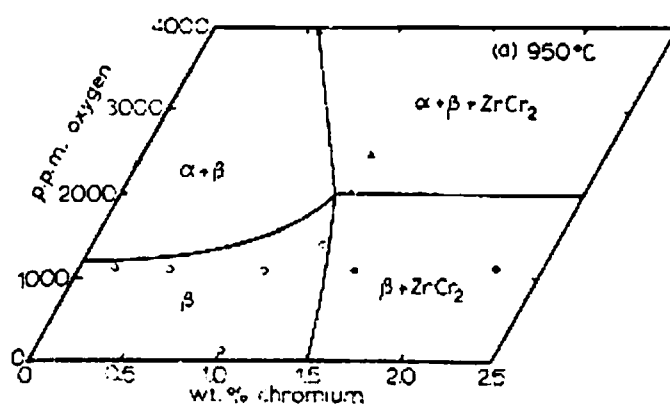


Figura I-13- Corte isotérmico a 950 °C del sistema Zr-Cr-O propuesto en [69Rum]

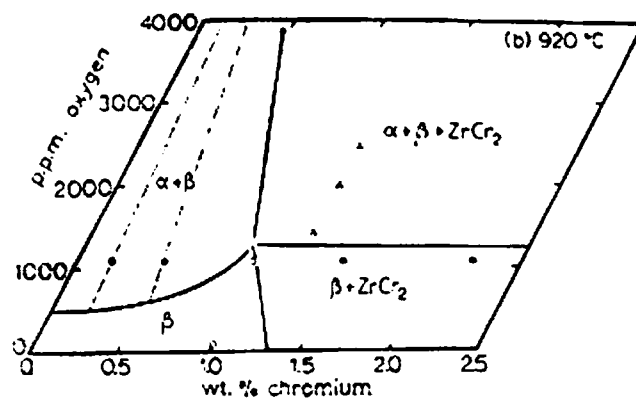


Figura I-14- Corte isotérmico a 920 °C del sistema Zr-Cr-O propuesto en [69Rum]

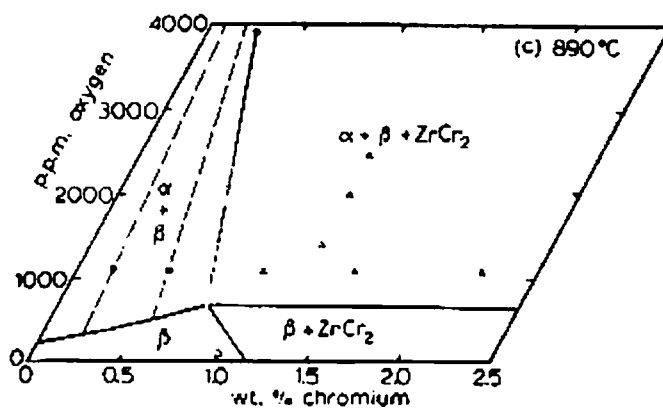


Figura I-15- Corte isotérmico a 890 °C del sistema Zr-Cr-O propuesto en [69Rum]

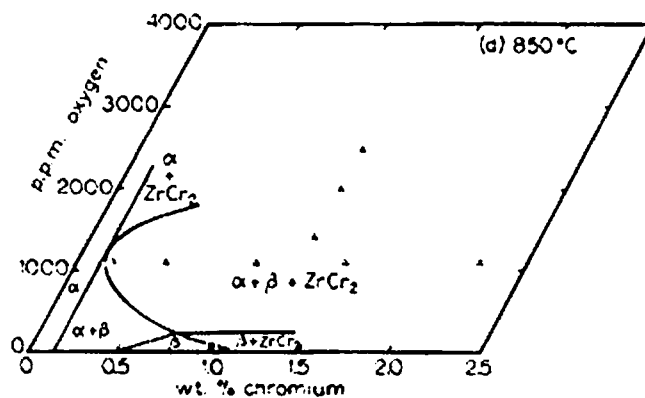


Figura I-16- Corte isotérmico a 850 °C del sistema Zr-Cr-O propuesto en [69Rum]

I-c-5-2- Sistema Zr-Cr-Sn

De acuerdo a las búsquedas bibliográficas realizadas se considera que los más recientes estudios realizados en el sistema ternario Zr-Cr-Sn corresponden a trabajos publicados entre los años 1959 y 1963 por Ivanov O.S. y col. (citas # 80-81 en página 133 de [73Iva]) en la ex Unión Soviética. Las condiciones experimentales, fundamentalmente referida a la pureza de las materias primas y a los métodos de caracterización y medición de las composiciones de las fases que han evolucionado desde los años en que fueron publicados estos trabajos, justifican esta nueva evaluación.

En las publicaciones mencionadas se presentaron tres cortes isotérmicos de los equilibrios en la esquina rica del circonio a 850, 960 y 1000 °C respectivamente. Los trabajos fueron posteriormente citados en el compendio sobre el circonio editado en idioma ruso, por O.S. Ivanov y col. [73Iva]. De allí se tomaron las Figuras.

Las Figuras I-17, I-18 y I-19 corresponden a cortes isotérmicos del sistema Zr-Cr-Sn presentados en la Figura # 95 del compendio de diagramas [73Iva] y la Figura I-20 es la proyección de los denominados ‘valles’ monofásicos con equilibrios ternarios presentados como Figura # 96 en tal recopilación.

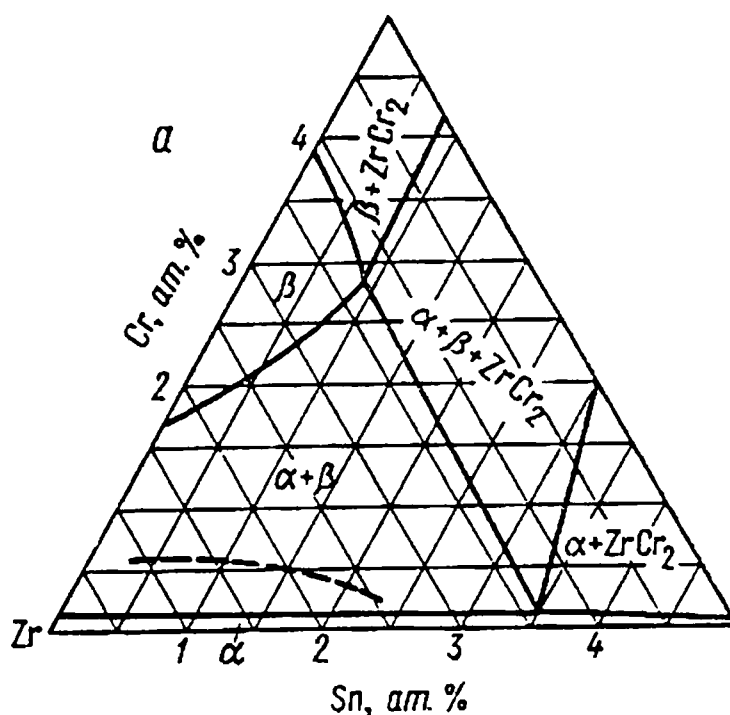


Figura I-17- Sección isotérmica a 850 °C del sistema Zr-Cr-Sn propuesta en [73Iva]

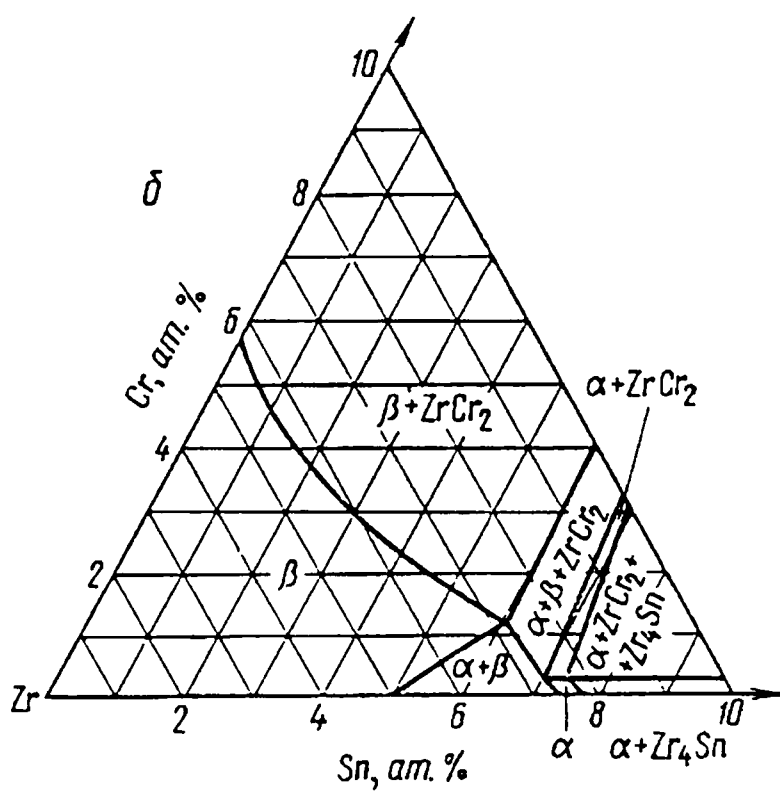


Figura I-18- Sección isotérmica a 960 °C del sistema Zr-Cr-Sn propuesta en [73Iva]

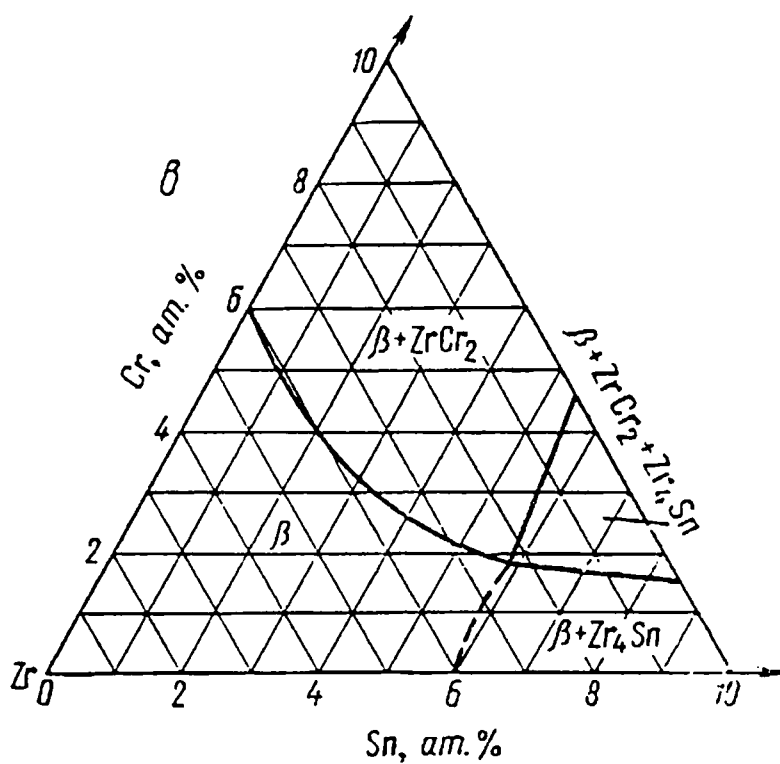


Figura I-19- Sección isotérmica a 1000 °C del sistema Zr-Cr-Sn propuesta en [73Iva]

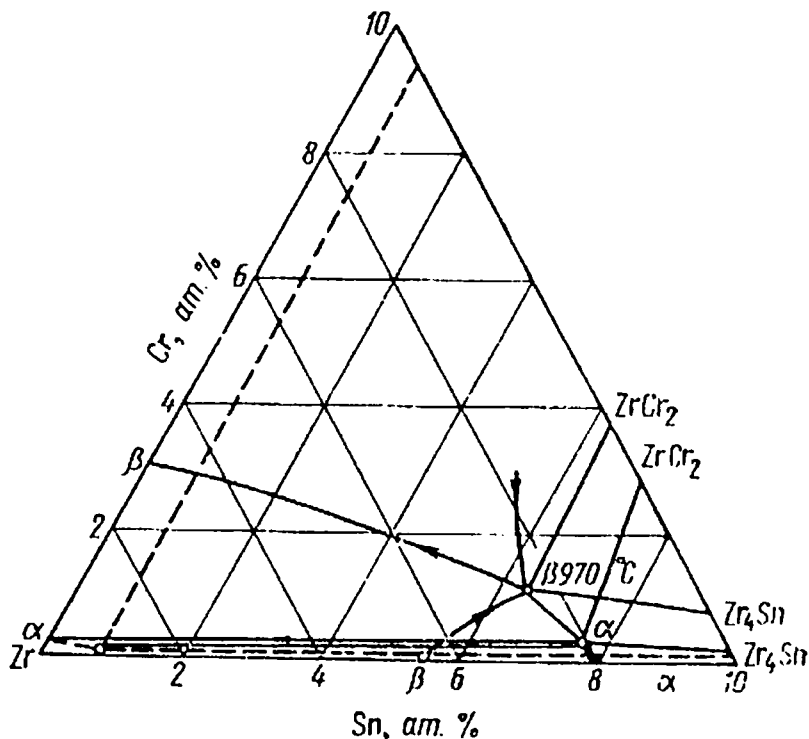


Figura I-20- Proyección de los valles monovariantes de equilibrios entre fases sólidas del sistema Zr-Cr-Sn propuesta en [73Iva]

A continuación se describen las secciones isotérmicas propuestas en [73Iva]

I-c-5-2-1 Sección isotérmica a 850 °C

En muy bajos contenidos de Cr, menor de 0,3 %, la zona rica en circonio del diagrama presenta la fase α . Cuando se agrega Cr aparecen los equilibrios binarios $\alpha + \beta$ y $\alpha + \text{ZrCr}_2$ y entre ellos el correspondiente monovariante ternario $\alpha + \beta + \text{ZrCr}_2$. Por último en esta región pero en contenidos relativamente bajos de Sn y más altos en Cr, aparece un dominio monofásico de la fase solución sólida cúbica β que con aún más Cr establece equilibrios binarios $\beta + \text{ZrCr}_2$. Con agregado de Sn se pasa al mencionado dominio monovariante ternario $\alpha + \beta + \text{ZrCr}_2$.

I-c-5-2-2- Sección isotérmica a 960 °C

En la esquina del circonio la fase estable es la cúbica β . A más ricas concentraciones de Cr esta fase establece equilibrios con el intermetálico ZrCr_2 . Con agregado de Sn y a partir de la solución sólida β con relativamente poca cantidad de Cr

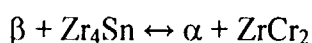
existe una zona bifásica $\alpha + \beta$ que pasa luego, con el agregado de más Sn, al dominio monofásico de α y luego al bifásico $\alpha + \text{Zr}_4\text{Sn}$. Para aleaciones con más de 0,4 % de Cr, se forma el dominio bifásico $\alpha + \text{ZrCr}_2$ entre por dos dominios trifásicos, el $\alpha + \text{Zr}_4\text{Sn} + \text{ZrCr}_2$ y $\alpha + \beta + \text{ZrCr}_2$ con crecientes cantidades de Cr.

I-c-5-2-3- Sección isotérmica a 1000 °C

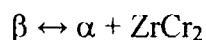
En la esquina del diagrama ternario correspondiente al circonio la solución sólida estable es la β que con mayores concentraciones de Sn o Cr establece dominios de equilibrios binarios $\beta + \text{Zr}_4\text{Sn}$ y $\beta + \text{ZrCr}_2$ respectivamente. También aparece el vértice de un triángulo indicando la composición de equilibrio de la fase solución sólida en un dominio trifásico entre ésta y ambos intermetálicos.

I-c-5-2-4- Proyección de los valles monovariantes

Proponen que a 970 °C se establece una transformación invariante entre las fases α , β , Zr_4Sn y ZrCr_2 de tipo quasi-peritectoide.



Teniendo en cuenta que en los respectivos sistemas binarios Zr-Sn y Zr-Cr se establecen las siguientes reacciones invariantes:



y que, según [73Iva], existe en el sistema ternario un valle eutectoide monovariante $\beta \leftrightarrow \alpha + \text{ZrCr}_2$ descendente al sistema binario Zr-Cr, entonces éste último se formaría por la intersección del valle peritectoide monovariante $\beta + \text{Zr}_4\text{Sn} \leftrightarrow \alpha$ descendente en el sistema ternario desde el sistema binario Zr-Sn con otro monovariante que no está claramente especificado, pero sería descendente e involucraría la reacción de descomposición de la fase solución sólida de alta temperatura bcc, $\beta \leftrightarrow \text{Zr}_4\text{Sn} + \text{ZrCr}_2$.

En el punto de intersección de estos últimos valles monovariantes se establece la reacción invariante cuasi-peritectoide aludida anteriormente.

II- TECNICAS EXPERIMENTALES

II-a- Obtención y acondicionamiento de las aleaciones estudiadas

II-a-1- Materias primas y elaboración

Las materias primas utilizadas para elaborar las aleaciones en estudio fueron las siguientes:

Zr: fabricado por Oremet - Wah-Chang de 99,85 % en peso de pureza conteniendo 420 ppm de O y entre 105 y 170 ppm de Fe.

Zr: de pureza nuclear 99,8 % en peso conteniendo como principal impurezas 1100 ppm de O y entre 500 y 600 ppm de Fe.

Cr: comercial, en grajeas, elaborado por Carlo Erba, de al menos 99,85 % en peso de pureza, conteniendo alrededor de 50 ppm de Fe como principal impureza.

Sn: con más de 99,999 % de pureza.

Las composiciones de las aleaciones binarias conteniendo principalmente Zr-Cr fueron nominadas ZC por el circonio y el cromo y con una W (de Wah-Chang) o una N (de nuclear) de acuerdo al circonio utilizado y tenían las composiciones en at. % indicadas por el número posterior a las letras. Las aleaciones fabricadas se muestran en la Tabla II-1. Ellas permitieron estudiar los equilibrios en la zona rica en circonio en el sistema binario Zr-Cr y la influencia del oxígeno en esa región de composiciones, las de más de 15 at. % permitieron estudiar fundamentalmente la transformación eutéctica $L \leftrightarrow \beta + \text{ZrCr}_2$ y comprobar los resultados de la temperatura de transformación eutectoide $\beta \leftrightarrow \alpha + \text{ZrCr}_2$.

Las composiciones de las aleaciones ternarias que contenían además Sn, se nombraron genéricamente con el prefijo ZCS (circonio, cromo, estaño). Fueron fabricadas con el circonio de menor cantidad de impurezas (proveedor Oremet - Wah-Chang) y tenían las composiciones informadas en la Tabla II-2. Todas las aleaciones

permitieron estudiar los equilibrios en la zona rica en circonio y establecer que en esa zona no se forma ningún compuesto intermetálico de estequiometría ternaria.

Aleaciones con 420 ppm de O (0,24 % at.)	Aleaciones con 1100 ppm de O (0,62 % at.)	Zr (at. %)	Cr (at. %)
ZC03W	ZC03N	99.7	0,3
ZC1W	ZC1N	99	1,0
ZC2W	ZC2N	98	2,0
ZC4W	ZC4N	96	4,0
ZC15W	ZC15N	85	15,0
ZC26W	-	74	26,0
ZC265W	-	73,5	26,5

Tabla II-1- Aleaciones fabricadas para el estudio del sistema binario Zr-Cr

Aleación/Elemento	Zr (at. %)	Cr (at. %)	Sn (at. %)
ZCS1	92,9	6,6	0,5
ZCS2	92,6	5,4	2,0
ZCS3	92,0	3,5	4,5
ZCS4	91,6	2,0	6,4
ZCS5	91,4	1,2	7,4
ZCS6	91,1	0,5	8,4
ZCS7	81	4,0	15,0
ZCS8	77,5	15,0	7,5

Tabla II-2- Composiciones de las aleaciones ternarias Zr-Cr-Sn elaboradas

Los metales fueron cortados en trozos cúbicos de hasta 50 mm³. Para eliminar la contaminación superficial producida durante el corte, los trozos fueron desbastados con papel abrasivo y decapados con una solución de agua destilada, ácido nítrico y ácido fluorhídrico en relación de 60:20:20. Finalmente los materiales se limpiaron en un baño de éter tibio durante un minuto para eliminar restos de reactivo y desengrasar la superficie.

Para el cálculo de las relaciones en peso de cada elemento en cada una de las aleaciones a construir, se utilizó un programa desarrollado en el grupo transformaciones de fases. Introduciendo como datos las concentraciones en porcentaje atómico y el peso del botón a obtener, se obtiene como resultado el peso de cada elemento puro necesario para construir la aleación. Este programa fue modificado para permitir ajustar los pesos de cromo y estaño al peso de los trozos de circonio puro, que resultaban ser los más dificultosos de seccionar, en proporción a los pesos calculados previamente. De esta forma se obtuvieron botones de las aleaciones entre los 12 y 13,5 gramos de peso.

Las fundiciones de los botones de las aleaciones se realizaron en un horno de arco con electrodo no consumible de tungsteno y chill (sumidero de calor) de cobre de suficiente tamaño como para asegurar rápido enfriamiento. Es de conocimiento general la avidez de circonio en absorber oxígeno por arriba de los 600 °C. Para evitar este efecto, la cámara de fusión es preparada para trabajar bajo una sobrepresión de 1 atmósfera y un barrido de una corriente de argón de alta pureza, posterior al evacuado del aire mediante bomba de tipo de vacío primario hasta 10^{-3} atmósferas. Dentro del horno se colocó a manera de getter (acaparador de gases) del posible oxígeno residual, una aleación de Ti/Zr que se fundía al comienzo del proceso. Las condiciones de cada etapa de la fundición fueron: intensidad de corriente entre 100 y 200 A y duración entre 30 y 60 s. Se refundieron 5 veces cada una de las aleaciones, girando el botón formado, para lograr un correcto mezclado de los componentes.

Para asegurar que la composición definitiva de cada aleación fuera la nominal prevista, se pesaron los botones una vez elaborados en el horno comprobándose que la pérdida con relación a los materiales componentes iniciales era despreciable.

II-a-2- Tratamientos térmicos

Para realizar los tratamientos térmicos, en hornos convencionales regulados en ± 2 °C, las muestras de las aleaciones fueron acondicionadas en pequeños paquetes de láminas de tantalio especialmente diseñados para evitar contacto directo con el cuarzo de los tubos en donde fueron colocadas y posibles contaminaciones. A continuación se realizó vacío de 10^{-6} atm durante 24 h en los tubos, para luego ser llenados con argón a una presión tal que, a la temperatura del tratamiento, fuera levemente mayor que la atmosférica. Finalmente fueron sellados.

Después de la permanencia en el horno de tratamiento, los tubos fueron retirados rápidamente y enfriados con agua pero sin rotura del tubo (templado rápido).

II-a-2-1- Aleaciones binarias Zr-Cr

A todas las aleaciones se les realizó, previo a los tratamientos térmicos propiamente dichos, una homogenización en fase β . Esta consiste en recocido a 1050 °C durante 24 h que permite asegurar una muestra homogénea en composición al inicio de cada tratamiento térmico.

Cumplida esta etapa, y en forma inmediata, los especímenes de estas aleaciones conteniendo desde 0,3 a 4 at. % de Cr se cambiaron de horno para ser tratadas a las temperaturas previstas, $T = 840, 860, 900$ y 960 °C durante 1000 h (42 días).

II-a-2-2- Aleaciones ternarias Zr-Cr-Sn

Al igual que en las aleaciones binarias, las ternarias fueron homogeneizadas en fase β a 1100 °C durante 24 h.

Posteriormente, trozos de cada botón de estas aleaciones ternarias fueron tratadas térmicamente a $T = 860, 900, 960$ y 980 °C durante 45 días, alrededor de 1080 h.

II-a-3- Pulidos y ataques

Las muestras de las aleaciones fueron preparadas para su observación mediante pulido con papeles abrasivos de carburo de silicio de granulometría 220, 320, 400, 600 y 1200 en máquina rotativa con lubricación acuosa y con polvo de diamante de 6 y 1 μm en paños. Seguidamente fueron atacadas químicamente con una mezcla de agua, ácido nítrico y ácido fluorhídrico en la proporción 50:45:5 % en volumen para revelar su microestructura.

También se ensayaron ataques con la misma solución en proporción 60:20:20 % en volumen en algunos de los especímenes, pero se observó un excesivo picado sobre la superficie de las mismas.

El ataque se realizó por frotación de la superficie de la aleación con hisopos de algodón impregnado en la solución, cuya duración estaba relacionada con la composición y las fases presentes en cada una. Finalmente se enjuagaron con abundante agua y alcohol etílico y se secaron con aire caliente.

II-b- Equipos y metodologías para caracterización y mediciones

II-b-1- Microscopía óptica

En microscopio metalográfico de platina normal con triocular marca Olympus modelo BX-60M se observaron muestras de todas las aleaciones en estado de fundición y tratadas térmicamente con aumentos de 50x, 100x, 200x, 500x y eventualmente 1000x. En ocasiones se utilizó luz polarizada para resaltar determinados precipitados y diferenciar la fase α (hexagonal compacta) que polariza la luz de la fase β (cúbica centrada en el cuerpo) que no polariza. Así, una primera identificación de las fases fue posible determinar en esta etapa. La confirmación definitiva de cada una de ellas se realizó mediante la comprobación por los otros métodos de caracterización. La totalidad de las micrografías realizadas fueron obtenidas en este equipo digitalizando y adquiriendo las imágenes con un sistema llamado Matrox.

II-b-2- Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido Phillips modelo PSEM 500 fue utilizado ocasionalmente para observar y obtener imágenes de electrones secundarios de la microestructura de las aleaciones.

Se utilizó el sistema de análisis de rayos X dispersivos en energías EDX para confirmar en forma cualitativa lo observado previamente con microscopía óptica.

II-b-3- Análisis de la difracción de rayos X

La caracterización de fases en especímenes de las aleaciones binarias Zr-Cr ZC15W, ZC26W y ZC265W y en muestras de todas las aleaciones ternarias Zr-Cr-Sn, provenientes de los botones en el estado de fundición, se hizo mediante análisis de las figuras de difracción de rayos X. Para conseguir los difractogramas se utilizó radiación $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ del Cu en un difractómetro tipo PW3710 BASED PHILLIPS con monocromador para evitar la radiación $K\beta$. Se utilizaron muestras masivas y en polvo según la disponibilidad existente.

La tensión de aceleración del haz del tubo de rayos X fue de 45 kV con una corriente de 40 mA. Los espectros fueron tomados con barridos extendidos entre los ángulos $2\theta = 10^\circ$ y $2\theta = 120^\circ$ con un paso de $0,02^\circ$ y con 3,1'/paso.

Las muestras provistas en forma de polvo fueron obtenidas mediante desbaste de la superficie de corte de cada muestra con una fresa diamantada cilíndrica, accionada por un torno mecánico de mano.

Los datos fueron procesados mediante el programa PC-APD que contiene el sistema de análisis que acompaña el difractómetro. El posterior análisis de las figuras de difracción fue hecho utilizando los programas PCw [98Kra] y MAUD [99Lut]. De esta manera fue posible estimar, junto a la caracterización de las fases, los parámetros de red de cada fase y los porcentajes máxicos correspondientes mediante un ajuste con espectros patrones teóricos de las distintas fases.

II-b-4- Microsonda electrónica

Las composiciones de las fases en equilibrio de las aleaciones a diferentes temperaturas fueron determinadas por microanálisis cuantitativo en un equipo de microsonda CAMECA SX-50 mediante análisis de la radiación x característica dispersada en longitudes de onda por cristales monocromadores.

Para llevar a cabo el microanálisis se utilizaron tres metodologías diferentes: a) realizando determinaciones en volúmenes convenientes del orden de 1 micrón cúbico de una dada fase y al azar, b) haciendo barridos sobre una cierta cantidad de áreas de 10 x

10 μm incluyendo de esta manera a todas las fases de la muestra y c) en muchos puntos continuos linealmente ubicados y espaciados uniformemente atravesando diferentes fases de las aleaciones. Esta última manera fue útil para delinear cualitativamente la presencia de precipitados de tamaños pequeños y determinar semicuantitativamente sus composiciones realizando las mediciones de composición en 200 ó 300 puntos alineados cada 1 μm .

Para las determinaciones analíticas de la composición se trabajó con un potencial de aceleración del haz de electrones de 20 kV y 20 nA de corriente en caja de Faraday, recalibrando el equipo antes de las sesiones de análisis, utilizando patrones de los elementos puros, Zr de 99,99 % en peso, Cr de 99,999 % en peso y Sn de 99,999 % en peso.

Por este método, y dadas las bajas concentraciones de O en las aleaciones, no fue posible medir este elemento. Todos los elementos restantes fueron analizados simultáneamente.

II-b-5- Análisis químicos

La composición de oxígeno total de algunas de las muestras binarias de Zr-Cr tratadas térmicamente se midió utilizando el equipo Leco TC 36. De esta manera fue posible determinar que la cantidad adquirida durante los procesos de fundición y tratamiento era de unos 300 ppm (0,17 at. %).

Esta cantidad fue añadida a las cantidades originales del correspondiente circonio inicial de cada aleación para estimar la composición real de estas aleaciones.

II-b-6- Medición de la resistividad eléctrica

La preparación de las muestras para la medición de resistividad eléctrica se efectuó por laminado de rodajas de 2 mm de espesor cortadas con disco de diamante de la zona central de los botones de fundición. Para las muestras de menor contenido de cromo (0,3 at. %) construidas con circonio Wah Chang o Nuclear se obtuvieron láminas de 0,20 mm de espesor después de 4 pasadas de laminación.

Las muestras con 1, 2 y 4 at. %, después de la primer pasada de laminación, debieron ser sometidas a un recocido en tubo sellado de cuarzo a 730 °C durante 3 h, con rampa programable de subida y bajada de 5 °C/min, para lograr ductilidad posterior al endurecimiento por trabajado mecánico, y así poder lograr espesores de láminas entre 0,30 y 0,32 mm después de la tercer pasada por la laminadora.

Estas láminas fueron cortadas a 1,5 mm de ancho por 40 mm de longitud.

Las probetas con 15 % de cromo no pudieron ser laminadas por su fragilidad y debieron ser construidas barras de 0,9 x 1 x 15 mm mediante corte y desbaste para obtener la menor sección posible.

Para determinar las temperaturas de transformación de fases, fundamentalmente en las aleaciones del sistema binario Zr-Cr, se realizaron mediciones de la resistividad en muestras sometidas a barridos térmicos. Para esto se utilizó un equipo construido anteriormente en el Grupo Transformaciones de Fases que consiste en un tubo de cuarzo conectado a un sistema de vacío que permite mantener un valor dinámico de presión de 10^{-6} Torr, dentro del cual se coloca la muestra laminada, conectada mediante soldadura de punto, a cuatro conductores de Zr-1% Nb que no presenta transformaciones en el intervalo de temperaturas de interés (600 a 1180 °C). Por dos de los conductores soldados externamente se aplica una diferencia de potencial y se hace circular por la muestra un valor de corriente constante, y por los dos restantes se toma la caída de tensión que será proporcional al valor de resistividad eléctrica del material de muestra (método denominado de las cuatro puntas).

Una curva típica se muestra en la Figura II-1 en donde en abscisas se colocan los valores normalizados de la medición ρ/ρ_0 (siendo $\rho_0 = \rho_{\text{máx.}}$) para minimizar los errores experimentales introducidos por este método. Los barridos térmicos realizados fueron, tanto en calentamiento como en enfriamiento, de 3 °C/min.

De acuerdo a experiencias anteriores [83Ari] fue considerado que el máximo de resistividad de la curva señalaba la temperatura $T^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta}$ del comienzo de la transformación $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$, o sea en dónde la fase α hexagonal comienza a desaparecer. Este máximo se obtiene calculando el valor de la derivada de un polinomio de segundo, tercer o cuarto grado, que ajusta a la curva de resistividad en esta zona. Trazando

tangentes en la subsecuente sección descendente-ascendente de la curva y buscando su intersección, se determinó $T^{\alpha+\beta\rightarrow\beta}$ de la transformación $\alpha + \beta \rightarrow \beta$, o sea, la desaparición total de la fase hexagonal α .

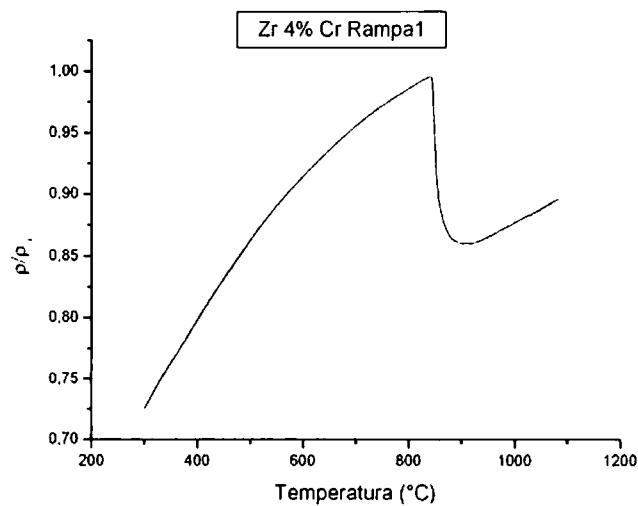


Figura II-1- Curva típica de resistividad

II-b-7- Análisis térmico diferencial

Otro método de determinación de las temperaturas de transformaciones de fases fue utilizado para las aleaciones binarias Zr-Cr W15, W26 y W265: el análisis térmico diferencial. Se utilizó el equipo Shimadzu DTA 50 y pequeñas muestras de alrededor de entre 0,02 y 0,08 g de peso. Las condiciones del barrido térmico (S) fueron de 10 y 20 °C/min. Los picos de las curvas obtenidas considerados para las determinaciones fueron los presentados en la etapa de calentamiento. Se realizaron las correcciones de las temperaturas de transformación medidas extrapolando los resultados a la velocidad de $S = 0$ °C/min de acuerdo al método propuesto en [94Zhu]. Para la reacción eutécticoide, donde la difusión de los elementos en fases sólidas es relativamente lenta, la expresión adaptada al presente caso es $T_0 = T - Cx[SxT]^{1/3}$ (ecuación 2 en el trabajo mencionado) en donde T_0 (en K) es la temperatura a velocidad 0 °C/min, C una constante a determinar y T la temperatura en K de la transformación determinada en el análisis a la velocidad S de calentamiento de la experiencia. Para la corrección a velocidad de barrido térmico a $S = 0$ °C/min de la temperatura de la transformación eutéctica se hizo la extrapolación lineal dado que en este caso, además de ser más rápida la difusión en la

fase sólida dada la mayor temperatura, en la fase líquida la homogenización en composición es instantánea.

II-b-8- Análisis de microdurezas

En algunas de las probetas se realizaron ensayos de durezas con un equipo microdurometro marca Leitz - Modelo Durimet 0,015 kg - 2,0 kg utilizando carga de 25 g. Esta técnica de estudio resultó ser un método rápido y sencillo para obtener una primera identificación de fases.

III- RESULTADOS EXPERIMENTALES SISTEMA Zr-Cr

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del estudio del sistema binario Zr-Cr aplicando diferentes técnicas de caracterización.

III-a- Microestructuras e identificaciones

III-a-1- De muestras de fundición

A continuación, Figuras III-1 a III-8, se presentan las micrografías ópticas de las aleaciones Zr-Cr con hasta 4 % at. de cromo.

En todas las probetas se observa una morfología acicular del tipo Widmanstätten, corresponde a la estructura cristalina hcp, generalmente llamada β' (beta transformada), que se forma debido al enfriamiento impuesto. Además se pueden identificar los precipitados intermetálicos de $ZrCr_2$ (fase de Laves) que aumentan en cantidad a medida que se incrementa el contenido de Cr.

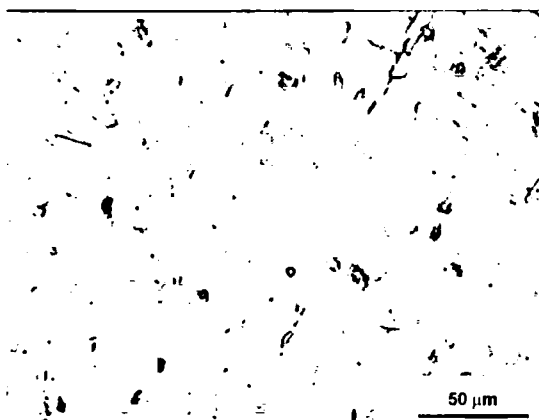


Figura III-1- Microestructura de fundición de muestra ZC03W

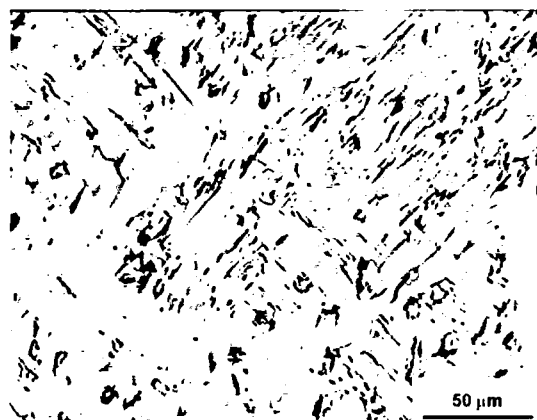


Figura III-3- Microestructura de fundición de muestra Z1W

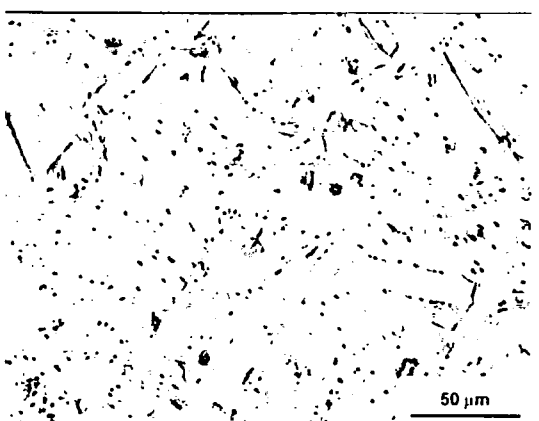


Figura III-2- Microestructura de fundición de muestra ZC03N

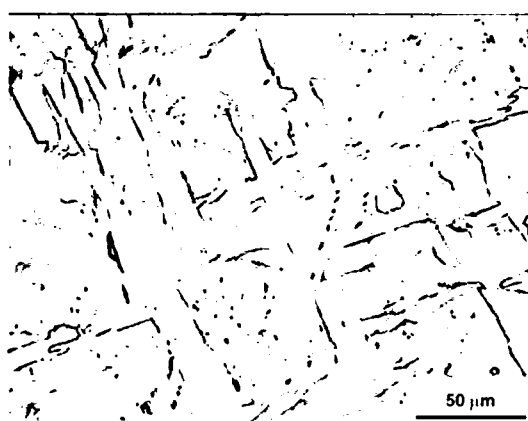


Figura III-4- Microestructura de fundición de muestra ZC1N

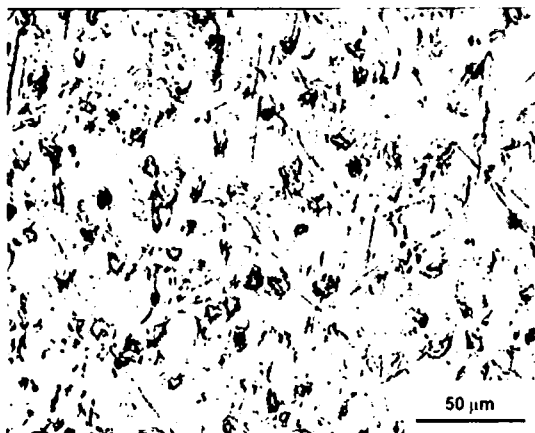


Figura III-5- Microestructura de fundición de muestra ZC2W

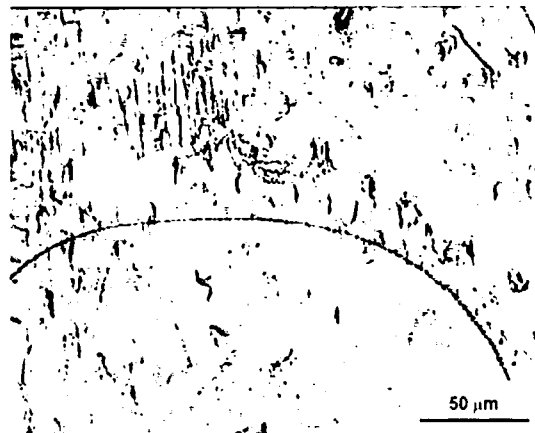


Figura III-7- Microestructura de fundición de muestra ZC4W

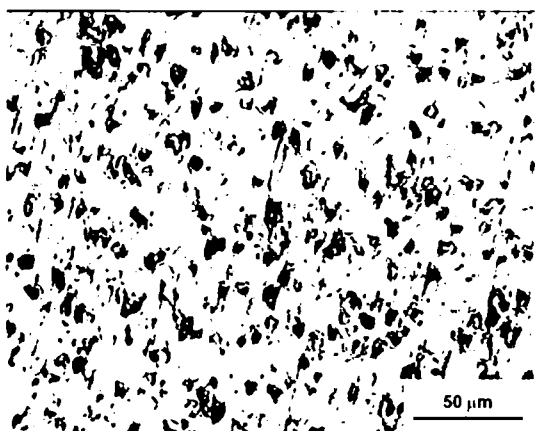


Figura III-6- Microestructura de fundición de muestra ZC2N

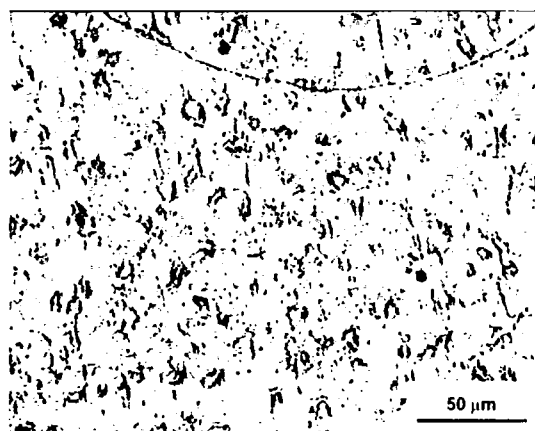


Figura III-8- Microestructura de fundición de muestra ZC4N

Las Figuras III-9, III-10 y III-11 muestran la estructura de solidificación de las aleaciones fabricadas conteniendo 15, 26 y 26,5 % at. de cromo.

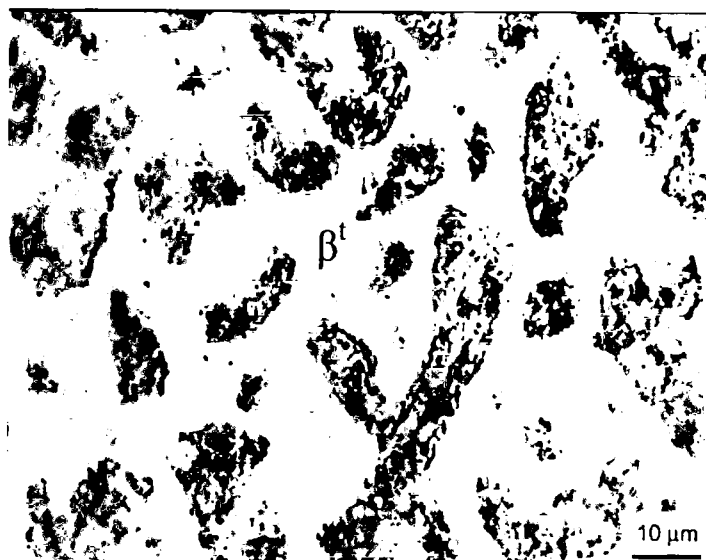


Figura III-9- Microestructura de la aleación ZC15W de fundición. Se observa una fase matriz clara β^t más una zona oscura correspondiente al último líquido solidificado produciendo β^t y $ZrCr_2$

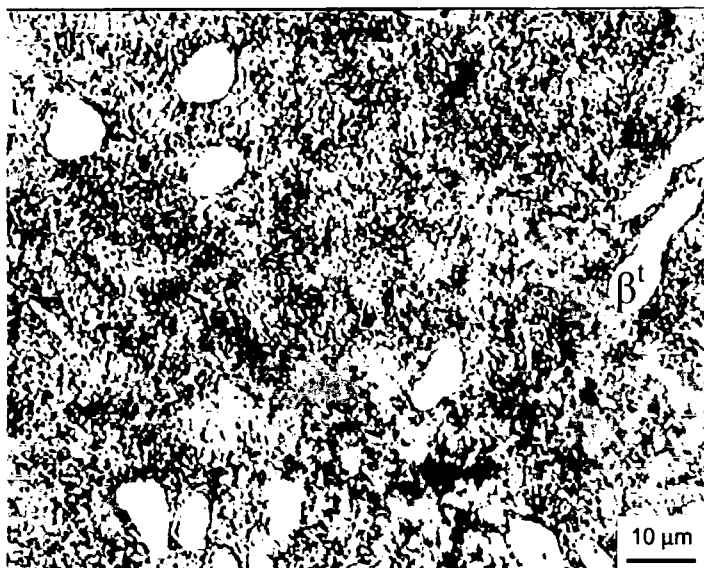


Figura III-10- Microestructura de la aleación ZC26W de fundición. Igualmente, se observa una fase matriz clara β^t mas una fase oscura correspondiente al último líquido solidificado produciendo β^t y $ZrCr_2$

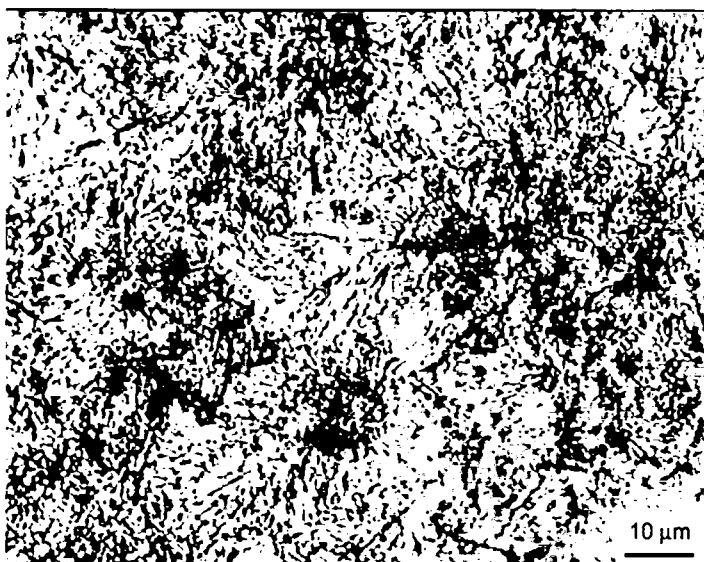


Figura III-11- Microestructura de la aleación ZC265W de fundición. Como en micrografías anteriores se observa fina estructura eutéctica compuesta por una fase clara β^t y una fase oscura correspondiente al intermetálico $ZrCr_2$

Se realizó una primera identificación en las aleaciones ZC15W y ZC26W mediante microdureza, teniendo como referencia que la fase β^t es más blanda que la fase de Laves intermetálica. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla III-1.

Aleación	Dendrita β^t	Zona eutéctica $\beta^t + ZrCr_2$
ZC15W	HV ₂₅ = 292	HV ₂₅ = 405
ZC26W	HV ₂₅ = 339	HV ₂₅ = 429

Tabla III-1- Microdurezas medidas en las aleaciones ZC15W y ZC26W

III-a-2- De muestras tratadas térmicamente a las diferentes temperaturas

Más abajo se presentan micrografías, Figuras III-12 a III-16, que corresponden a las aleaciones sometidas a los tratamientos a diferentes temperaturas. Se observan tres tipos de fases en estas aleaciones. Las características de cada una de ellas son:

Fase α : solución sólida rica en circonio con estructura cristalina hcp con solubilidad parcial de cromo, caracterizada su microestructura por una superficie morfológica lisa, con bordes de grano definidos de trazado irregular y con algunos vértices redondeados.

Fase β transformada (β^t): corresponde a la fase solución sólida rica en circonio conteniendo cromo de estructura cristalina hcp que se forma debido al enfriamiento impuesto, observada en el microscopio como una superficie acicular tipo Widmanstätten (agujas o láminas entrelazadas semejando un entramado) o martensítica que indica que, a la temperatura a la que fue sometida la aleación, la fase del equilibrio correspondiente es la β de estructura bcc.

Fase intermetálica $ZrCr_2$: de estructura cristalina cúbica C15 (fase de Laves tipo AB_2 , cuyo prototipo es Cu_2Mg) [02Kan] con intervalo de composición en cromo que se aparta en aproximadamente ± 2 % atómico de la estequiometría. Por microscopía óptica se la reconoce fácilmente por formar precipitados brillantes en bordes de grano o dentro de los mismos.

En las figuras se presentan diversas morfologías estructurales percibidas en el microscopio óptico de las aleaciones en estudio que caracterizan diferentes tipos de equilibrios de fases a las temperaturas estudiadas.

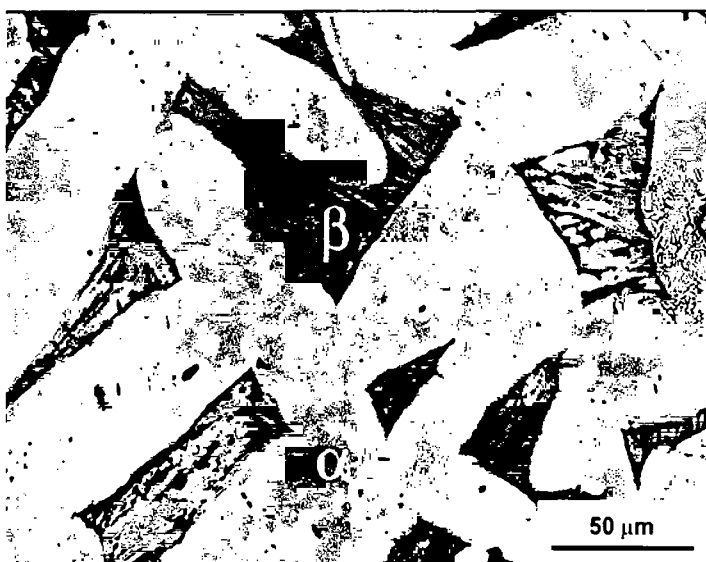


Figura III-12- Microestructura de la aleación ZC03N mostrando equilibrios de las fases solución sólida α y β' a $T = 860\text{ }^{\circ}\text{C}$

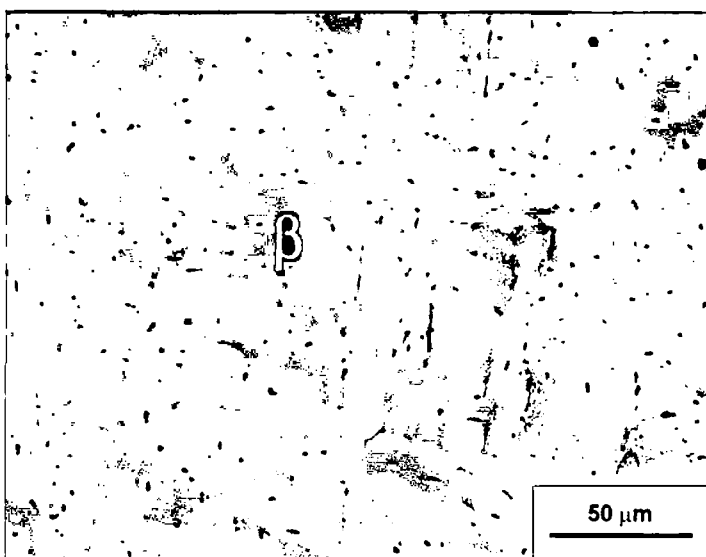


Figura III-13- Microestructura de la aleación ZC1W mostrando la fase solución sólida β' en equilibrio estable a $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$

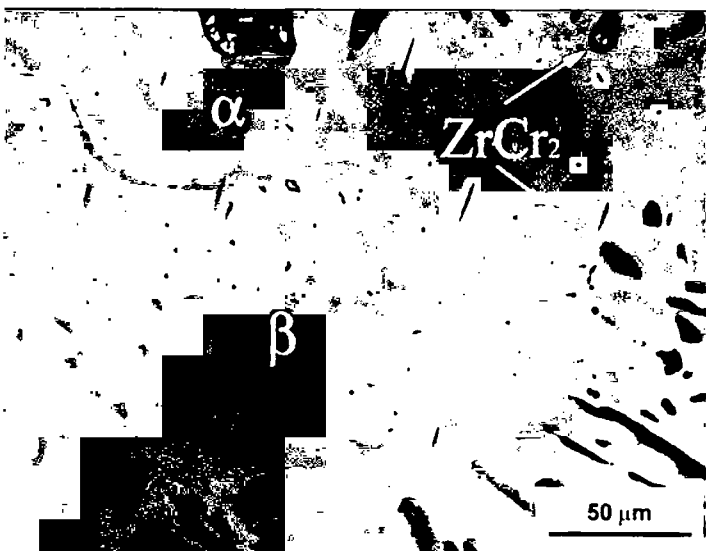


Figura III-14- Microestructura de la aleación ZC2W mostrando equilibrios de las fases solución sólida α y β' y la fase de Laves ZrCr_2 a $T = 860\text{ }^{\circ}\text{C}$

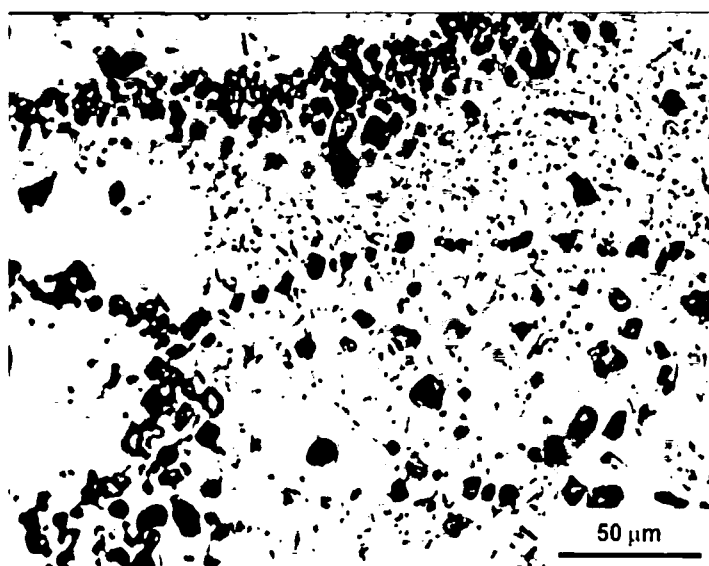


Figura III-15- Microestructura de la aleación ZC4N mostrando equilibrios de las fases solución sólida α y la fase de Laves ZrCr_2 a $T = 840^\circ\text{C}$

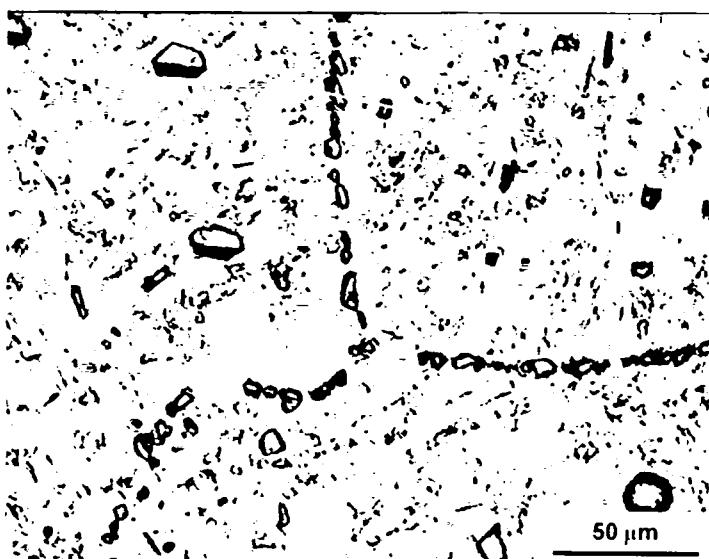


Figura III-16- Microestructura de la aleación ZC4W mostrando equilibrios de la fase solución sólida β^1 y la fase de Laves ZrCr_2 a $T = 960^\circ\text{C}$

III-b- Temperaturas de transformaciones

III-b-1- A partir de mediciones de resistividad eléctrica

En la Tabla III-2 son presentados los resultados de la determinación de las temperaturas de transformaciones obtenidos a partir de las mediciones de resistividad eléctrica evaluados en la primera rampa en calentamiento.

Aleación	T (°C) en $(\rho/\rho_0)_{\max}$	T (°C) en $(\rho/\rho_0)_{\min}$	T (°C) en la última singularidad de la curva
ZC03W	830	894	-
ZC1W	839	864	-
ZC2W	838	862	915
ZC4W	840	863	995
ZC15W	838	865	-
ZC03N	832	910	-
ZC1N	838	883	-
ZC2N	838	869	975
ZC4N	847	872	1048
ZC15N	850	872	-

Tabla III-2- Temperaturas de transformación evaluadas a partir de las curvas de resistividad ρ/ρ_0 vs. T normalizadas con relación a $\rho_{\max}$ y obtenidas en calentamiento

La segunda columna indica el valor de temperatura que se considera como la del comienzo de la transformación $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$, o sea en dónde comienza la segregación de Cr desde la fase α , y así permite la nucleación y crecimiento de la fase β . La tercera columna muestra los valores de temperatura obtenidos, correspondientes a la transformación $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ donde desaparece totalmente la fase α . La cuarta columna indica los valores de temperatura donde aparecen ciertas singularidades en las curvas de resistividad de las muestras con 2 y 4 % at. de concentración de Cr. Estas singularidades podrían ser atribuidas al inicio de la disolución de las fases intermetálicas de Laves (ZrCr_2).

III-b-2- A partir de mediciones por análisis térmico diferencial

Las Figuras III-17-a y III-17-b muestran la zona de las curvas obtenidas en el análisis térmico diferencial en donde se produce la transformación eutectoide para la aleación ZC15W realizado con dos diferentes velocidades de calentamiento, 10 y 20 °C/min. En estos gráficos se observan los picos de transformación hacia arriba que correspondería a transformaciones exotérmicas, a pesar de que las transformaciones de fases tipo eutectoide o eutéctica son endotérmicas en calentamiento. Esto se debe a que la selección de la termocupla del equipo de análisis térmico-diferencial donde se colocó la probeta a ensayar, fue la que se debió haber tomado como de referencia y viceversa. Este cambio, sin embargo, no introduce error de interpretación en la lectura de la

temperatura a la cual comienza la desaparición de fase α o aparición de fase β (en el eutectoide) o comienzo de desaparición de fase β o aparición de la primer gota líquida (en el eutéctico), o sea la primera discontinuidad en calentamiento del pico correspondiente.

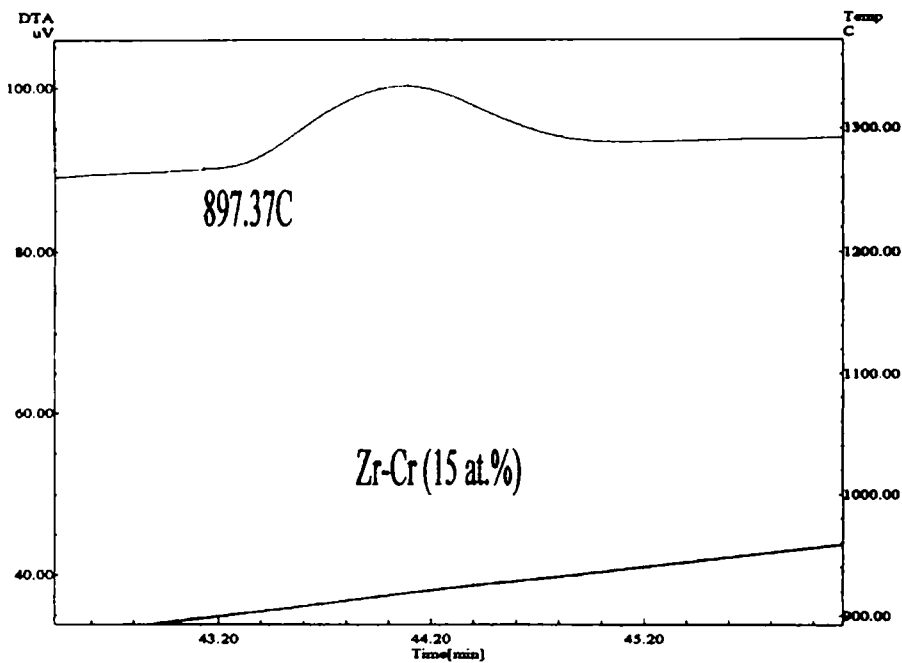


Figura III-17-a- Análisis térmico diferencial de ZC15W - Rampa de calentamiento a 10 $^{\circ}C/min$ en la zona de la transformación eutectoide

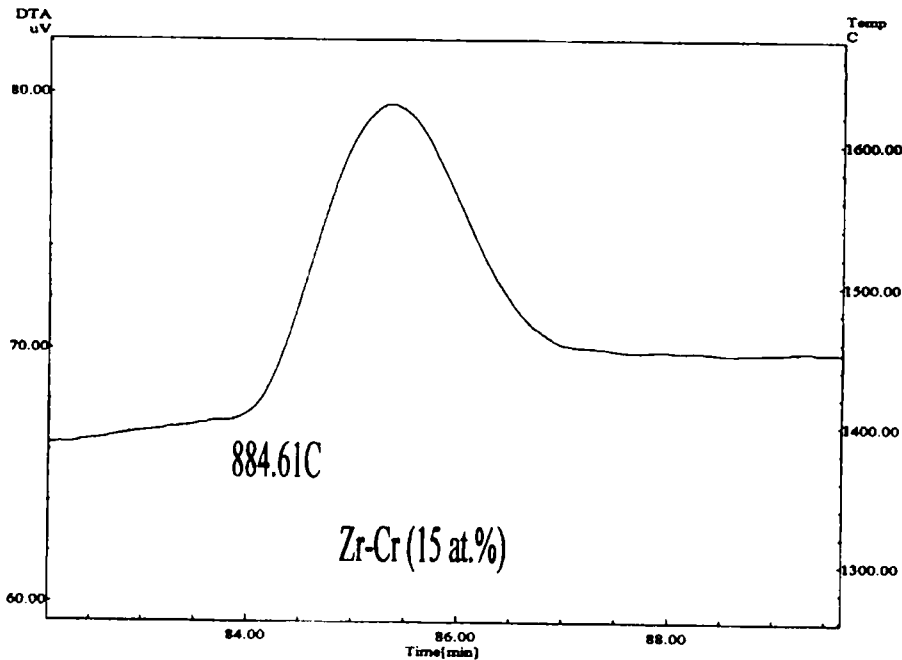


Figura III-17-b- Análisis Térmico-diferencial de ZC15W - Rampa de calentamiento a 20 $^{\circ}C/min$ en la zona de la transformación eutectoide

La corrección de temperatura para velocidad de calentamiento nula, o sea $S = 0$ $^{\circ}C/min$, propuesta inicialmente en [91Zhu] se convierte, con hipótesis aplicables para

este caso, en la fórmula simplificada $T_0^1 = T^4 - C \times (ST)^{1/3}$ deducida en [94Zhu] (ver II-b-7). Aplicando para los resultados de la determinación de la transformación eutectoide en las aleaciones con 15, 26 y 26,5 % at. de Cr se obtiene lo presentado en Tabla III-3.

Las Figuras III-17-c y III-17-d muestran la zona en donde se produce la transformación eutéctica de las curvas obtenidas en el análisis térmico diferencial para la aleación ZC15W realizado con dos diferentes velocidades de calentamiento, 10 y 20 °C/min.

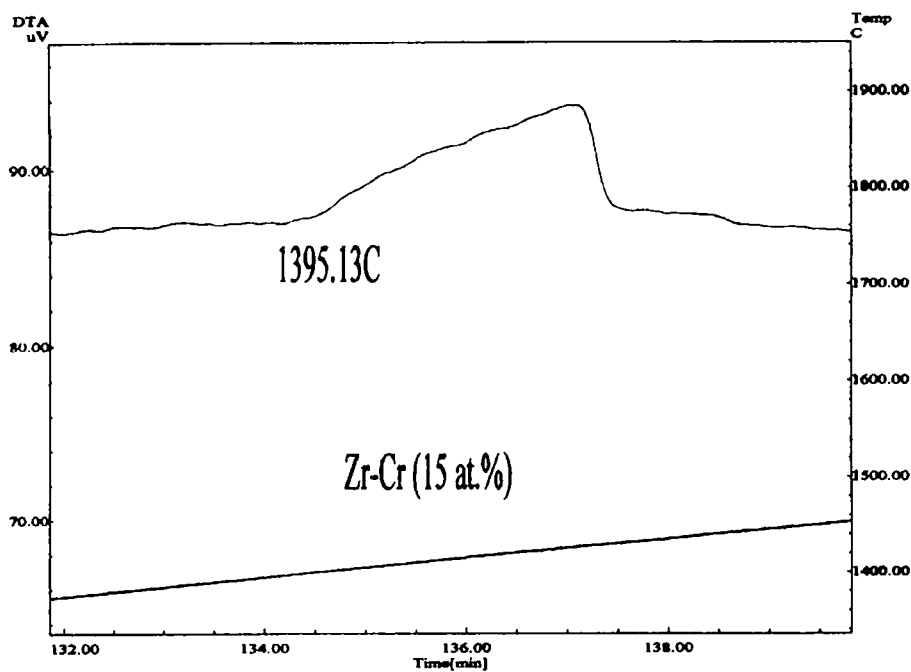


Figura III-17-c- Análisis térmico diferencial de ZC15W - Rampa de calentamiento a 10 °C/min en la zona de la transformación eutéctica

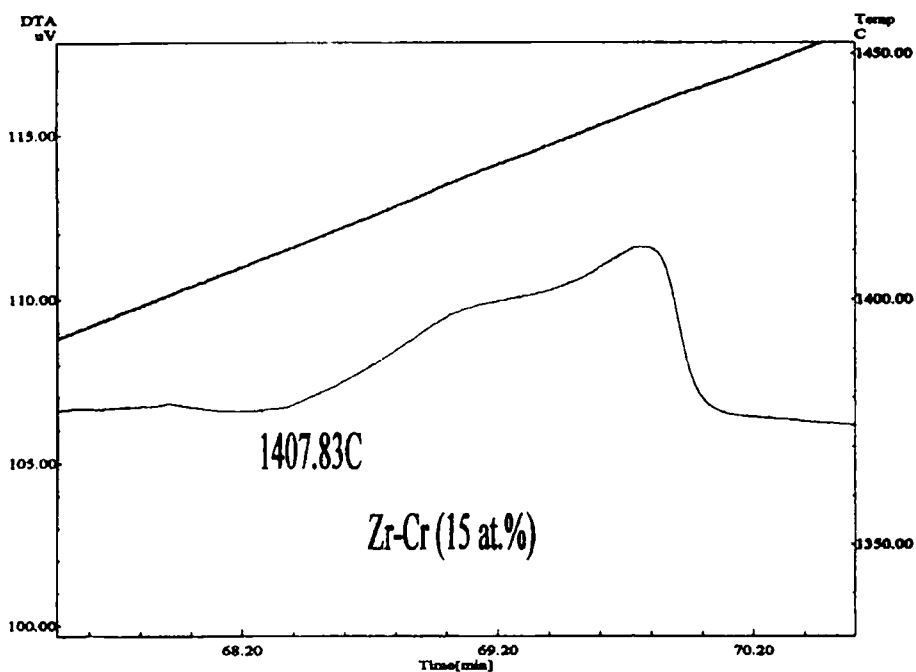


Figura III-17-d- Análisis térmico diferencial de ZC15W - Rampa de calentamiento a 20 °C/min en la zona de la transformación eutéctica

En la Tabla III-4 se muestran los resultados obtenidos para las aleaciones con 15, 26 y 26,5 % de Cr, y además, los valores extrapolando linealmente a velocidad de calentamiento 0 °C/min. La constante $C = \Delta T(K)/\Delta(ST)^{1/3}$

Transformación eutectoide en Aleación	S (°C/min)	Temp °C	Temp °K	(ST) ^{1/3}	C	C*(ST) ^{1/3}	T ₀ °C
ZC15W	10	885	1158	22,62	2,0072	45,4	839,6
	20	897	1170	28,60			
ZC26W	10	871	1144	22,53	1,3507	30,4	840,6
	20	879	1152	28,4551			
ZC265W	10	878	1151	22,5783	1,6805	37,9	840,1
	20	888	1161	28,5291			

Tabla III-3- Resultados del análisis térmico-diferencial en la transformación eutectoide por extrapolación a velocidad de calentamiento S = 0 según [94Zhu]

Transformación eutéctica en Aleación	S (°C/min)	T (°C)	T (K)	(ΔT/ΔS)	T ₀ (°C)
ZC15W	10	1395	1668	1,3	1382
	20	1408	1681		
ZC26W	10	1390	1663	1	1380
	20	1400	1673		
ZC265W	10	1391	1664	0,9	1382
	20	1400	1673		

Tabla III-4- Resultados del análisis térmico-diferencial en la transformación eutéctica por extrapolación lineal a velocidad de calentamiento S = 0

De las tablas expuestas, es posible proponer $T^{\beta \leftrightarrow \alpha + ZrCr_2} = 840 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $T^{L \leftrightarrow \beta + ZrCr_2} = 1380 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

III-c- Caracterización por difracción de rayos X y determinación de parámetros de la red cristalográfica

La Figura III-18 presenta los resultados del análisis realizado mediante el programa PCw [98Kra] del difractograma de la aleación ZC265W en la condición de botón de fundición.

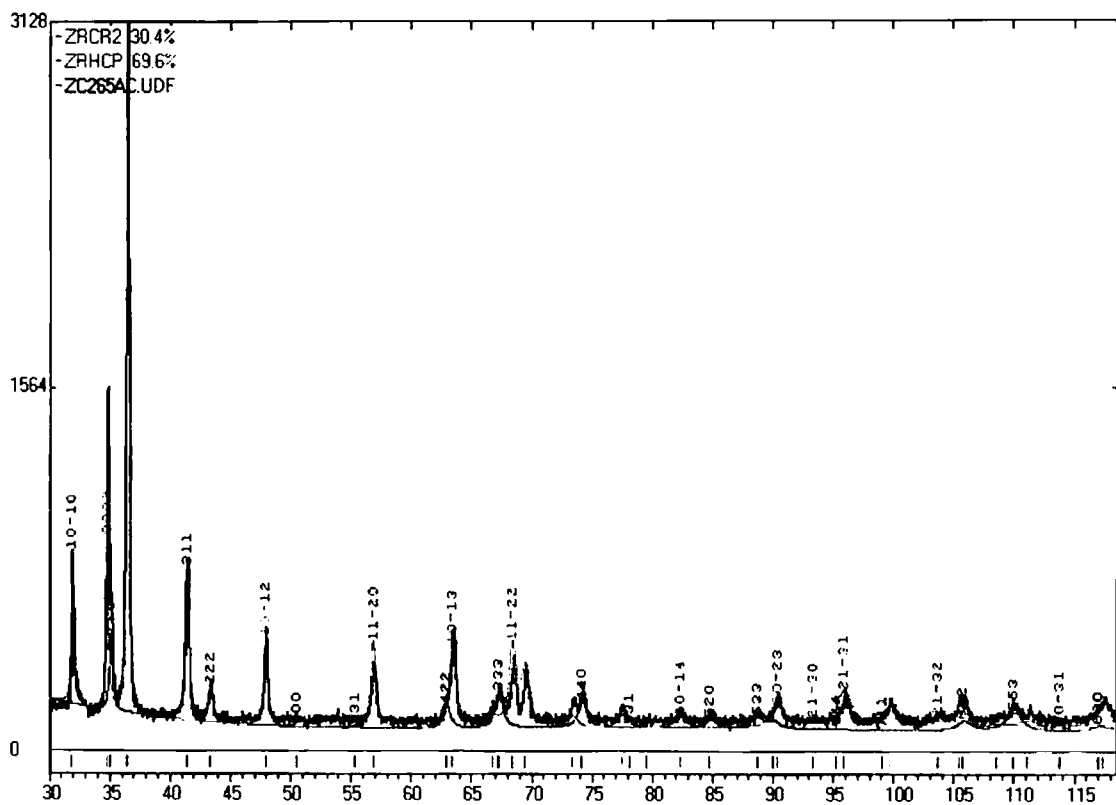


Figura III-18 - Difractograma de rayos X de la aleación ZC265W (sobre muestra masiva) analizado mediante el programa PCw

Junto a la evaluación de las fases existentes ZrCr_2 y β^1 por identificación de picos y sus correspondientes parámetros de red, se estimó la concentración másica relativa de cada una de ellas, resultando ~ 30 y ~ 70 % en peso respectivamente. Deduciendo la composición de cromo en la solución sólida a partir de un balance de masa, se obtiene $X_{\text{Cr}}^\beta = 4,55$ % at.

En la aleación ZC265W el parámetro de red del intermetálico ZrCr_2 formado durante la precipitación del eutéctico obtenido de la muestra masiva resulta $a = 0,7228$ nm, el correspondiente al obtenido del difractograma de la muestra en polvo resulta $a = 0,7222$ nm.

En la muestra masiva de la aleación ZC15W el parámetro de red medido en la fase ZrCr_2 resultó ser $a = 0,7185$.

III-d- Mediciones de composición de fases

Mediante microanálisis se determinaron la composición en peso de los elementos componentes de cada una de las fases con un error del 1%. Los resultados son expresados en porcentajes atómicos normalizados al 100 %, con sus correspondientes desvíos estándares (ver parágrafo IV-g).

III-d-1- En especímenes de aleaciones fundidas sin tratamiento térmico

Las mediciones de composición de fases en aleaciones fundidas fueron efectuadas en muestras aptas para la caracterización de la transformación eutéctica. Las mediciones se realizaron, por lo tanto, en las aleaciones ZC15W y ZC15N considerando que éstas presentan una mayor cantidad de fase β^I . Se midió el cromo en la fase matriz cercana a las zonas en donde se formó el último líquido solidificado en equilibrio local con el intermetálico que se produce en la reacción eutéctica $L \leftrightarrow \beta + ZrCr_2$. Estas cuidadosas determinaciones se adquirieron en forma puntual.

Para determinar la composición del líquido eutéctico las mediciones se hicieron en la zona eutéctica de las aleaciones y fueron adquiridas mediante determinaciones en amplias áreas de $10 \times 10 \mu m$ promediando la concentración de ambas fases sólidas.

Otra condición que se tuvo en cuenta para promediar los valores obtenidos de las muestras con 15% at. de Cr de diferente tenor en O es la despreciable influencia de la variación de O en estas aleaciones a la temperatura solidus (sistema Zr-O).

Los valores determinados se indican en la Tabla III-5.

Aleación	β^I	$\sigma_{\beta I}$	$\beta^I + ZrCr_2$	$\sigma_{\beta I + ZrCr_2}$
ZC15W y ZC15N	4,71	0,5	25,73	1,7

Tabla III-5- Determinación cuantitativa de Cr (% at.) en muestras de fundición

III-d-2- En especímenes de aleaciones con tratamientos térmicos para lograr los equilibrios estables

En la Figura III-19 se muestra, a manera de ejemplo, un gráfico con resultados del análisis por microsonda con barrido automático de las aleaciones ZC03W, ZC1W, ZC2W y ZC4W tratadas térmicamente a 900 °C. Se observan valores mayores de los desvíos para las muestras ZC2W y ZC4W debido a la influencia de la fase intermetálica $ZrCr_2$. De esta manera fue posible caracterizar y establecer las composiciones de las diferentes fases en equilibrio de acuerdo a la concentración en Cr que presentan.

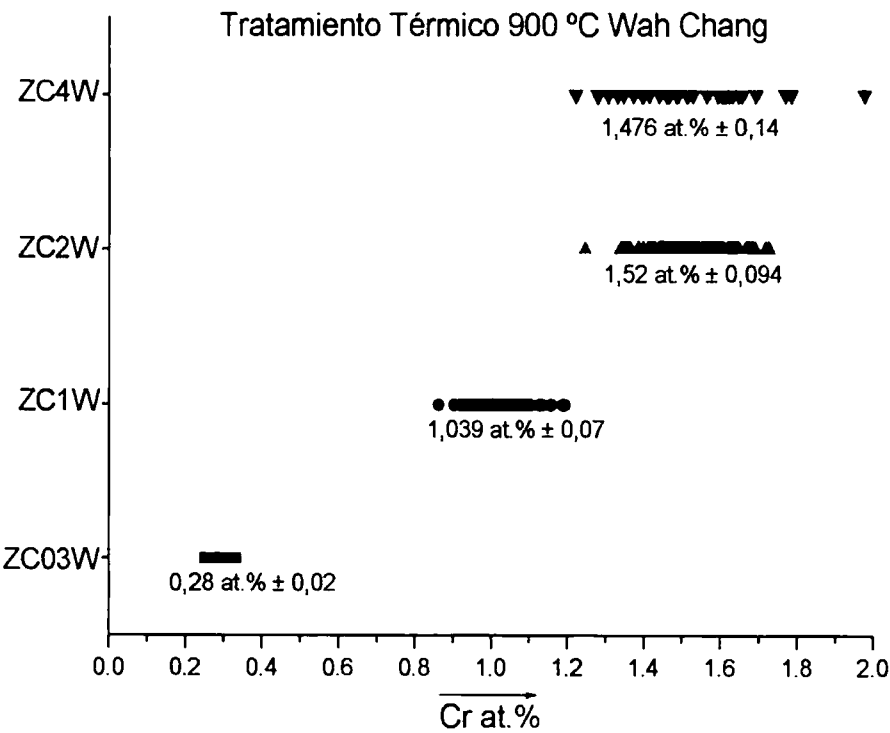


Figura III-19- Medidas de composición de Cr adquiridas con microsonda electrónica mediante barridos automáticos en la fase β de las aleaciones ZC03W, ZC1W, ZC2W y ZC4W

En la Tabla III-6 se listan resultados de mediciones puntuales de composición en % at. de Cr realizadas sobre las diferentes fases identificadas en las aleaciones. Se colocan, como ejemplo, los valores del promedio de las mediciones y los de la desviación estándar σ de especímenes de las aleaciones fabricadas con circonio de calidad nuclear y el proveniente de Wah-Chang después de logrado el equilibrio de fases a 900 °C.

Aleación	Fases	Promedio fase β	σ_β	Promedio fase α	σ_α	Promedio $ZrCr_2$	σ_{ZrCr_2}
ZC03N	$\alpha + \beta$	0,337	0,03	0,04	0,032	-	-
ZC03W	β	0,294	0,05	-	-	-	-
ZC1N	β	1,03	0,08	-	-	-	-
ZC1W	β	0,984	0,036	-	-	-	-
ZC2N	$\beta + ZrCr_2$	1,377	0,043	-	-	65,01	0,26
ZC2W	$\beta + ZrCr_2$	1,502	0,062	-	-	66,08	0,4
ZC4N	$\beta + ZrCr_2$	1,412	0,066	-	-	60,1 *	**
ZC4W	$\beta + ZrCr_2$	1,49	0,06	-	-	65,73	0,05

Tabla III-6- Promedio de determinaciones cuantitativas puntuales de Cr en % at. en cada una de las muestras tratadas térmicamente a 900°C - * no fue posible la medición de precipitados de $ZrCr_2$ de tamaño conveniente, por lo tanto la composición medida está influenciada por la concentración de la matriz adyacente - ** no se calcula para este caso la desviación estándar de la medición

Como resultado global y considerando los análisis de composición realizados en la microsonda, los puntuales y los de los barridos automáticos, conjuntamente con las identificaciones de fases en las observaciones microscópicas y las determinaciones de las temperaturas de las transformaciones señaladas en las mediciones de resistividad eléctrica, se construyen las Tablas III-7-a y III-7-b. En ellas se establecen para cada temperatura y para cada aleación fabricada y tratada, las fases en equilibrio y las respectivas composiciones en cromo.

	ZC03W	ZC1W	ZC2W	ZC4W
840 °C	$\alpha + \beta$ $X^\alpha = 0,08$ $X^\beta = 1,2$	$\alpha + \beta + ZrCr_2$ $X^\alpha = 0,1$ $X^\beta = 1,5$	$\alpha + \beta + ZrCr_2$ $X^\alpha = 0,1$ $X^\beta = 1,5$	$\alpha + \beta + ZrCr_2$ $X^\alpha = 0,08$ $X^\beta = 1,2$
860 °C	$\alpha + \beta$ $X^\alpha = 0,04$ $X^\beta = 0,63$	$\alpha + \beta$ $X^\alpha = 0,09$ $X^\beta = 1,13$	$\alpha + \beta + ZrCr_2$ $X^\alpha = 0,16$ $X^\beta = 1,25$	$\alpha + \beta + ZrCr_2$ $X^\alpha = 0,11$ $X^\beta = 1,3$
900 °C	β $X^\beta = 0,3$	β $X^\beta = 1$	$\beta + ZrCr_2$ $X^\beta = 1,5$	$\beta + ZrCr_2$ $X^\beta = 1,5$
960 °C	β $X^\beta = 0,3$	β $X^\beta = 1$	β $X^\beta = 2$	$\beta + ZrCr_2$ $X^\beta = 2,1$

Tabla III-7-a- Fases en equilibrio en la serie de aleaciones fabricadas con Zr Oremet - Wah-Chang y composiciones en Cr en las fases α y β - Se considera la composición de Cr en la fase de Laves $ZrCr_2$ igual a 66,7 % at.

	ZC03N	ZC1N	ZC2N	ZC4N
840 °C	$\alpha+\beta+\text{ZrCr}_2$ $X^\alpha = 0,11$ $X^\beta = 1,2$	$\alpha+\beta+\text{ZrCr}_2$ $X^\alpha = 0,12$ $X^\beta = 1,3$	$\alpha+\text{ZrCr}_2$ $X^\alpha = 0,14$	$\alpha+\text{ZrCr}_2$ $X^\alpha = 0,16$
860 °C	$\alpha+\beta$ $X^\alpha = 0,04$ $X^\beta = 1,2$	$\alpha+\beta+\text{ZrCr}_2$ $X^\alpha = 0,06$ $X^\beta = 1,04$	$\alpha+\beta+\text{ZrCr}_2$ $X^\alpha = 0,1$ $X^\beta = 1,25$	$\alpha+\beta+\text{ZrCr}_2$ $X^\alpha = 0,11$ $X^\beta = 1,3$
900 °C	$\alpha+\beta$ $X^\alpha = 0,05$ $X^\beta = 0,35$	β $X^\beta = 1,1$	$\beta+\text{ZrCr}_2$ $X^\beta = 1,4$	$\beta+\text{ZrCr}_2$ $X^\beta = 1,4$
960 °C	β $X^\beta = 0,3$	β $X^\beta = 1$	$\beta+\text{ZrCr}_2$ $X^\beta = 1,9$	$\beta+\text{ZrCr}_2$ $X^\beta = 1,9$

Tabla III-7-b- Fases en equilibrio en la serie de aleaciones fabricadas con Zr grado nuclear y composiciones en Cr en las fases α y β - Se considera la composición de Cr en la fase de Laves ZrCr_2 igual a 66,7 % at.

III-e- Influencia del oxígeno-Equilibrios en el sistema Zr-Cr-O

A partir de las Tablas III-7-a y III-7-b y balances másicos se determinan las composiciones conjugadas de las fases en los diversos equilibrios bifásicos y trifásicos en el sistema Zr-Cr-O. En estos cálculos se tienen en cuenta las siguientes hipótesis:

1- Contenido total de oxígeno en las aleaciones igual a las del elemento circonio puro usado en la fabricación más el agregado de 0,17 at. % que, de acuerdo a la experiencia acumulada y a análisis específicos realizados, es la cantidad que se toma en el proceso de fundición y de tratamiento térmico (0,41 y 0,79 at. % para las series W y N).

2- Insolubilidad total del oxígeno en el intermetálico ZrCr_2 .

3- Distribución de este elemento en las fases α y β semejante a la existente en estas fases en el sistema binario Zr-O cuando se considere necesario.

4- Cumplimiento de los equilibrios existentes en los sistemas binarios, en el caso del Zr-Cr en acuerdo con los resultados de esta tesis y en el caso del Zr-O de acuerdo al diagrama presentado en [86Abr].

Ejemplos característicos:

En el sistema Zr-Cr-O y en las temperaturas donde se establecieron los equilibrios existe un dominio en donde sólo se encuentra β como fase estable. En estos casos y

cuando la concentración de la aleación cae dentro de este dominio se toma como concentración de esa fase la correspondiente a la de la aleación fabricada.

En el equilibrio bifásico α/β a $T = 840\text{ }^{\circ}\text{C}$ de la aleación de muy bajo Cr, ZC03W

Haciendo el balance másico (X_i concentración del elemento i en at. %, Y^{σ} cantidad de fase σ en fracción de moles) en Cr

$$0,3 = Y^{\alpha} 0,08 + Y^{\beta} 1,2 = Y^{\alpha} (0,08 - 1,2) + 1,2$$

$$Y^{\alpha} = 0,804$$

Ahora un balance másico en O suponiendo que en la fase β es despreciable dado que, extrapolando metaestablemente a $840\text{ }^{\circ}\text{C}$ la curva de solubilidad del O en el sistema Zr-O, sería $X_{\text{O}}^{\beta} = 0$

$$0,41 = 0,804 X_{\text{O}}^{\alpha} + 0,196 X_{\text{O}}^{\beta}$$

$$X_{\text{O}}^{\alpha} = 0,41/0,804 = 0,51$$

Por lo tanto las concentraciones conjugadas son: $X_{\text{Cr}}^{\alpha} = 0,08$, $X_{\text{O}}^{\alpha} = 0,51$ con $X_{\text{Cr}}^{\beta} = 1,2$, $X_{\text{O}}^{\beta} = 0$

En el equilibrio trifásico $\alpha/\beta/\text{ZrCr}_2$ a $T = 840\text{ }^{\circ}\text{C}$ en las aleaciones ZC1W y ZC03N

Haciendo balances en Cr y considerando $Y^{\text{Zr}_2\text{Cr}} = 0$ dado que para ambas aleaciones se está, en composición, muy cerca del límite de fases α/β .

$$1 = Y^{\alpha} 0,1 + Y^{\beta} 1,5$$

$$Y^{\alpha} = 0,357 \text{ en ZC1W}$$

$$0,3 = Y^{\alpha} 0,11 + Y^{\beta} 1,2$$

$$Y^{\alpha} = 0,826 \text{ en ZC03N}$$

Con estos resultados haciendo balances de O suponiendo que este elemento es insoluble en el intermetálico ZrCr_2

$$0,41 = 0,357 X_{\text{O}}^{\alpha} + 0,643 X_{\text{O}}^{\beta}$$

$$0,79 = 0,826 X_{\text{O}}^{\alpha} + 0,174 X_{\text{O}}^{\beta}$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones

$$X_{\text{O}}^{\alpha} = 0,93$$

$$X_{\text{O}}^{\beta} = 0,12$$

Por lo tanto las concentraciones conjugadas en el triángulo de equilibrio son: $X_{Cr}^{\alpha} = 0,1$, $X_O^{\alpha} = 0,93$ con $X_{Cr}^{\beta} = 1,3$, $X_O^{\beta} = 0,12$, $X_{Cr}^{ZrCr_2} = 66,7$, $X_O^{ZrCr_2} = 0$.

En los equilibrios bifásicos α/β a $T = 860$ °C de las aleaciones ZC03N y ZC1W

Haciendo balances de Cr

$$0,3 = 0,04 Y^{\alpha} + 1,2 Y^{\beta}$$

De aquí $Y^{\alpha} = 0,78$ y $Y^{\beta} = 0,22$ en ZC03N

$$1 = 0,09 Y^{\alpha} + 1,13 Y^{\beta}$$

De aquí $Y^{\alpha} = 0,13$ y $Y^{\beta} = 0,87$ en ZC1W

Suponiendo que la línea conjugada es coincidente en ambas aleaciones, haciendo balance de O en cada una:

$$0,79 = 0,78 X_O^{\alpha} + 0,22 X_O^{\beta}$$

$$0,41 = 0,13 X_O^{\alpha} + 0,87 X_O^{\beta}$$

De aquí, $X_O^{\alpha} = 0,93$ y $X_O^{\beta} = 0,35$

Por lo tanto las concentraciones conjugadas son: $X_{Cr}^{\alpha} = 0,09$, $X_O^{\alpha} = 0,93$, $X_{Cr}^{\beta} = 1,13$, $X_O^{\beta} = 0,35$.

La relación $X_O^{\alpha} / X_O^{\beta} \cong 2,7$

En el equilibrio bifásico α/β a $T = 860$ °C de la aleación ZC03W

Suponiendo que la línea conjugada correspondiente es paralela a la anteriormente calculada y ubicándola en el diagrama se obtiene:

$$X_O^{\alpha} = 0,58 \text{ y } X_O^{\beta} = 0,2$$

Por lo tanto las concentraciones conjugadas son: $X_{Cr}^{\alpha} = 0,04$, $X_O^{\alpha} = 0,58$, $X_{Cr}^{\beta} = 0,63$, $X_O^{\beta} = 0,2$.

Para calcular las composiciones de las fases conjugadas $\alpha/\beta/ZrCr_2$ a 860 °C se tiene en cuenta que en la aleaciones ZC1W y ZC2W se pasa del equilibrio bifásico α/β al trifásico con $ZrCr_2$, esto permite suponer que en la fase β $X_O^{\beta} = 0,41$, igual al contenido global de la aleación, porque en el intermetálico se supone nulo. Además, considerando que la relación $X_O^{\alpha} / X_O^{\beta}$ es similar a la de la última línea conjugada de las calculadas en el dominio bifásico α/β o sea 2,7, la concentración en oxígeno de la fase

α sería $X_O^\alpha = 1,09$. De esta manera las concentraciones conjugadas en la zona trifásica quedarían: $X_{Cr}^\alpha = 0,11$, $X_O^\alpha = 1,09$; $X_{Cr}^\beta = 1,25$, $X_O^\beta = 0,41$, $X_{Cr}^{ZrCr_2} = 66,7$, $X_O^{ZrCr_2} = 0$.

En el equilibrio bifásico α/β a $T = 900^\circ\text{C}$ de la aleación de muy bajo Cr, ZC03N

Haciendo el balance de Cr

$$0,03 = 0,05 Y^\alpha + 0,35 Y^\beta$$

De aquí, $Y^\alpha = 0,17$ y $Y^\beta = 0,83$

Considerando ahora una relación $X_O^\alpha / X_O^\beta = 3,5$ obtenida del diagrama de equilibrio en el sistema Zr-O a igual temperatura y haciendo el balance másico en O:

$$0,79 = 0,17 X_O^\alpha + 0,83 X_O^\beta$$

De aquí, $X_O^\alpha = 1,95$ y $X_O^\beta = 0,55$

Las concentraciones conjugadas serían entonces: $X_{Cr}^\alpha = 0,05$, $X_O^\alpha = 1,95$; $X_{Cr}^\beta = 0,35$, $X_O^\beta = 0,55$

Las concentraciones conjugadas para el equilibrio bifásico $\beta/ZrCr_2$ en las aleaciones ZC2W y ZC2N a $T = 900^\circ\text{C}$, respectivamente se calculan como sigue:

Haciendo balances en Cr

$$2 = Y^\beta 1,5 + Y^{ZrCr_2} 66,7$$

$$Y^\beta = 0,992$$

$$2 = Y^\beta 1,4 + Y^{ZrCr_2} 66,7$$

$$Y^\beta = 0,991$$

Ahora un balance másico en O suponiendo que en la fase $ZrCr_2$ este elemento no es soluble

$$0,41 = 0,992 X_O^\beta$$

$$X_O^\beta = 0,413$$

$$0,79 = 0,991 X_O^\beta$$

$$X_O^\beta = 0,797$$

Por lo tanto, las concentraciones conjugadas son: $X_{Cr}^\beta = 1,5$, $X_O^\beta = 0,413$ con $X_{Cr}^{ZrCr_2} = 66,7$, $X_O^{ZrCr_2} = 0$ para la aleación ZC2W y $X_{Cr}^\beta = 1,4$, $X_O^\beta = 0,797$ con $X_{Cr}^{ZrCr_2} = 66,7$, $X_O^{ZrCr_2} = 0$ para la aleación ZC2N.

En el equilibrio bifásico β/ZrCr_2 a $T = 960^\circ\text{C}$ de la aleación ZC2N

Haciendo el balance en Cr

$$2 = 1,9 Y^\beta + 66,7 Y^{\text{ZrCr}_2}$$

De donde $Y^\beta = 0,998$

Haciendo el balance en O y dado que este elemento es insoluble en ZrCr_2

$$0,79 = 0,998 X_O^\beta$$

Por lo tanto $X_O^\beta = 0,792$

Las concentraciones conjugadas serían entonces: $X_{\text{Cr}}^\beta = 1,9$, $X_O^\beta = 0,792$ con $X_{\text{Cr}}^{\text{ZrCr}_2} = 66,7$, $X_O^{\text{ZrCr}_2} = 0$.

Para el equilibrio bifásico β/ZrCr_2 a $T = 960^\circ\text{C}$ de la aleación ZC4W y teniendo en cuenta el resultado anterior el cual es levemente superior a la concentración de O de la aleación inicial, se considera entonces que $X_O^\beta = 0,411$

La línea conjugada sería entonces: $X_{\text{Cr}}^\beta = 2,1$, $X_O^\beta = 0,411$ con $X_{\text{Cr}}^{\text{ZrCr}_2} = 66,7$, $X_O^{\text{ZrCr}_2} = 0$

Es posible proponer finalmente los límites de fases en las diversas secciones isotérmicas a $T = 840, 860, 900$ y 960°C presentados en las Figuras III-20, III-21, III-22 y III-23. Los límites de fases se marcan en las figuras con líneas **————** en donde las de trazo **-----** significan bordes probables, las líneas finas de punto y raya **x—x** señalan las composiciones de fases conjugadas en equilibrios bifásicos, los símbolos indican los dominios de las fases en equilibrio, **■** $\alpha+\beta$, ***** $\alpha+\beta+\text{ZrCr}_2$, **▲** β , **◆** $\beta+\text{ZrCr}_2$, **●** $\alpha+\text{ZrCr}_2$.

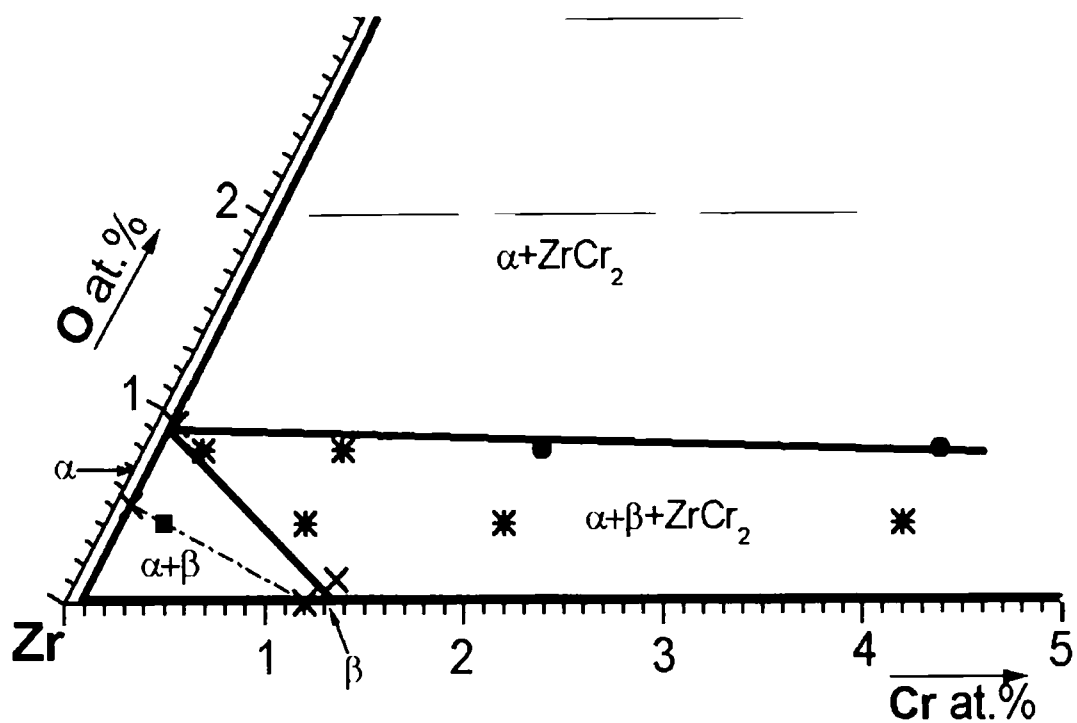


Figura III-20- Propuesta de secciones isotérmicas del diagrama de equilibrio del sistema Zr-Cr-O en la zona rica en circonio a $T = 840\text{ }^{\circ}\text{C}$

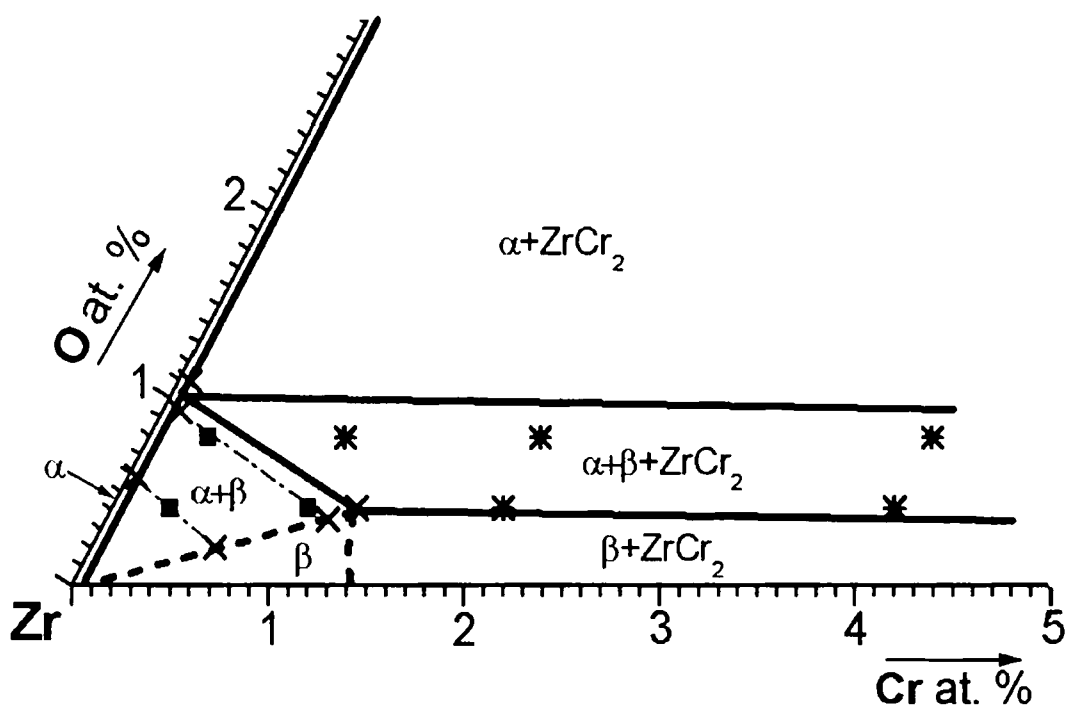


Figura III-21- Propuesta de secciones isotérmicas del diagrama de equilibrio del sistema Zr-Cr-O en la zona rica en circonio a $T = 860\text{ }^{\circ}\text{C}$

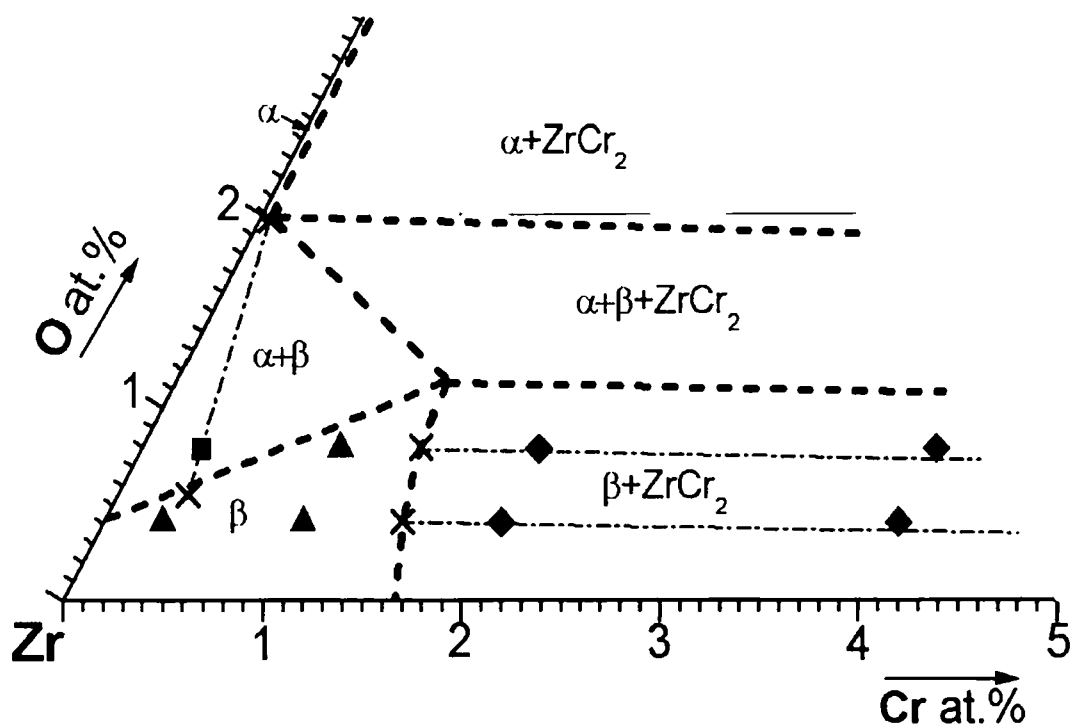


Figura III-22- Propuesta de secciones isotérmicas del diagrama de equilibrio del sistema Zr-Cr-O en la zona rica en circonio a $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$

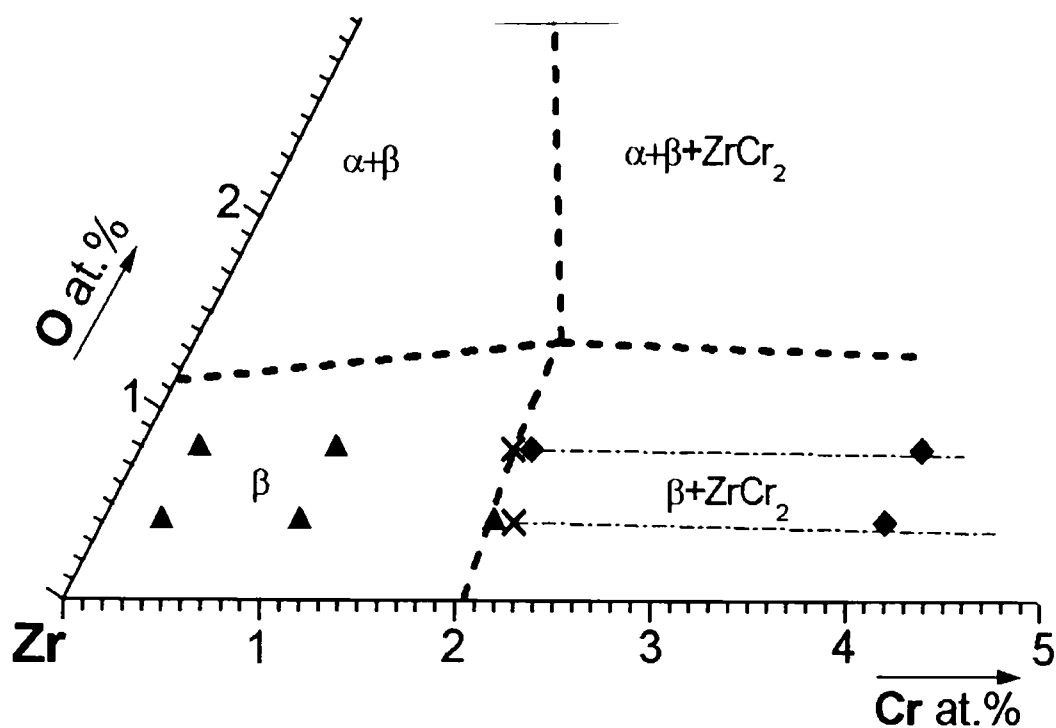


Figura III-23- Propuesta de secciones isotérmicas del diagrama de equilibrio del sistema Zr-Cr-O en la zona rica en circonio a $T = 960\text{ }^{\circ}\text{C}$

En la Tabla III-8 se presenta un resumen de fases conjugadas en equilibrio definidas a partir de las concentraciones determinadas experimentalmente.

Temperatura	Fases	Concentraciones en % at.
840 °C	α	$X_{Cr}^{\alpha} = 0,08 - X_O^{\alpha} = 0,51$
	β	$X_{Cr}^{\beta} = 1,2 - X_O^{\beta} = 0$
840 °C	α	$X_{Cr}^{\alpha} = 0,1 - X_O^{\alpha} = 0,93$
	β	$X_{Cr}^{\beta} = 1,3 - X_O^{\beta} = 0$
	ZrCr ₂	$X_{Cr}^{ZrCr_2} = 66,67 - X_O^{ZrCr_2} = 0$
860 °C	α	$X_{Cr}^{\alpha} = 0,04 - X_O^{\alpha} = 0,58$
	β	$X_{Cr}^{\beta} = 0,63 - X_O^{\beta} = 0,2$
860 °C	α	$X_{Cr}^{\alpha} = 0,09 - X_O^{\alpha} = 0,93$
	β	$X_{Cr}^{\beta} = 1,13 - X_O^{\beta} = 0,35$
860 °C	α	$X_{Cr}^{\alpha} = 0,06 - X_O^{\alpha} = 1,09$
	β	$X_{Cr}^{\beta} = 1,25 - X_O^{\beta} = 0,41$
	ZrCr ₂	$X_{Cr}^{ZrCr_2} = 66,67 - X_O^{ZrCr_2} = 0$
900 °C	α	$X_{Cr}^{\alpha} = 0,05 - X_O^{\alpha} = 1,95$
	β	$X_{Cr}^{\beta} = 0,35 - X_O^{\beta} = 0,55$
900 °C	β	$X_{Cr}^{\beta} = 1,4 - X_O^{\beta} = 0,797$
	ZrCr ₂	$X_{Cr}^{ZrCr_2} = 66,67 - X_O^{ZrCr_2} = 0$
900 °C	β	$X_{Cr}^{\beta} = 1,5 - X_O^{\beta} = 0,413$
	ZrCr ₂	$X_{Cr}^{ZrCr_2} = 66,67 - X_O^{ZrCr_2} = 0$
960 °C	β	$X_{Cr}^{\beta} = 1,9 - X_O^{\beta} = 0,792$
	ZrCr ₂	$X_{Cr}^{ZrCr_2} = 66,67 - X_O^{ZrCr_2} = 0$
960 °C	β	$X_{Cr}^{\beta} = 2,1 - X_O^{\beta} = 0,411$
	ZrCr ₂	$X_{Cr}^{ZrCr_2} = 66,67 - X_O^{ZrCr_2} = 0$

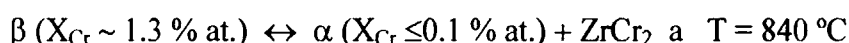
Tabla III-8- resumen de fases conjugadas en equilibrio definidas a partir de las concentraciones determinadas experimentalmente

IV-f- Reacciones invariantes en el sistema Zr-Cr

III-f-1- Transformación eutectoide.

Analizando los resultados presentados en la primera columna de la Tabla III-2 correspondientes a las temperaturas asignadas a la transformación eutectoide $T^{\beta \leftrightarrow \alpha + ZrCr_2}$ evaluadas a partir de las curvas de resistividad ρ/ρ_0 vs. T normalizadas con relación a ρ_{max} y obtenidas en calentamiento podemos sugerir que la temperatura de esta transformación es $T = 840\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este valor es muy similar al que surge de evaluar los valores observados en la Tabla III-3 que corresponde a los resultados del análisis térmico-diferencial en la transformación eutectoide para las muestras ZC15W, ZC26W y ZC265W extrapolando a velocidad de calentamiento nula.

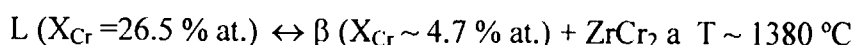
Después de examinar los resultados que se presentan en las Tablas III-7-A y III-7-B a partir de mas mediciones por microsonda electrónica, confirmar las fases existentes en las distintas aleaciones por las otras técnicas experimentales de caracterización y construir las secciones isotérmicas ternarias Zr-Cr-O, se puede aceptar como conclusión que el porcentaje de Cr que permite disolver la fase α es menor que el 0,1 % at. y el porcentaje de la fase β del mismo elemento es de $\sim 1,3$ % at. a la temperatura eutectoide.



III-f-2- Transformación eutéctica.

El objetivo principal de construcción de las aleaciones ZC15W, ZC26W y ZC265W fue el estudio de la reacción eutéctica en la zona de concentraciones entre 0 y 64 % at. de Cr. Queda definido de forma evidente, tal cual se observa en la Figura III-11 que la estructura eutéctica total se forma en la aleación ZC265W induciendo a considerar que la fracción atómica de Cr de esta transformación invariante es $X_{Cr}^L = 26.5$ % at.

De las mediciones con microsonda electrónica sobre la fase en solución sólida, en la zona mas cercana a la fase intermetálica del eutéctico formado en las aleaciones ZC15W y ZC15N (considerando equilibrio local), se determina que la máxima solubilidad de Cr es de $4,7 \pm 0,5$ at. % en promedio. Por otra parte, una cantidad similar puede ser estimada a partir del análisis de los patrones de difracción de rayos X de las muestras masivas y en polvo de la aleación ZC265W (se muestra como ejemplo la Figura III-18), donde los porcentajes relativos aproximados para las fases $ZrCr_2$ y β^I son 30 y 70 % at. respectivamente. Calculando la composición de Cr en la fase solución sólida mediante el balance de masas, resulta un valor de 4,55 at. % de Cr. Por lo tanto se adopta como máximo valor de solubilidad de Cr en la fase β $X_{Cr}^{\beta} \cong 4.7$ % at. a la temperatura eutéctica $T = 1380$ °C.



Es importante destacar que no se ha evaluado la posible influencia de la composición del O en la determinación de la temperatura eutéctica.

III-g- Discusión de resultados

Para poder comparar las diferencias en el sistema Zr-Cr-O, en las Figuras III-24, III-25 y III-26 se observan, conjuntamente dibujados, cortes isotérmicos que muestran en trazo continuo rojo los resultados publicados en [69Rum] y en trazo negro los resultados obtenidos en el presente trabajo (Figura III-20). Respecto a la fase α se percibe una disminución de la solubilidad de Cr desde 0,15 % at. en la sección a 850 °C de ese trabajo, a valores menores de 0,1 % at. en la presentada aquí a 860 °C. En esta misma sección se observa un aumento del dominio de estabilidad de la fase β , que también se manifiesta en las otras dos secciones comparadas.

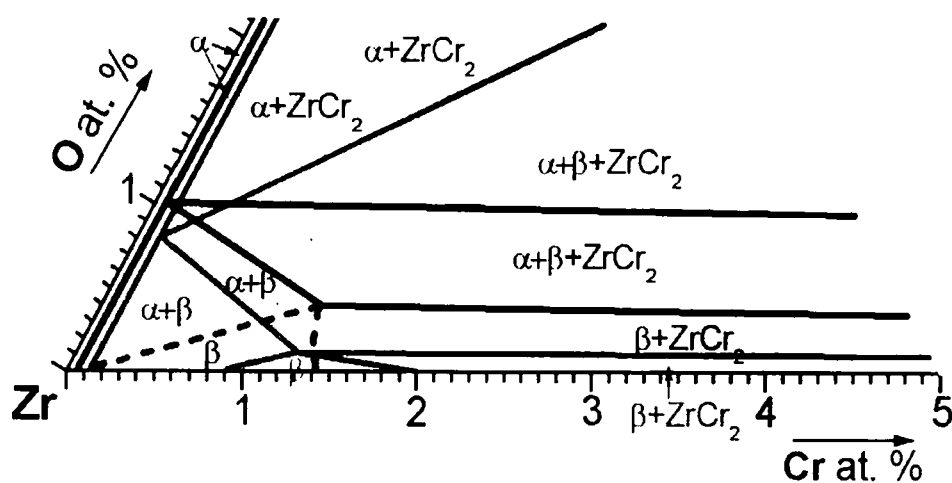


Figura III-24- Sección isotérmica 860 °C del sistema Zr-Cr-O propuesta, comparando con la similar (en trazo rojo) propuesta por [69Rum] a 850 °C.

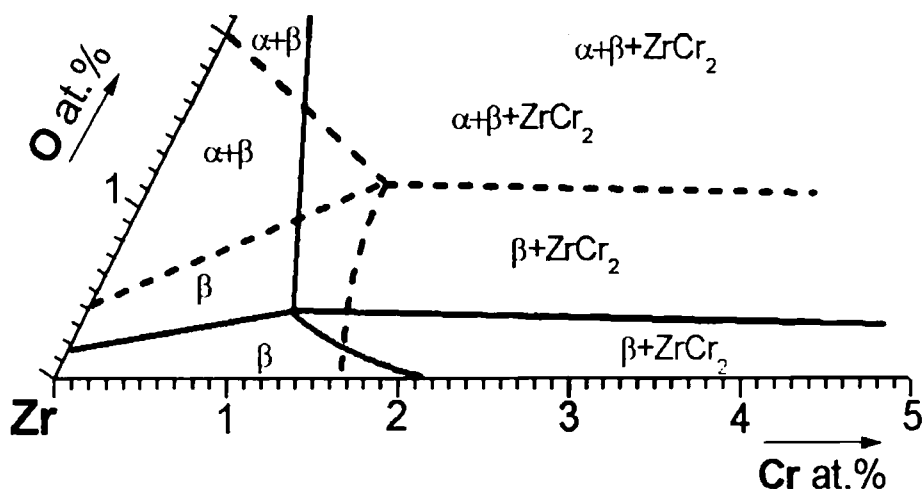


Figura III-25- Sección isotérmica 900 °C del sistema Zr-Cr-O propuesta, comparando con la similar (en trazo rojo) propuesto por [69Rum] a 890 °C.

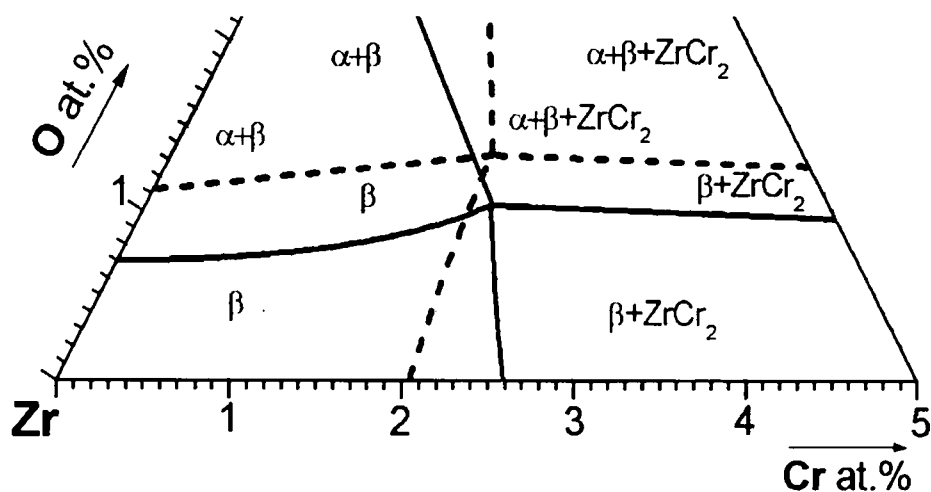


Figura III-26- Sección isotérmica 960 °C del sistema Zr-Cr-O propuesta, comparando con la similar (en trazo rojo) propuesto por [69Rum] a 950 °C.

De lo expuesto se considera que las similitudes de los diagramas propuestos en los dos trabajos son apreciables y muy comparables a pesar de las diferentes hipótesis tenidas en cuenta en cada uno para la asignación del contenido de oxígeno de las fases en equilibrio. De acuerdo a los resultados presentados en Tabla III-2, el contenido de oxígeno en las aleaciones en estudio (1100 y 420 ppm) no afecta sensiblemente los límites de fases $\alpha + \text{ZrCr}_2 / \alpha + \beta + \text{ZrCr}_2$. Por otra parte sobre el límite $\alpha + \beta + \text{ZrCr}_2 / \beta + \text{ZrCr}_2$ y $\alpha + \beta / \beta$ el nivel del contenido de oxígeno tiene un leve efecto.

La Figura III-27 grafica una sección pseudobinaria (o isopleta para $X_O = 0,79\%$ at.) del diagrama Zr-Cr-O obtenido con resultados del análisis resistométrico y la caracterización de las fases por microscopía óptica y por el microanálisis de la sonda electrónica. Se aprecian las diferencias entre la propuesta de diagrama de este trabajo para las aleaciones con $0,79\%$ at. de O y una similar presentada en [69Rum] que contiene $0,6\%$ at. de O.

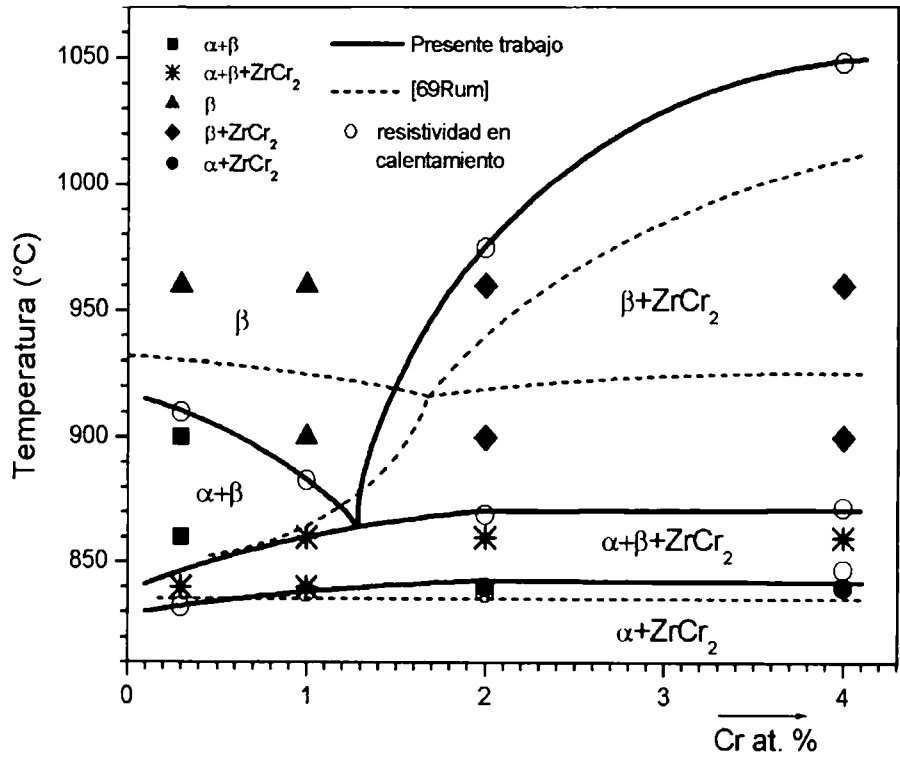


Figura III-27- Sección isoplética a $0,79\%$ at. de O del sistema Zr-Cr-O comparando con el similar (en trazo discontinuo) propuesto por [69Rum]

Se observa una disminución de la temperatura de la transformación eutécticoide $\beta \leftrightarrow \alpha+\text{ZrCr}_2$ de ~ 920 a $\sim 865\text{ °C}$ en conjunto con el aumento de las temperaturas de transformación para concentraciones hipereutéctoides de Cr, lo que refleja el incremento del dominio de estabilidad de la fase $\beta+\text{ZrCr}_2$ y la disminución del dominio de estabilidad de las fases $\alpha+\beta+\text{ZrCr}_2$.

Del trabajo [69Rum] se deduce que la transformación eutécticoide para la aleación de Zr-Cr con 1050 ppm de O se establece a una temperatura aproximada de 920 °C . De

acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo la temperatura correspondiente sería cercana a los 865 °C.

Considerando las temperaturas de comienzo de transformación de la fase α , medidas por resistividad eléctrica, se estima que la temperatura de la transformación eutéctica $\beta \leftrightarrow \alpha + \text{ZrCr}_2$ para aleaciones sin oxígeno, es de 840 °C.

En este mismo trabajo, la composición de Cr en la fase β es a temperatura eutéctica se encuentra en el intervalo de 1,22 a 1,65 at. %, teniendo en la fase α un valor menor a 0,49 at. % (valor adoptado en [86Ari]). La temperatura cercana a los 839 °C (que es levemente mayor a los 836 °C mencionados en [86Ari] y [96Mas]) es coincidente con el valor calculado termodinámicamente en [93Zen1]. Okamoto [93Oka] haciendo una comparación entre [86Ari] y [93Zen1] sugiere que los valores adoptados por este último podrían estar más cercanos al equilibrio ya que se tienen en cuenta los datos termodinámicos. El valor calculado para la temperatura eutectoide en [93Zen1] es 836,43 °C, pero Okamoto sugiere 831 °C.

En relación a la transformación eutéctica y haciendo una comparación con [86Ari] se aprecia una diferencia de la composición de Cr en el líquido de 4,5 at. % en exceso y en la solución sólida en fase β de 3,3 at. % en defecto, siendo la temperatura eutéctica 48 °C menor en [86Ari].

Se debe tener en cuenta que para las determinaciones de los parámetros eutécticos no se ha considerado la posible influencia de la concentración de O.

III-h- Conclusiones

En el desarrollo del capítulo se proponen modificaciones en las zonas correspondientes a las transformaciones eutéctica y eutectoide en la zona rica en circonio del diagrama T vs. Composición del sistema Zr-Cr evaluado en [86Ari].

III-h-1- Zona del diagrama en donde se manifiesta la transformación eutectoide
 $\beta \leftrightarrow \alpha + \text{ZrCr}_2$

En la Figura III-28 se representa la zona ampliada del sistema binario Zr-Cr propuesto donde se observan los valores de concentraciones de Cr en los límites de equilibrios entre fases a las distintas temperaturas de tratamientos térmicos.

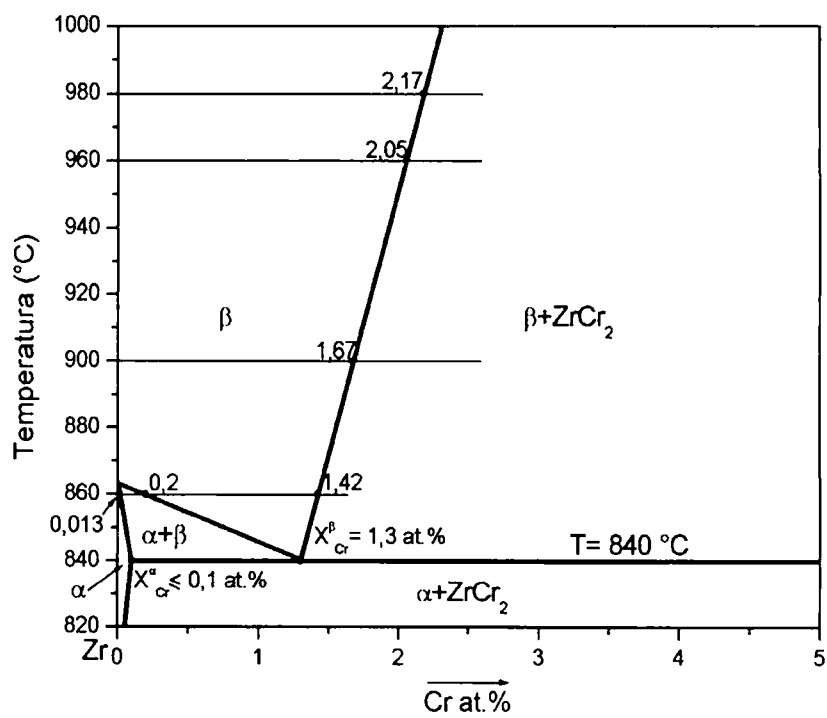


Figura III - 28- Concentraciones de cromo en el límite de las fases soluciones sólidas en los equilibrio α / β y β / ZrCr_2 a las temperaturas de 860, 900, 960 y 980 °C del sistema Zr-Cr

III-h-2- Zona ampliada del diagrama en donde se manifiesta la transformación eutéctica $L \leftrightarrow \beta + \text{ZrCr}_2$

En la Figura III-29 se esquematiza el diagrama de equilibrio más extendido propuesto indicando especialmente el valor de las variables determinadas en esta tesis

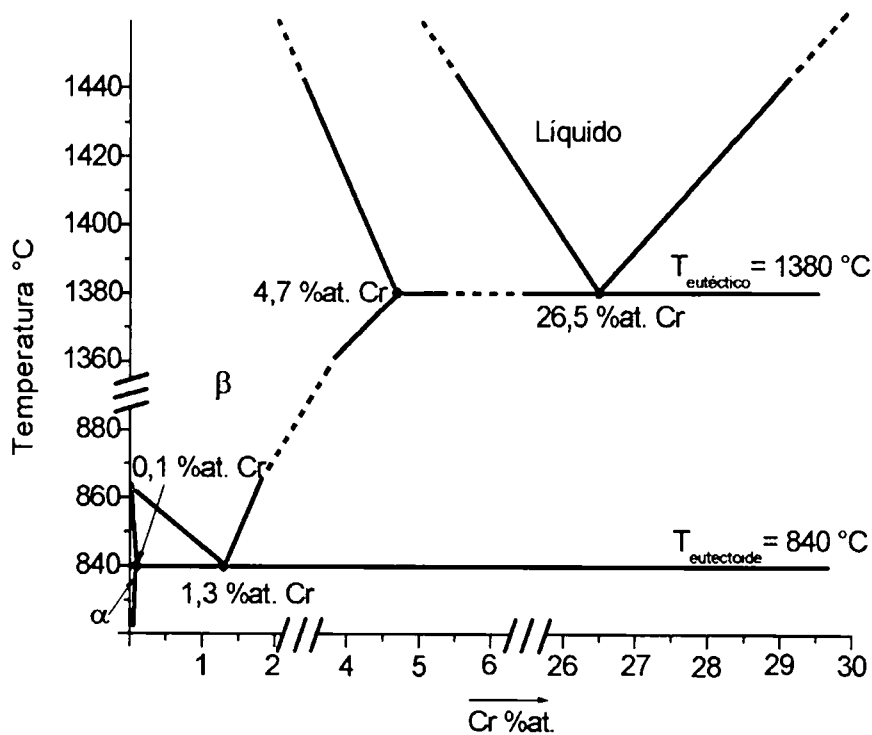


Figura III-29- Esquema del diagrama de equilibrio propuesto indicando especialmente el valor de las variables determinadas en esta tesis del sistema Zr-Cr

IV- RESULTADOS EXPERIMENTALES SISTEMA Zr-Cr-Sn

Las condiciones experimentales, fundamentalmente los métodos de caracterización y medición de composición de las fases, han evolucionado desde los años en que fueron publicados los trabajos rusos relacionados con el sistema Zr-Cr-Sn y justifican la realización de una nueva evaluación.

En el presente trabajo se estudian experimentalmente los equilibrios de fases en la zona rica en Zr que comprende concentraciones de hasta 15 % at. de Cr y 8,4 % at. de Sn.

La identificación y composiciones aleaciones fabricadas se observan en la Tabla IV-1. Fueron fundidas en forma de botón y se sometieron a cuatro tratamientos térmicos a 860, 900, 960 y 980 °C respectivamente para lograr los equilibrios de fases correspondientes.

Aleación/Elemento	Zr (at. %)	Cr (at. %)	Sn (at. %)
ZCS1	92,9	6,6	0,5
ZCS2	92,6	5,4	2
ZCS3	92	3,5	4,5
ZCS4	91,6	2	6,4
ZCS5	91,4	1,2	7,4
ZCS6	91,1	0,5	8,4
ZCS7	81	4	15
ZCS8	77,5	15	7,5

Tabla IV-1- Aleaciones ternarias del sistema Zr-Cr-Sn fabricadas

Las aleaciones identificadas como ZCS1 hasta la ZCS6 se fabricaron para estudiar este sistema ternario en la esquina rica en Zr. Por otra parte, las aleaciones ZCS7 y ZCS8 fueron utilizadas para estudiar la posible aparición de algún compuesto intermetálico ternario no informado hasta el presente en la literatura. La ubicación de las composiciones de las aleaciones en el triángulo de Gibbs se presenta en la Figura IV-1.

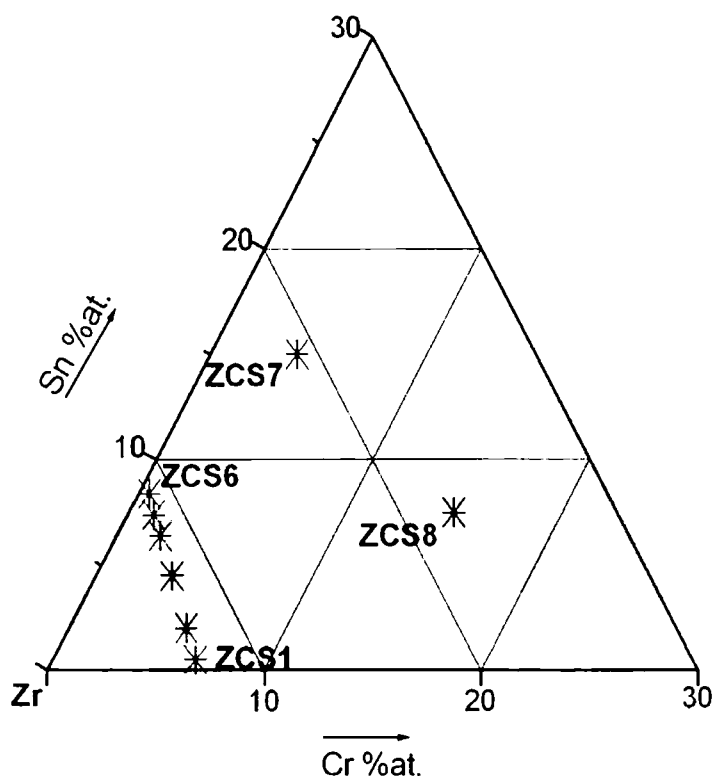


Figura IV-1 – Triángulo de Gibbs indicando las aleaciones en estudio

Las primeras caracterizaciones se realizaron mediante microscopía óptica y análisis elemental en microsonda.

Seguidamente se presentan micrografías de las estructuras de fundición y de las tratadas a las diversas temperaturas conjuntamente con los resultados de microsonda para la determinación de la composición de las fases en equilibrio.

IV-a- Microestructuras

IV-a-1- De muestras de fundición

En las Figuras IV-2 a IV-6 se presentan micrografías características de las estructuras de solidificación de las aleaciones. Todas fueron atacadas químicamente. La Figura IV-2 muestra la estructura de fundición de la Aleación ZCS2 que es muy similar a la de la Aleación ZCS1. En ella se aprecia la fase β^I como matriz en granos o células relativamente grandes y pequeños precipitados del intermetálico fase de Laves $ZrCr_2$ tanto en los bordes como en el interior de los mismos.



Figura IV-2- Aleación ZCS2.
Microestructura de fundición
(la fase β corresponde a β^I)

En la Figura IV-3 se observa la microestructura de la Aleación ZCS3 donde la matriz esta compuesta únicamente por la fase solución sólida β^I .

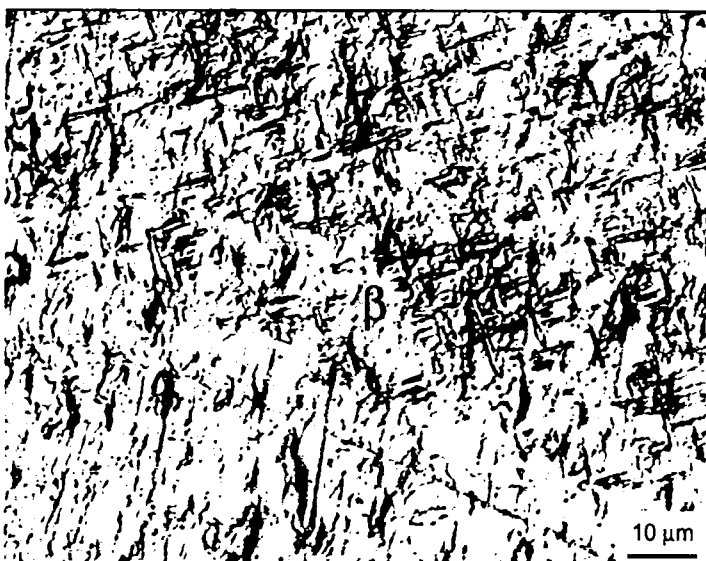


Figura IV-3- Aleación ZCS3.
Microestructura de fundición
(la fase β corresponde a β^I)

La Figura IV-4 muestra la estructura de la Aleación ZCS6 donde la matriz es la fase solución sólida β^I y los precipitados corresponden a intermetálicos Zr_5Sn_3 . La microestructura representada en esta figura es también representativa de las de las Aleaciones ZCS4, ZCS5 y ZCS7.



Figura IV-4- Aleación ZCS6.
Microestructura de fundición
(la fase β corresponde a β^I)

La Figura IV-5 muestra la estructura de fundición de la Aleación ZCS7. Como se observa, es similar a la de la Aleación ZCS6 pero la fracción en volumen de la fase intermetálica es mayor.



Figura IV-5- Aleación ZCS7.
Microestructura de fundición
(la fase β corresponde a β^I)

La Figura IV-6 presenta el bruto de colada de la Aleación ZCS8 con estructura más fina, casi como la característica de los eutécticos, contiene tres fases, una matriz en células de pequeños tamaños de β^I y precipitados de dos tipos de intermetálicos, Zr_5Sn_3 y $ZrCr_2$.

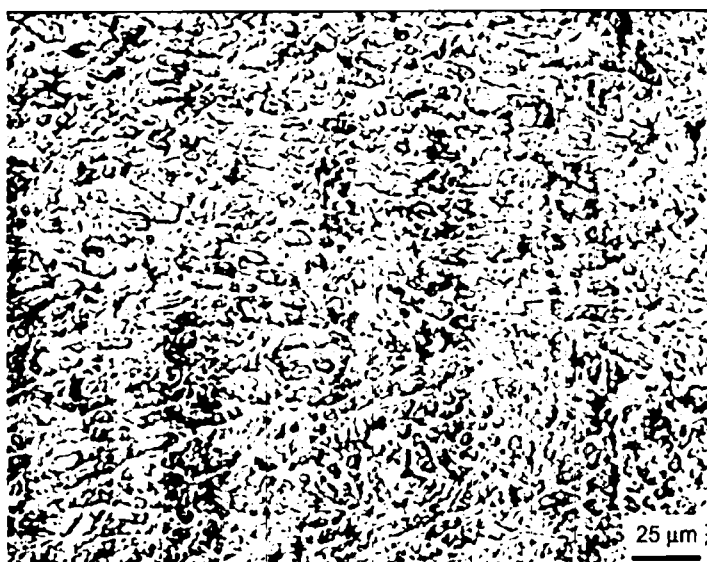


Figura IV-6- Aleación ZCS8.
Microestructura de fundición
(la fase β corresponde a β^1)

IV-a-2- De muestras tratadas térmicamente a las diferentes temperaturas

Seguidamente se presentan las micrografías de las estructuras de las aleaciones tratadas térmicamente en donde se observan, a título de ejemplo, todas las combinaciones de fases en equilibrio determinadas en las distintas temperaturas.

En la Figura IV-7 correspondiente a la aleación ZCS1, con tratamiento isotérmico a 860 °C, se observan los precipitados de fase intermetálica de Laves $ZrCr_2$ distribuidas tanto en los bordes como en el interior de los granos α .

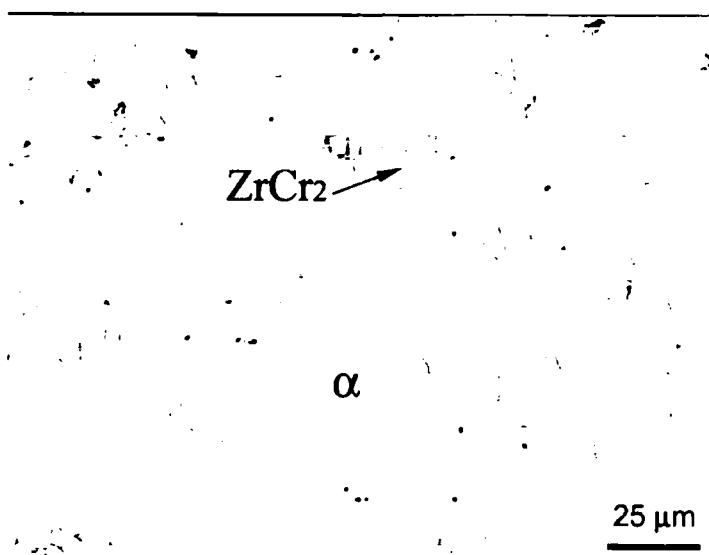


Figura IV-7- Micrografía de la aleación ZCS1 tratada térmicamente a 860°C sin ataque químico. Fases α y $ZrCr_2$.

En la Figura IV-8 se observa una zona de la aleación ZCS4 donde se destacan las fases intermetálicas $ZrCr_2$ y Zr_4Sn en una matriz β^1 . Se puede apreciar dentro del Zr_4Sn , restos de la fase intermetálica Zr_5Sn_3 proveniente de la estructura de fundición que aún

no transformó totalmente indicando que esta aleación, de acuerdo con el tiempo del tratamiento térmico al cual fue sometida, aún no alcanzó el estado de equilibrio. Dado que la fracción volumétrica de esta fase es minoritaria, no se considera su influencia en los resultados cuantitativos presentados posteriormente en la sección IV-f.

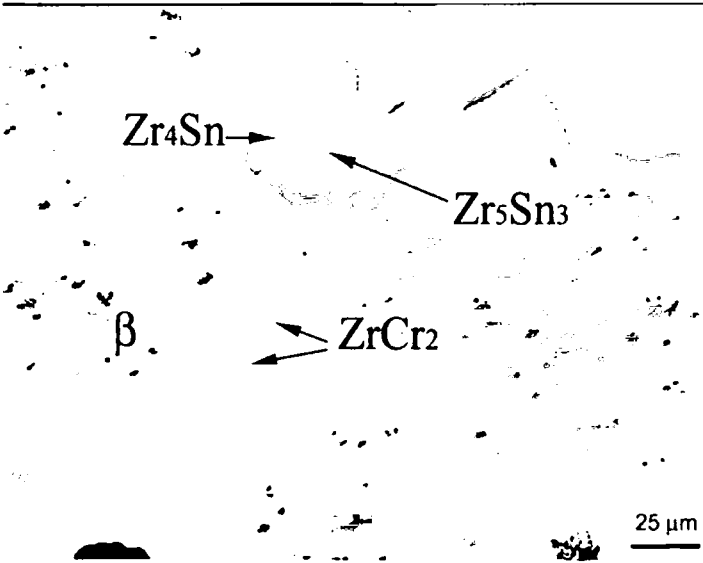


Figura IV-8- Micrografía de la aleación ZCS4 tratada térmicamente a 960°C sin ataque químico. Fases β , $ZrCr_2$, Zr_4Sn , y Zr_5Sn_3 .
(la fase β corresponde a β^1)

La Figura IV-9 correspondiente a otra zona de la misma aleación de la Figura IV-8 no se aprecia el intermetálico Zr_5Sn_3 .

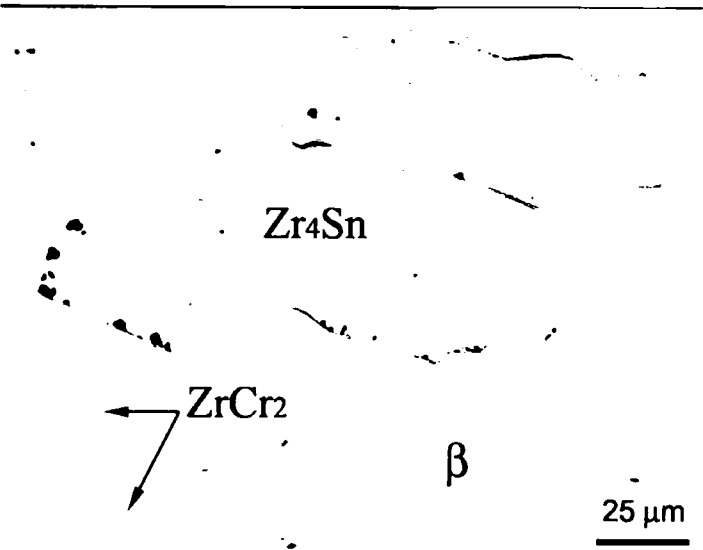


Figura IV-9- Micrografía de la aleación ZCS4 tratada térmicamente a 960°C sin ataque químico. Fases β , $ZrCr_2$, Zr_4Sn .
(la fase β corresponde a β^1)

En la Figura IV-10 se representa la microestructura de la Aleación ZCS5 tratada térmicamente a 900 °C donde se puede observar una estructura lisa correspondiente a la fase intermetálica Zr_4Sn en una matriz α de composición de equilibrio que contiene pequeños precipitados de fase intermetálica de Laves $ZrCr_2$.

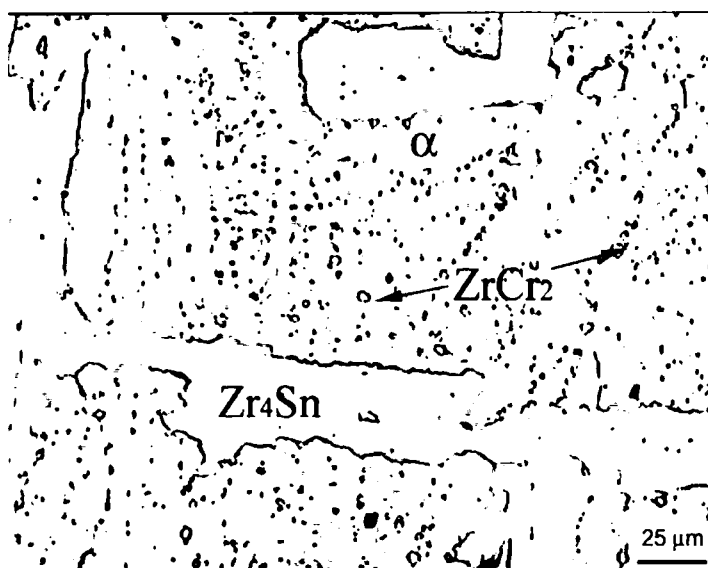


Figura IV-10- Micrografia de la aleación ZCS5 tratada térmicamente a 900°C con ataque químico. Fases α , $ZrCr_2$ y Zr_4Sn .

La Figura IV-11 corresponde a la Aleación ZCS2 con tratamiento térmico a 900 °C. Se observa una microestructura compuesta por una fase minoritaria α , una fase β de aspecto uniforme que componen los granos y precipitados de tamaño considerable de fases intermetálicas $ZrCr_2$ en los bordes de grano.

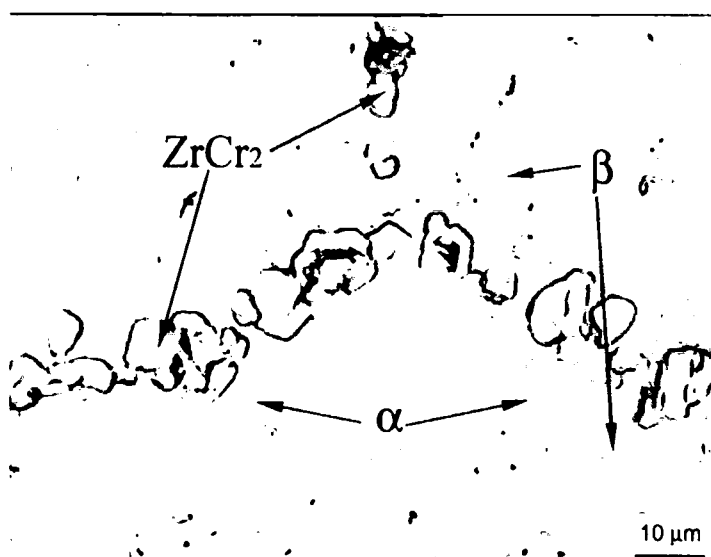


Figura IV-11- Micrografia de la aleación ZCS2 tratada térmicamente a 900°C con ataque químico. Fases α , β y $ZrCr_2$.
(la fase β corresponde a β^I)

En la Figura IV-12 se presenta la Aleación ZCS1 tratada térmicamente a 900 °C donde se observa una fase de microestructura característica de una transformación de tipo Widmanstätten (agujas entrelazadas similares a un “entretejido”) correspondiente a β^I en la parte interna de los granos y precipitados de tamaño considerable de intermetálicos $ZrCr_2$ en los bordes.



Figura IV-12- Micrografía de la aleación ZCS1 tratada térmicamente a 900°C con ataque químico. Fases β y ZrCr_2 .

(la fase β corresponde a β^I)

En la Figura IV-13 se representa la microestructura de la Aleación ZCS6 tratada térmicamente a 980 °C en donde, similarmente a la Figura IV-12, se observa en los granos una fase tipo Widmanstätten correspondiente a la β^I y precipitados de tamaño considerable de la fase intermetálica Zr_4Sn tanto en bordes como en zonas intragranulares.



Figura IV-13- Micrografía de la aleación ZCS6 tratada térmicamente a 980°C con ataque químico. Fases β y Zr_4Sn .

(la fase β corresponde a β^I)

IV-b- Superficie 'liquidus'

Los datos de los sistemas límites binarios tenidos en cuenta para la construcción de la superficie 'liquidus' del sistema ternario que se presenta en la Figura IV-14 fueron los siguientes: 1- del sistema Zr-Cr, los presentados en esta tesis en el Capítulo III junto

a los de [86Ari], 2- del sistema Zr-Sn, los informados en la tesis doctoral de Roberti [92Rob] desarrollada en el Laboratorio del Grupo Transformaciones de Fases y los de [83Abr] y 3- del sistema Cr-Sn los publicados en [88Ven]. La recopilación de los datos se presenta en la Tabla IV-2.

Sistema	Transformación	T (°C)	Composición (fracción atómica)
Zr-Cr	$L \leftrightarrow \beta + \text{ZrCr}_2$	1380	$x_{\text{Cr}}^L = 0,265$
√	$L \leftrightarrow \text{Cr} + \text{ZrCr}_2$	1592	$x_{\text{Cr}}^L = 0,82$
Zr-Sn	$L \leftrightarrow \beta + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$	1610	$x_{\text{Zr}}^L = 0,806$
√	$L + \text{Zr}_5\text{Sn}_3 \leftrightarrow \text{ZrSn}_2$	1142	$x_{\text{Zr}}^L = 0,21$
√	$L + \text{ZrSn}_2 \leftrightarrow \text{Sn}$	232	$x_{\text{Zr}}^L = 0,006$
Cr-Sn	$L_1 \leftrightarrow \text{Cr} + L_2$	1374	$x_{\text{Sn}}^{L_1} = 0,228$ $x_{\text{Sn}}^{L_2} = 0,555$
√	$L_2 \leftrightarrow \text{Cr} + \text{Sn}$	232	$x_{\text{Sn}}^L = 0,999$

Tabla IV-2- Transformaciones donde interviene la fase líquida en los sistemas binarios límites del ternario Zr-Cr-Sn

Haciendo la extensión a todo el sistema Zr-Cr-Sn y aplicando el teorema de Alkemade [84Ber], la superficie hipotética ‘*liquidus*’ sería la de la Figura IV-14, suponiendo que no existen compuestos ternarios. Para este caso se tomaron los siguientes valores para los equilibrios de los sistemas binarios:

Sistema Cr-Sn [88Ven]

Transformación monotéctica $L_{(x_{\text{Sn}}=0,228)} \leftrightarrow L_{(x_{\text{Sn}}=0,555)} + \text{Cr}$ a $T = 1374\text{ °C}$

Transformación eutéctica o peritéctica $L \leftrightarrow \text{Sn}$ a $T = 232\text{ °C}$

Sistema Sn-Zr [83Abr]

Transformación eutéctica o peritéctica $L \leftrightarrow \text{Sn}$ a $T = 232\text{ °C}$

Transformación peritéctica $L_{(x_{\text{Zr}}=0,2)} + \text{Zr}_5\text{Sn}_3 \leftrightarrow \text{ZrSn}_2$ a 1142 °C

Sistema Sn-Zr [92Rob]

Transformación eutéctica $L_{(x_{\text{Zr}}=0,806)} \leftrightarrow \beta_{(x_{\text{Zr}}=0,838)} + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$ a $T = 1610\text{ °C}$

Sistema Zr-Cr según esta tesis, Capítulo III

Transformación eutéctica $L \leftrightarrow \beta_{(x_{Cr}=0,265)} + ZrCr_2$ a $T = 1380\text{ }^{\circ}\text{C}$

Transformación eutéctica $L_{(x_{Cr}=0,82)} \leftrightarrow Cr + ZrCr_2$ a $T = 1592\text{ }^{\circ}\text{C}$

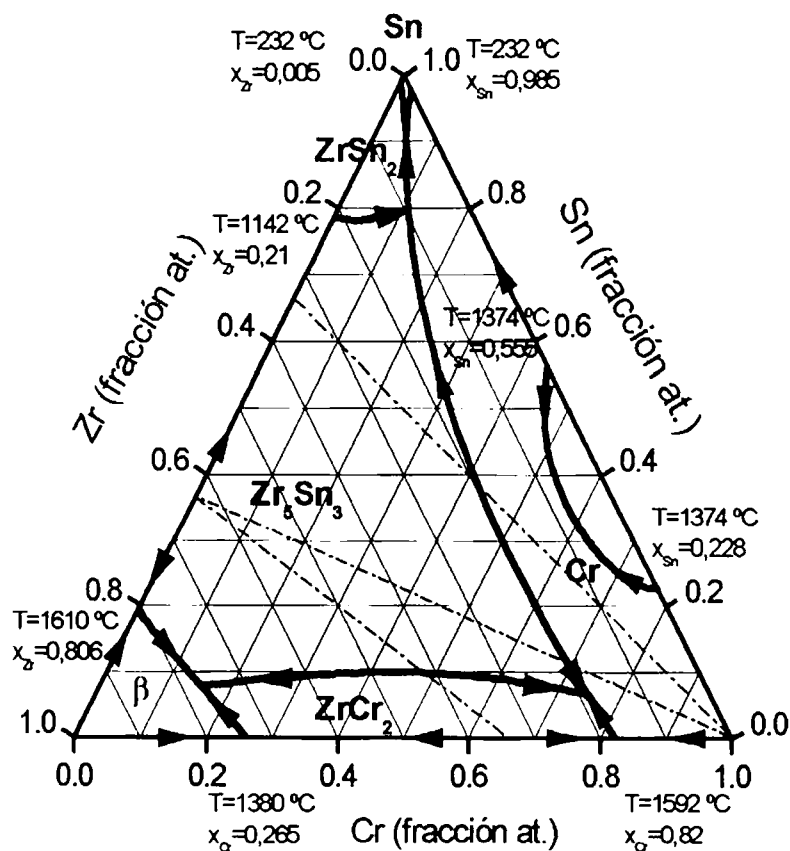


Figura IV-14- Esquema de la superficie ‘liquidus’ del sistema ternario Zr-Cr-Sn incluyendo las líneas de Alkemade

De acuerdo a la propuesta existirían principalmente en el sistema ternario Zr-Cr-Sn los siguientes valles monovariantes:

- $L \leftrightarrow Cr + ZrCr_2$ transformación eutéctica bajando en temperatura desde $1592\text{ }^{\circ}\text{C}$
- $L \leftrightarrow \beta + Zr_5Sn_3$ transformación eutéctica bajando en temperatura desde $1610\text{ }^{\circ}\text{C}$
- $L + Zr_5Sn_3 \leftrightarrow ZrSn_2$ transformación peritética bajando en temperatura desde $1142\text{ }^{\circ}\text{C}$
- $L_1 \leftrightarrow L_2 + Cr$ transformación monotética bajando en temperatura desde $1374\text{ }^{\circ}\text{C}$
- $L \leftrightarrow \beta + ZrCr_2$ transformación eutéctica bajando desde la temperatura de $1380\text{ }^{\circ}\text{C}$

Y los siguientes puntos invariantes más importantes:

- $L + Zr_5Sn_3 \leftrightarrow ZrSn_2 + Cr$ transformación cuasi-peritética a una $T < 1142\text{ }^{\circ}\text{C}$
- $L \leftrightarrow Cr + ZrCr_2 + Zr_5Sn_3$ transformación eutéctica a una $T < 1592\text{ }^{\circ}\text{C}$
- $L \leftrightarrow \beta + ZrCr_2 + Zr_5Sn_3$ transformación eutéctica a una $T < 1380\text{ }^{\circ}\text{C}$
- $L + ZrSn_2 + Cr \leftrightarrow Sn$ transformación peritética a una T levemente $> 232\text{ }^{\circ}\text{C}$

IV-c- Caracterización por difracción de rayos X

En las Figuras IV-15 a IV-19 se observan los difractogramas de rayos X junto al ajuste del simulado con las fases existentes en las Aleaciones ZCS2, ZCS3, ZCS6, ZCS7 y ZCS8 en el estado bruto de solidificación. Son las representativas de todas las combinaciones de fases diferentes detectadas. En general, se pueden indexar tres fases, la solución sólida hexagonal compacta, el intermetálico tipo fase de Laves y el intermetálico Zr_5Sn_3 . De acuerdo con las composiciones de las aleaciones estudiadas y en base a la información preexistente, es esperable que en las aleaciones de circonio, la fase cúbica estable en alta temperatura transforme rápidamente, en solidificación, hacia la estructura hexagonal compacta α conservando la composición de equilibrio de la fase cúbica que tenía alta temperatura. La fase estable caracterizada como α es en realidad la cúbica estable a alta temperatura, normalmente denominada β^1 (β transformada).

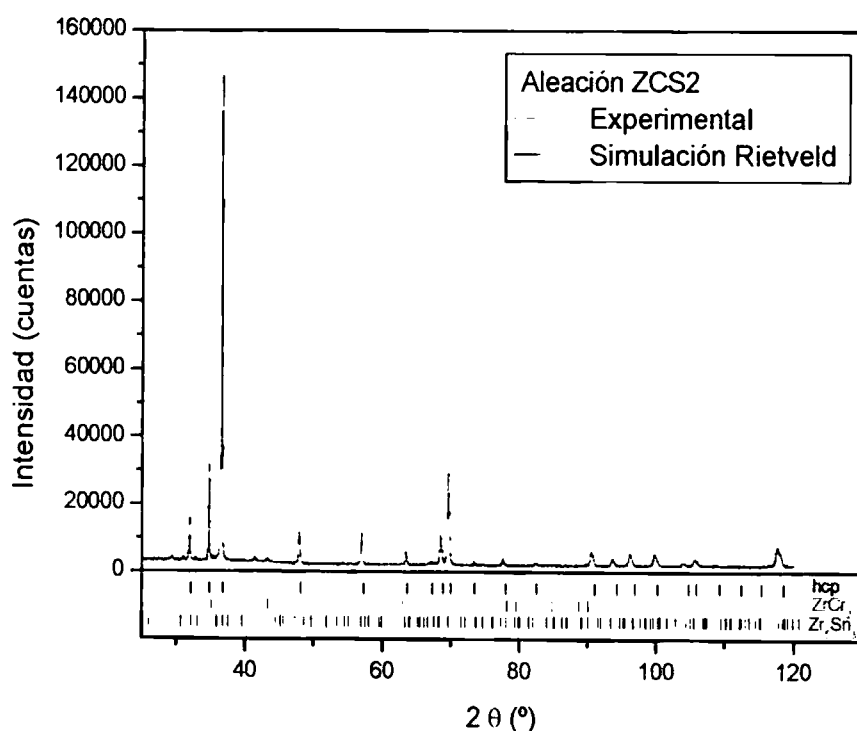


Figura IV-15- Diagrama de difracción de rayos X de la aleación ZCS2. Fases $\beta^1 + ZrCr_2$

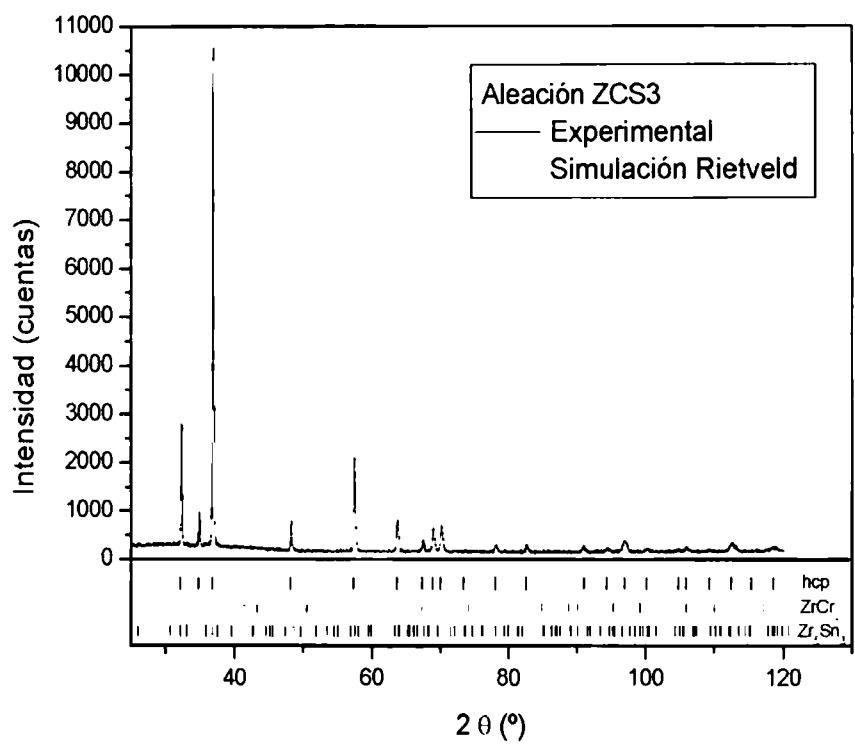


Figura IV-16- Diagrama de difracción de rayos X de la aleación ZCS3. Fase β^I

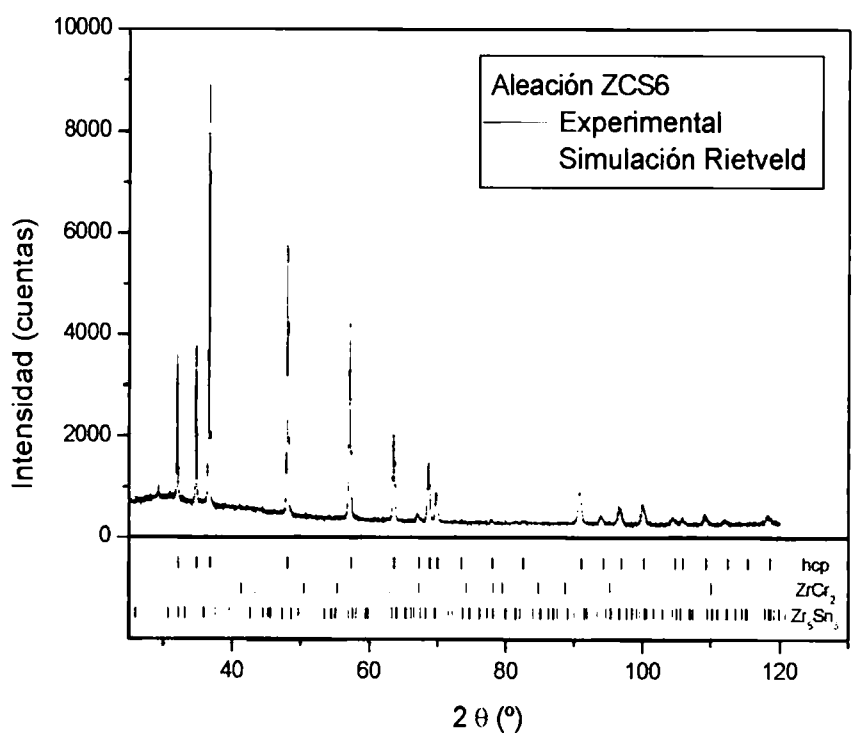


Figura IV-17- Diagrama de difracción de rayos X de la aleación ZCS6. Fases β^I +Zr₅Sn₃

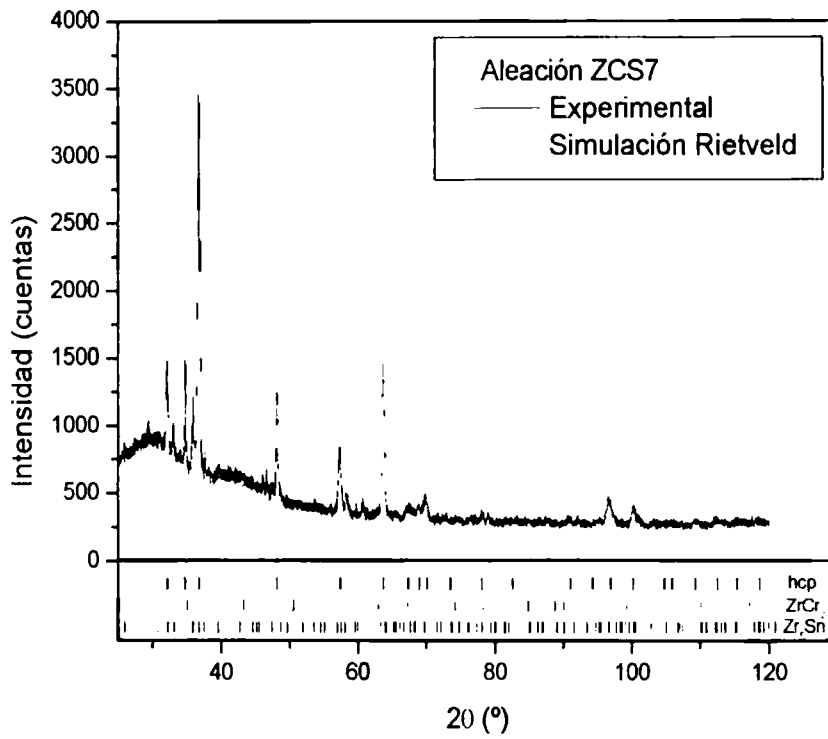


Figura IV-18- Diagrama de difracción de rayos X de la aleación ZCS7. Fases $\beta^I + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$

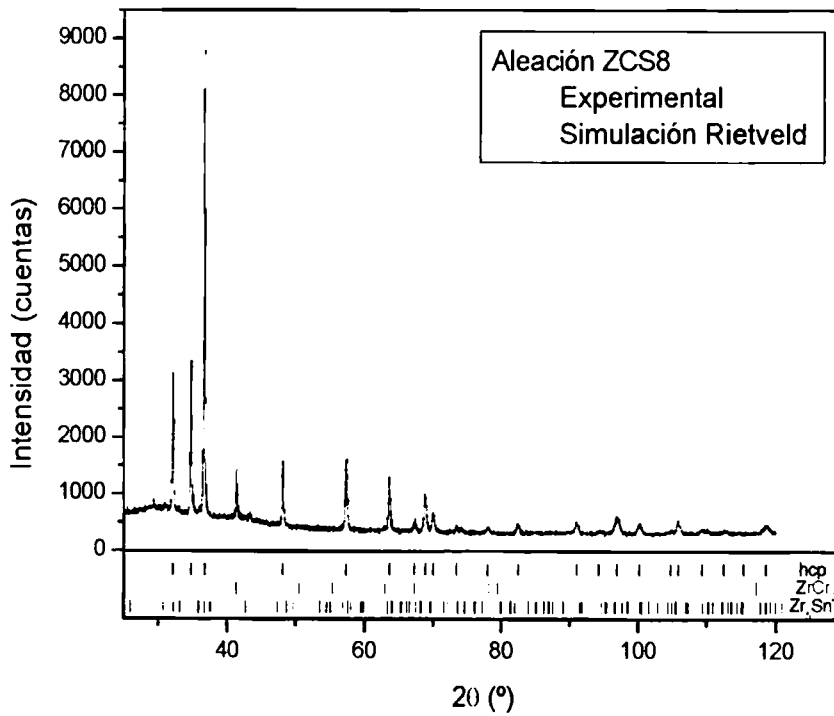


Figura IV-19- Diagrama de difracción de rayos X de la aleación ZCS8. Fases $\beta^I + \text{ZrCr}_2 + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$

IV-d- Fases solidificadas

Mediante el análisis con el programa MAUD [99l.ut] de los espectros de difracción de rayos X de cada muestra de las aleaciones solidificadas es posible presentar la Tabla IV-3 en donde, además de las caracterizaciones, se cuantifican estimativamente las fracciones volumétricas relativas de las fases obtenidas como resultante del análisis.

Aleación/Fase	α (β^1)	ZrCr ₂	Zr ₅ Sn ₃
ZCS1	√ M	√ m	-
ZCS2	√ M	√ m	-
ZCS3	√ M	-	-
ZCS4	√ M	-	√ m
ZCS5	√ M	-	√ m
ZCS6	√ M	-	√ m
ZCS7	√ M	-	√ m
ZCS8	√ M	√ m	√ i

Tabla IV-3- Fases reconocidas indicadas por el símbolo √ determinadas por análisis de los difractogramas de rayos X (M = mayoritaria, i = intermedia y m = minoritaria en cantidad)

IV-e- Trayectorias de solidificación de las aleaciones

La Figura IV-20 muestra la ubicación de cada aleación en una zona ampliada de la proyección de la superficie *liquidus* del sistema ternario y las trayectorias hacia los valles monovariantes de las consideradas representativas de cada grupo. Notar en las micrografías de las estructuras brutas de solidificación la fina microestructura de la aleación ZCS8 (Figura IV-6) correspondiendo a la ubicación más cercana al punto invariante de equilibrio (transformación eutéctica detallada en IV-b) entre líquido, β , Zr₅Sn₃ y ZrCr₂.

Las trayectorias de solidificación pueden clasificarse de acuerdo a la ubicación de la composición global de las aleaciones. En todas, la primera fase cristalizada es la fase

β y la dirección que le impone la segregación desde este punto de comienzo hacia uno de los valles de precipitación bifásico (β y $ZrCr_2$ o β y Zr_5Sn_3) establece la microestructura resultante. Así entonces es posible considerar el Grupo I que comprende las Aleaciones ZCS1 y ZCS2, el Grupo II con la Aleación ZCS3, el Grupo III con las Aleaciones ZCS4, ZCS5 ZCS6 y ZCS7 y el Grupo IV con la Aleación ZCS8.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la caracterización efectuada mediante la difracción de rayos X, corroborados con las micrografías y los resultados de microanálisis cuantitativo, es posible deducir los siguientes caminos de solidificación seguidos por las diferentes aleaciones estudiadas:

Trayectorias del Grupo I

- 1 - Formación de cristales primarios β .
- 2 - Precipitación de β y $ZrCr_2$ como eutéctico bifásico hasta extinción del líquido.

Trayectorias del Grupo II

- 1 - Formación de cristales primarios β hasta extinción del líquido.

Trayectorias del Grupo III

- 1 - Formación de cristales primarios de β .
- 2 - Precipitación de β y Zr_5Sn_3 como eutéctico bifásico hasta extinción del líquido.

Trayectorias del Grupo IV

- 1 - Formación de cristales primarios β .
- 2 - Formación de cristales de β y Zr_5Sn_3 como eutéctico bifásico.
- 3 - Precipitación de β , de Zr_5Sn_3 y $ZrCr_2$ como eutéctico trifásico hasta extinción del líquido.

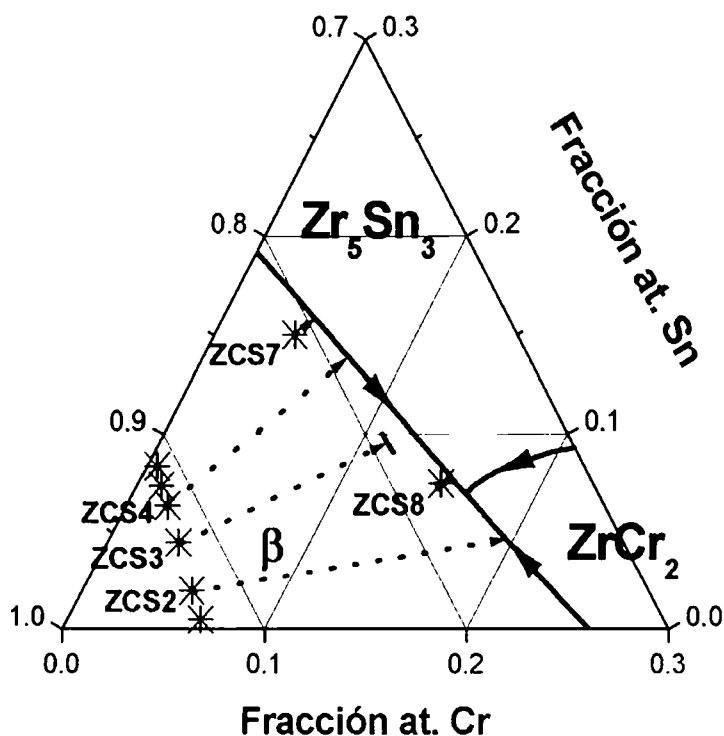


Figura IV-20- Zona ampliada de la superficie '*liquidus*' y trayectorias de solidificación de aleaciones representativas

IV-f- Mediciones de composiciones de fases en equilibrio

A manera de ejemplos se presentan en las Figuras IV-21, IV-22 y IV-23, los resultados graficados de la medición de la composición de las fases mediante determinaciones cuantitativas por barridos automáticos de microsonda electrónica en tres secciones con variados equilibrios, el bifásico α/ZrCr_2 , el trifásico $\alpha/\text{ZrCr}_2/\text{Zr}_4\text{Sn}$ y el bifásico $\beta/\text{Zr}_4\text{Sn}$. Se percibe claramente como se delinean las composiciones conjugadas de fases en líneas o en el triángulo de equilibrio.

En la Figura IV-21 se observa una distribución no homogénea de mediciones en puntos alineados correspondientes a las aleaciones ZCS1, ZCS2, ZCS3 y ZCS4 (tratadas térmicamente a 860 °C), que reflejan la cantidad relativa de cada fase en la muestra analizada. Para explicar esta distribución se incluyen las micrografías de las probetas medidas.

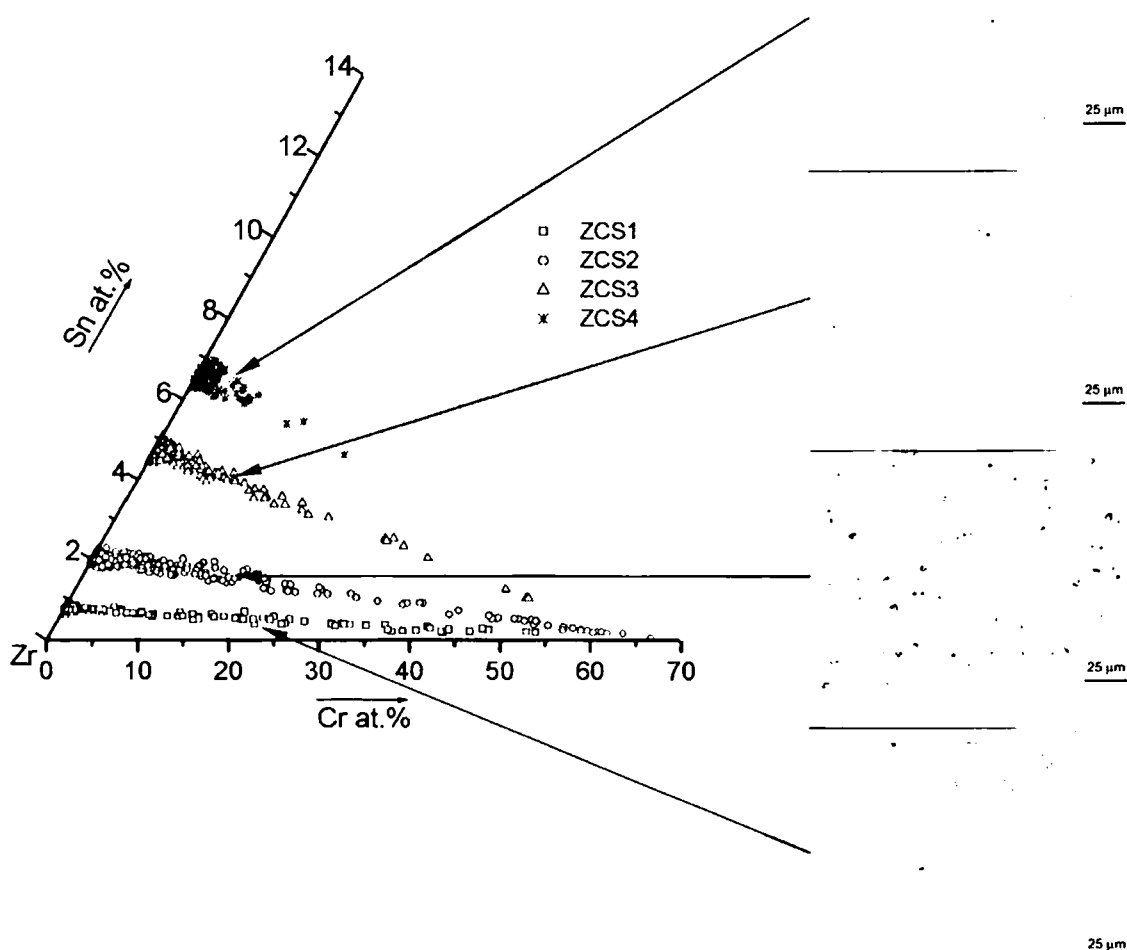


Figura IV-21- Líneas conjugadas de equilibrio binario α/ZrCr_2 identificadas en las aleaciones ZCS1, ZCS2, ZCS3 y ZCS4 tratadas térmicamente a 860 °C

Todas estas aleaciones presentan una morfología compuesta por dos fases, α y ZrCr_2 . En la aleación ZCS1, la composición de cada fase resultaría la que fijan los extremos de la línea que queda dibujada en el diagrama ternario que representa la línea conjugada de equilibrio bifásico de esa aleación. La distribución de puntos en esta línea refleja la cantidad relativa de cada fase en la aleación. En este caso, la acumulación de mediciones cercanas al extremo de la línea conjugada que representa la composición de la fase α se debe a que dicha fase está presente en la aleación en un porcentaje volumétrico mucho mayor que la fase ZrCr_2 . Asimismo, la línea conjugada prácticamente queda dibujada debido a que, en algunas mediciones, el volumen de interacción del haz de electrones involucra parte de las dos fases. Si se observan las micrografías correspondientes a las muestras ZCS2, ZCS3 y ZCS4 se observa que la

cantidad relativa de la fase α aumenta (disminuyendo la cantidad de fases de Laves), lo que provoca una mayor acumulación de mediciones cerca de la composición de esta fase.

Por otra parte, se observa que en los resultados relacionados con la muestra ZCS4 la línea de unión no queda totalmente definida hasta el extremo que corresponde a la composición de la fase conjugada ZrCr_2 . Esto ocurre debido a que el tamaño medio de partícula de la fase minoritaria resulta menor que el volumen de interacción del haz de electrones involucrado en la medición.

Partiendo de este análisis y, asumiendo que la distribución espacial de la fase submicrónica es homogénea, se puede inferir que mediante el microanálisis por barridos automáticos en puntos aleatorios de una muestra con precipitados submicrónicos, si bien no es posible determinar exactamente la composición cuantitativa, se puede estimar la existencia de dichos precipitados con la sola observación de la tendencia en la pendiente de la línea conjugada de composiciones de equilibrio hacia su composición.

La Figura IV-22 presenta equilibrios bifásicos de la fase β y el compuesto Zr_4Sn a 960°C observados en las aleaciones ZCS5 y ZCS6. En este caso se observa una distribución más homogénea de puntos repartidos en la línea conjugada y sus extremos quedan claramente definidos.

Las micrografías correspondientes a las aleaciones ZCS5 y ZCS6 tratadas a 960°C permiten reconocer la presencia de granos del compuesto Zr_4Sn inmersos en una matriz compuesta por la fase β^I . Aquí, la cantidad de fase intermetálica Zr_4Sn es considerable, y como el tamaño medio de grano de ambas fases supera ampliamente el volumen de interacción de haz electrónico en cada medición, esto permite tener una importante cantidad de puntos en los extremos de las líneas de equilibrio definiendo claramente sus límites.

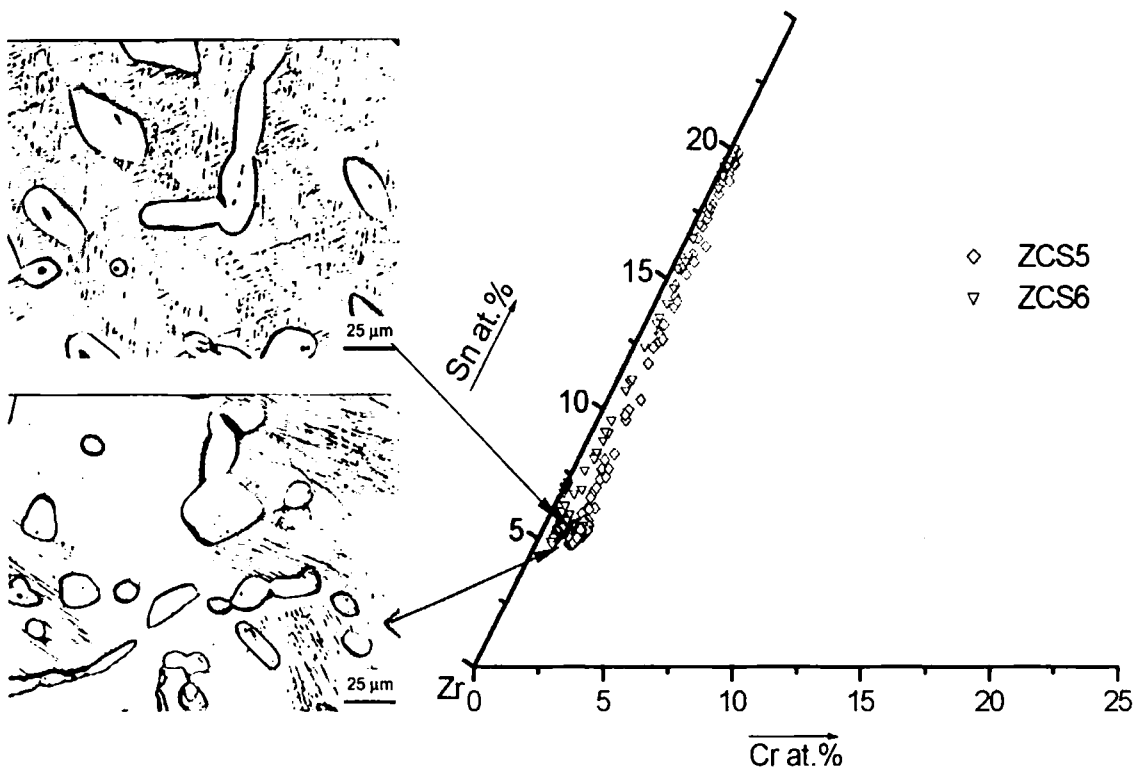


Figura IV-22- Líneas conjugadas de equilibrio binario identificadas $\beta/\text{Zr}_4\text{Sn}$ en las aleaciones ZCS5 y ZCS6 tratadas térmicamente a 960 °C

La Figura IV-23 presenta las mediciones relacionadas con las muestras ZCS7 y ZCS8 tratadas isotérmicamente a 960°C. En ambas aleaciones se determinó la presencia de tres fases en equilibrio. Ellas son β , el compuesto Zr_4Sn y la fase cúbica de Laves ZrCr_2 .

La interpretación de la distribución de mediciones se puede explicar con las micrografías correspondientes a las muestras estudiadas.

En la micrografía correspondiente a la aleación ZCS7 se observa que la fase mayoritaria es el compuesto Zr_4Sn , esta presencia mayoritaria se refleja en una importante densidad de puntos cerca de la composición del compuesto. En segundo lugar, se observa la solución sólida β con un tamaño de grano que permite obtener mediciones de su composición. Finalmente, se observa una minoritaria participación de la fase ZrCr_2 cuya distribución de tamaño de grano es tan fina que no permite obtener puntos cercanos a su composición.

En la micrografía correspondiente a la muestra ZCS8 se presentan en equilibrio las mismas fases que en la aleación ZCS7, sólo que la presencia relativa de cada fase es diferente. En este caso, la fase mayoritaria resulta ser la solución sólida β , hecho que se reconoce en la micrografía y en el diagrama, observando que la densidad de puntos medidos en esta aleación aumenta considerablemente cerca de la composición de la fase β . Aquí además, la distribución de tamaños de grano de las dos fases restantes, permiten obtener una distribución de mediciones más homogénea y definir los vértices del triángulo que representan la composición de cada una de las tres fases conjugadas.

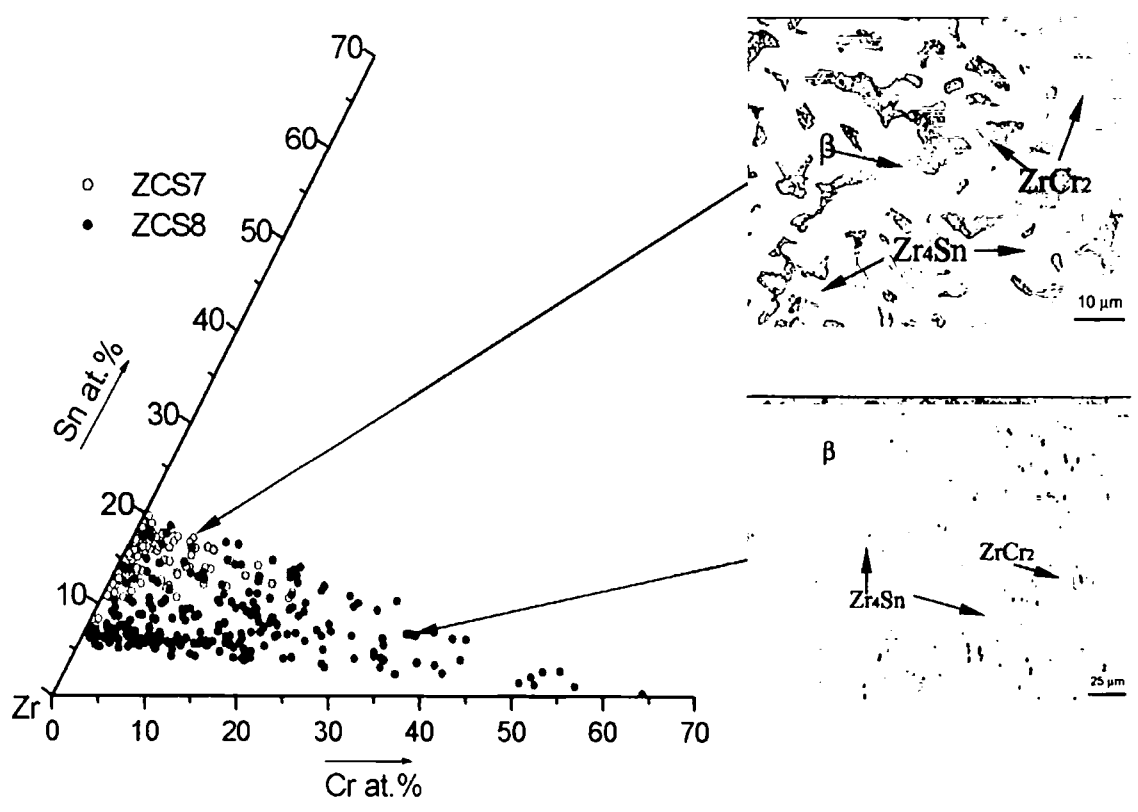


Figura IV-23- Triángulos de equilibrio identificados en las aleaciones ZCS7 y ZCS8 tratadas térmicamente a 960 °C

En consecuencia se concluye que, tomar un importante número de puntos por caminos aleatorios permite estimar la cantidad relativa de cada fase en muestras multifásicas, mediante la observación de la densidad de puntos acumulados en un diagrama de Gibbs, y a pesar de que la distribución del tamaño de grano limita la determinación de la composición de las fases conjugadas, es posible estimar la existencia de la fase de equilibrio minoritaria analizando la tendencia en composición de la distribución de puntos determinados cuantitativamente.

IV-g- Composiciones de fases conjugadas a diferentes temperaturas

Para determinar cuantitativamente la composición de fases cuyo tamaño de grano es mayor que el volumen de interacción del haz de electrones, se realizan las varias mediciones en forma puntual y se toma su promedio adoptando el siguiente criterio:

Las determinaciones cuantitativas por microsonda electrónica tienen un error porcentual del $\pm 1\%$ de la concentración en peso medida cuando la concentración del elemento patrón es cercana a la concentración del elemento en la muestra. En el presente trabajo, como la comparación de las fases de baja concentración de Cr y Sn se realizó contra elementos puros, el error porcentual de la determinación se estima que alcanza $\pm 5\%$ del porcentaje en peso medido. Haciendo esta consideración sobre las concentraciones máscas medidas y descartando las mediciones que se encuentran fuera de este error, ya sea por el error propiamente dicho o por la influencia de la concentración de otra de las fases, se calcula para cada punto su respectiva concentración atómica normalizada al 100 % at. Como resultado, calculando el promedio de varias mediciones, se obtiene la composición de la fase y los respectivos desvíos estándares de cada elemento.

Se presentan en las Tablas IV-4, IV-5, IV-6 y IV-7 las composiciones de las fases conjugadas en equilibrio junto con los errores calculados. Las composiciones de los intermetálicos que intervienen en los equilibrios fueron medidas obteniéndose valores muy cercanos a los correspondientes de las fórmulas químicas de los sistemas binarios límites por lo que se consideran estequiométricos.

Composicion en % at.	Fases			
	α	β	ZrCr ₂	Zr ₄ Sn
X _{Cr}	0,103±0,026	-	66,67	-
X _{Sn}	0,634±0,034		0	
X _{Cr}	0,126±0,044	-	66,67	-
X _{Sn}	1,97±0,12		0	
X _{Cr}	0,125±0,041	-	66,67	-
X _{Sn}	4,764±0,33		0	
X _{Cr}	0,118±0,009	-	66,67	-
X _{Sn}	6,71±0,14		0	

Tabla IV-4- Composiciones conjugadas en el sistema Zr-Cr-Sn a T = 860 °C

Composición en % at.	Fases			
	α	β	ZrCr ₂	Zr ₄ Sn
X _{Cr}	-	1,606±0,018	66,67	-
X _{Sn}	-	0,583±0,048	0	-
X _{Cr}	0,137±0,04	1,44±0,16	66,67	-
X _{Sn}	3,143±0,21	2,143±0,29	0	-
X _{Cr}	0,131±0,046	-	66,67	-
X _{Sn}	4,81±0,21	-	0	-
X _{Cr}	0,136±0,047	-	66,67	-
X _{Sn}	6,41±0,3	-	0	-

Tabla IV-5- Composiciones con jugadas en el sistema Zr-Cr-Sn a T = 900 °C

Composición en at. %	Fases			
	α	β	ZrCr ₂	Zr ₄ Sn
X _{Cr}	-	1,91±0,076	66,67	-
X _{Sn}	-	0,57±0,05	0	-
X _{Cr}	-	1,626±0,12	66,67	-
X _{Sn}	-	2,05±0,33	0	-
X _{Cr}	-	1,74±0,07	66,67	-
X _{Sn}	-	4,55±0,22	0	-
X _{Cr}	-	1,57±0,01	66,67	0
X _{Sn}	-	5,93±0,16	0	20
X _{Cr}	-	1,52±0,09	-	0
X _{Sn}	-	5,56±0,41	-	20
X _{Cr}	-	0,692±0,067	-	0
X _{Sn}	-	5,47±0,2	-	20

Tabla IV-6- Composiciones conjugadas en el sistema Zr-Cr-Sn a T = 960 °C

Composición en % at.	Fases			
	α	β	ZrCr ₂	Zr ₄ Sn
X _{Cr} X _{Sn}	-	2,13±0,062 0,55±0,045	66,67 0	-
X _{Cr} X _{Sn}	-	1,98±0,12 2,15±0,08	66,67 0	-
X _{Cr} X _{Sn}	-	1,91±0,15 4,78±0,11	66,67 0	-
X _{Cr} X _{Sn}	-	1,724±0,068 6,06±0,23	66,67 0	0 20
X _{Cr} X _{Sn}	-	1,33±0,11 6,19±0,28	-	0 20
X _{Cr} X _{Sn}	-	0,585±0,062 5,784±0,3	-	0 20

Tabla IV-7- Composiciones conjugadas en el sistema Zr-Cr-Sn a T = 980 °C

IV-h- Secciones isotérmicas

Con los resultados anteriores es posible proponer las secciones isotérmicas que se presentan en las Figuras IV-24, IV-25, IV-26 y IV-27.

Es importante destacar que con los métodos de caracterización utilizados no se determinó la existencia de compuestos intermetálicos ternarios en la zona de composiciones estudiadas.

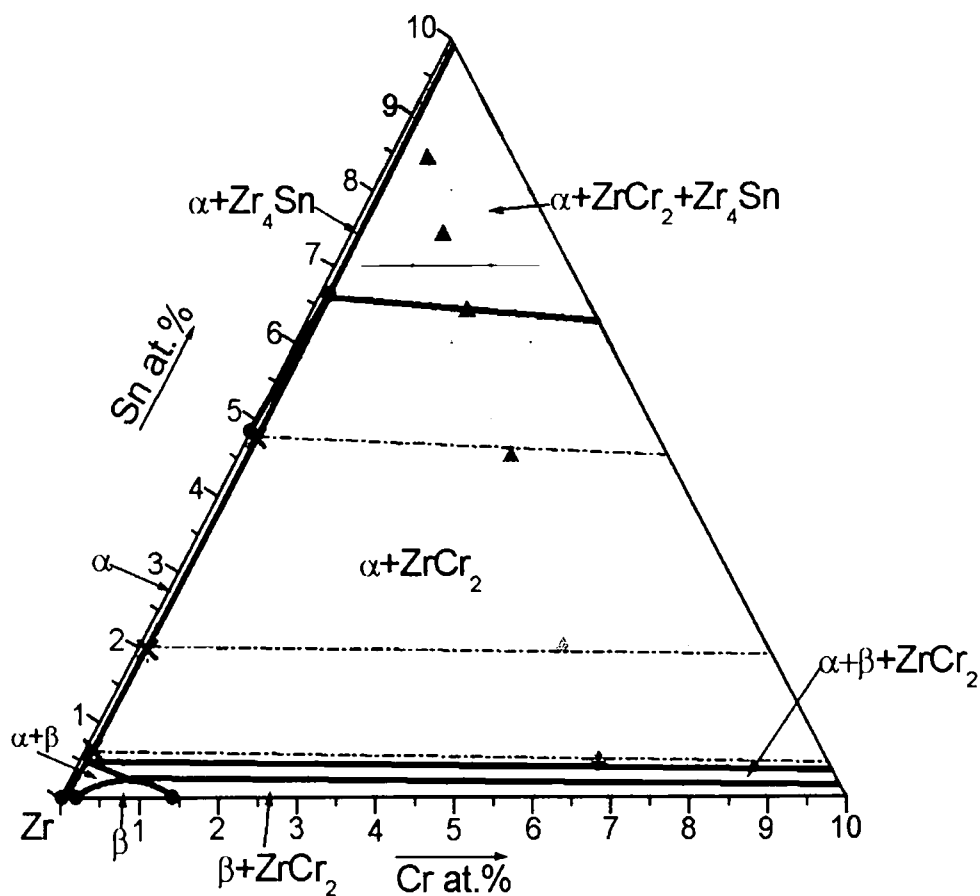


Figura IV-24- Límites de fases propuestos para $T = 860\text{ }^{\circ}\text{C}$ en zona rica en circonio

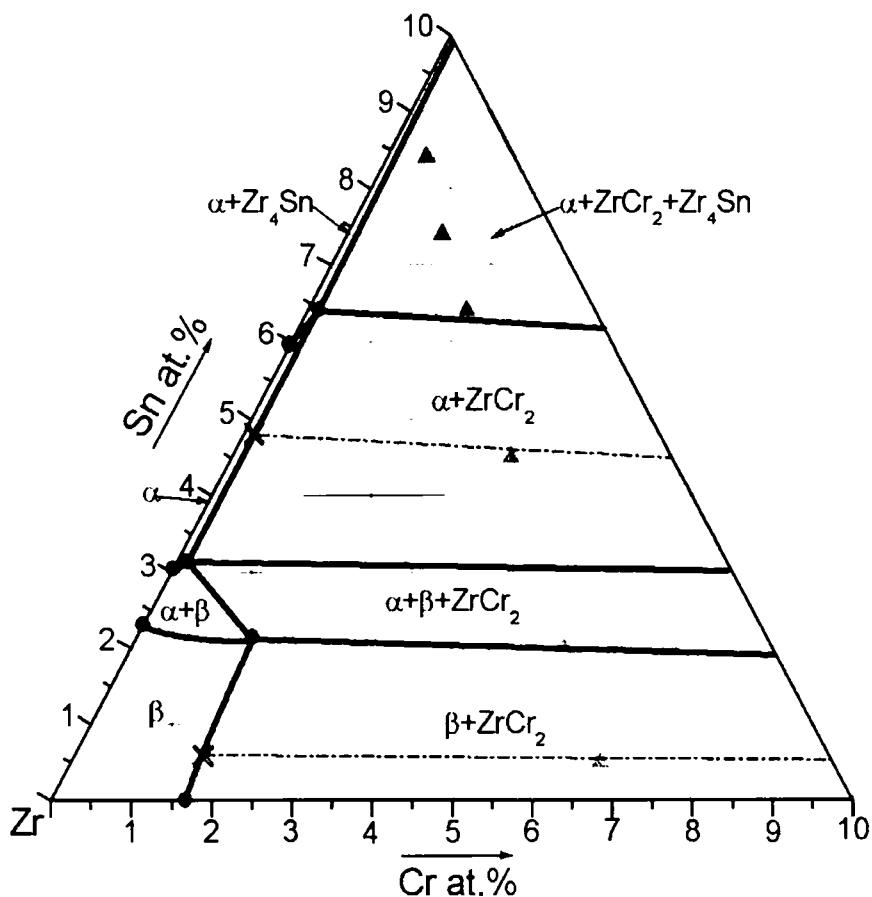


Figura IV-25- Límites de fases propuestos para $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ en zona rica en circonio

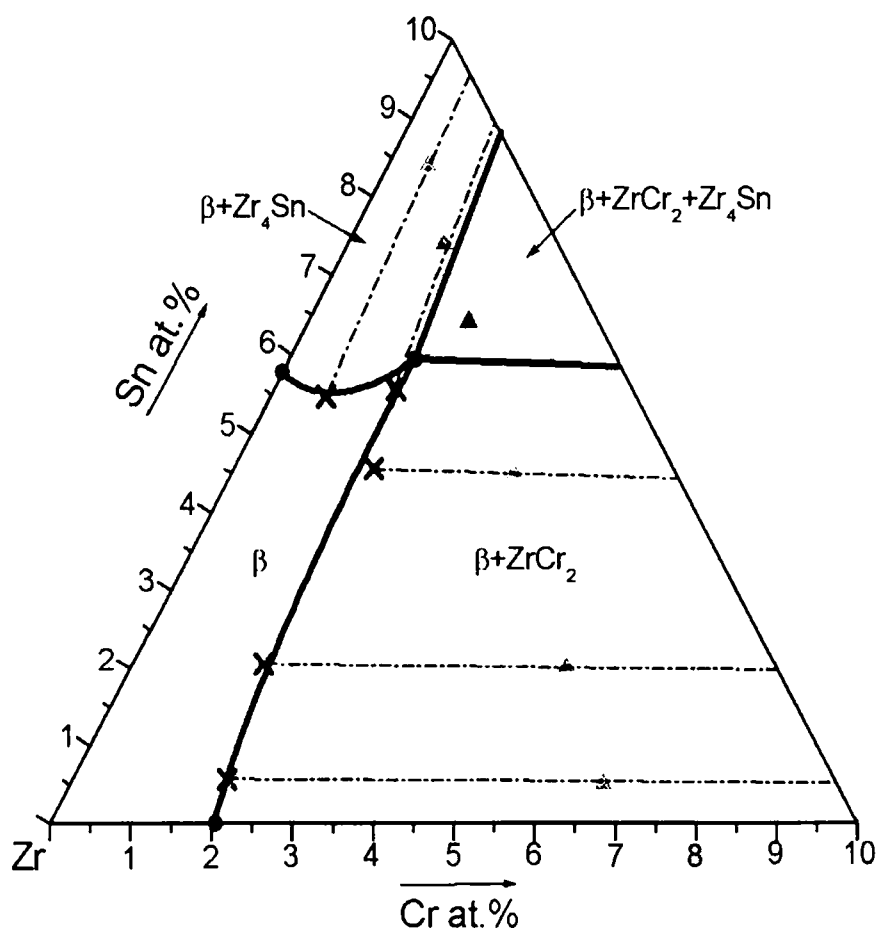


Figura IV-26- Límites de fases propuestos para $T = 960\text{ }^{\circ}\text{C}$ en zona rica en circonio

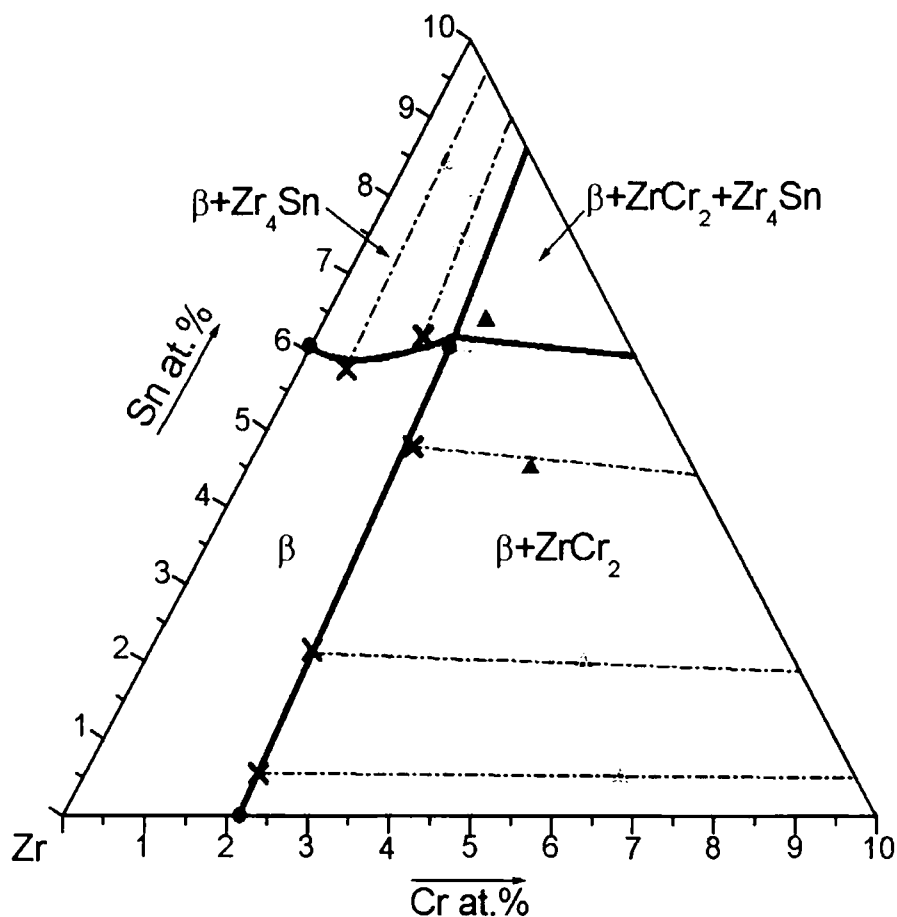


Figura IV-27- Límites de fases propuestos para $T = 980\text{ }^{\circ}\text{C}$ en zona rica en circonio

IV-i- Proyección de los valles monovariantes

Considerando los resultados de los equilibrios de fases conjuntamente con las trazas de los sistemas binarios límites correspondientes en la zona rica en circonio ([92Rob] y Capítulo III de esta tesis), puede proponerse la proyección de los valles de equilibrios trifásicos monovariantes en el sistema ternario y los puntos invariantes que comprometen a transformaciones de la fase β como se observa en la Figura IV-28.

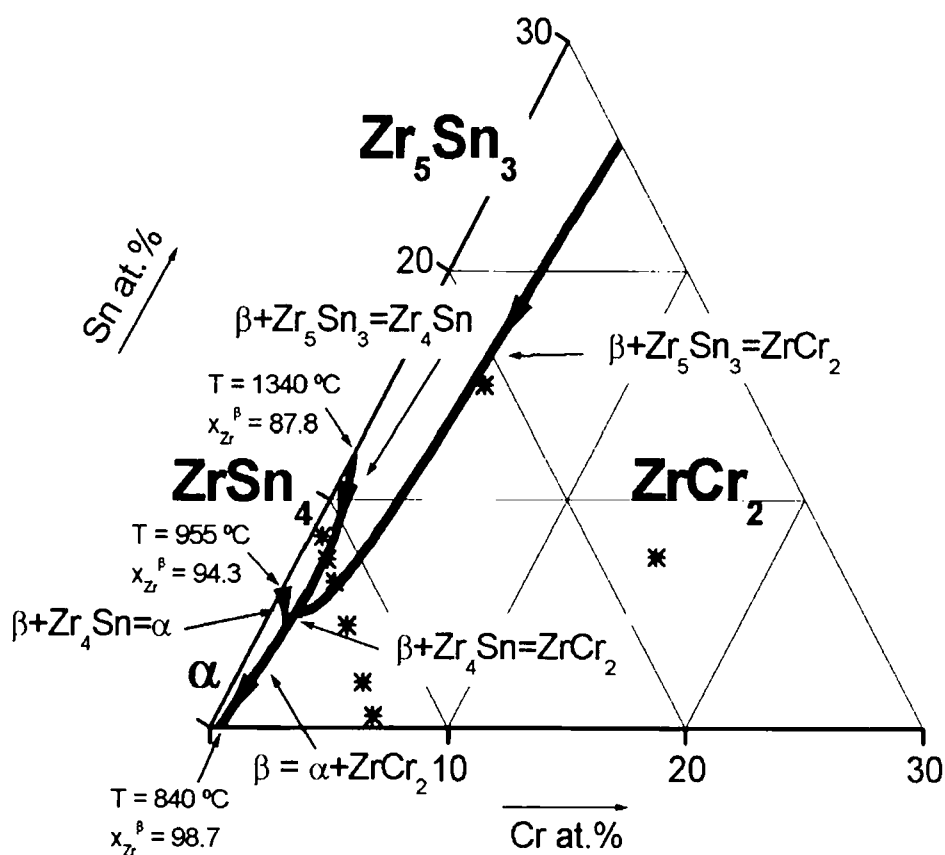
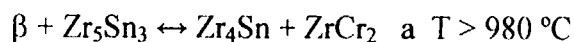


Figura IV-28- Hipotética proyección de los valles monovariantes en el sistema ternario Zr-Cr-Sn involucrando a la fase β

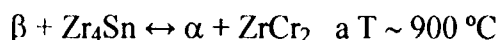
Así es posible estimar que se produce una transformación cuasi-peritectoide a una temperatura levemente superior a 960 °C que se escribiría así:



Este punto invariante se produce por la intersección de dos valles monovariantes que involucran las transformaciones $\beta + \text{Zr}_5\text{Sn}_3 \leftrightarrow \text{ZrCr}_2$ y $\beta + \text{Zr}_5\text{Sn}_3 \leftrightarrow \text{Zr}_4\text{Sn}$, ambos bajando en temperatura desde el diagrama Zr-Sn siendo el segundo el que comienza en $X_{\text{Sn}} = 12,2 \text{ \% at.}$ y $1340 \text{ }^\circ\text{C}$.

Una vez desaparecida la fase Zr_5Sn_3 aparece un valle monovariante donde se produce la transformación $\beta + \text{Zr}_4\text{Sn} \leftrightarrow \text{ZrCr}_2$ en un rango de temperaturas desde $960 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta unos $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

Luego, cuando el anterior valle se une al que proviene desde el sistema binario Zr-Sn en donde $\beta + \text{Zr}_4\text{Sn} \leftrightarrow \alpha$, se produciría una nueva transformación de tipo cuasi-peritectoide invariante:



Al desaparecer la fase Zr_4Sn y bajando en temperatura surge un último valle monovariante involucrando a la transformación eutéctica $\beta \leftrightarrow \alpha + \text{ZrCr}_2$ que llegaría hasta el borde correspondiente al sistema Zr-Cr en donde, convirtiéndose en una transformación invariante por estar en un sistema binario, finaliza a la temperatura de $840 \text{ }^\circ\text{C}$.

IV-j- Discusión de los resultados

Las próximas Figuras IV-29, IV-30 y IV-31 muestran las secciones isotérmicas propuestas en [73Iva] acomodadas para una mejor comparación con los presentados en esta tesis. De igual modo, la Figura IV-32 es la proyección de los valles monovariantes propuestos en [73Iva] con los ejes de composición similares a los usados en los resultados de esta tesis.

IV-j-1- Comparación entre las secciones isotérmicas a $850 \text{ }^\circ\text{C}$ en [73Iva] y a $860 \text{ }^\circ\text{C}$ de este trabajo.

En [73Iva], a bajas concentraciones de cromo la fase α es estable, y cuando éste es mayor a $\sim 0,16 \text{ \% at.}$ se presenta el dominio bifásico $\alpha + \beta$ para bajas concentraciones de estaño. En concentraciones entre $1,8$ y $3,85 \text{ \% at.}$ de cromo para

$X_{Sn}^{\beta} = 0$ aparece un dominio monofásico con β estable. A más alta concentración de cromo, $\sim 3,8$ % at., aparece el dominio bifásico $\beta + ZrCr_2$. La fase α luego, cuando el contenido en estaño es mayor, forma el equilibrio binario $\alpha + Zr_4Sn$ (no mostrado en el corte isotérmico reportado en [73Iva]). Cuando se agrega cromo aparecen los equilibrios bifásicos $\alpha + \beta$ y $\alpha + ZrCr_2$ y entre ellos el correspondiente ternario $\alpha + \beta + ZrCr_2$.

En la sección isotérmica a $T = 860$ °C del presente estudio, Figura IV-24, se aprecia: menor solubilidad máxima de estaño en la fase β formada, $\sim 0,3$ en lugar de $\sim 0,8$ % at.; un dominio estable menos extendido en composición de esta fase con límites diferentes en $X_{Sn}^{\beta} = 0$, X_{Cr}^{β} ($\sim 0,2 - \sim 1,4$) en lugar de ($\sim 1,8 - \sim 3,85$) % at. y un dominio del equilibrio de fases trifásico $\alpha + \beta + ZrCr_2$ mucho menos extendido.

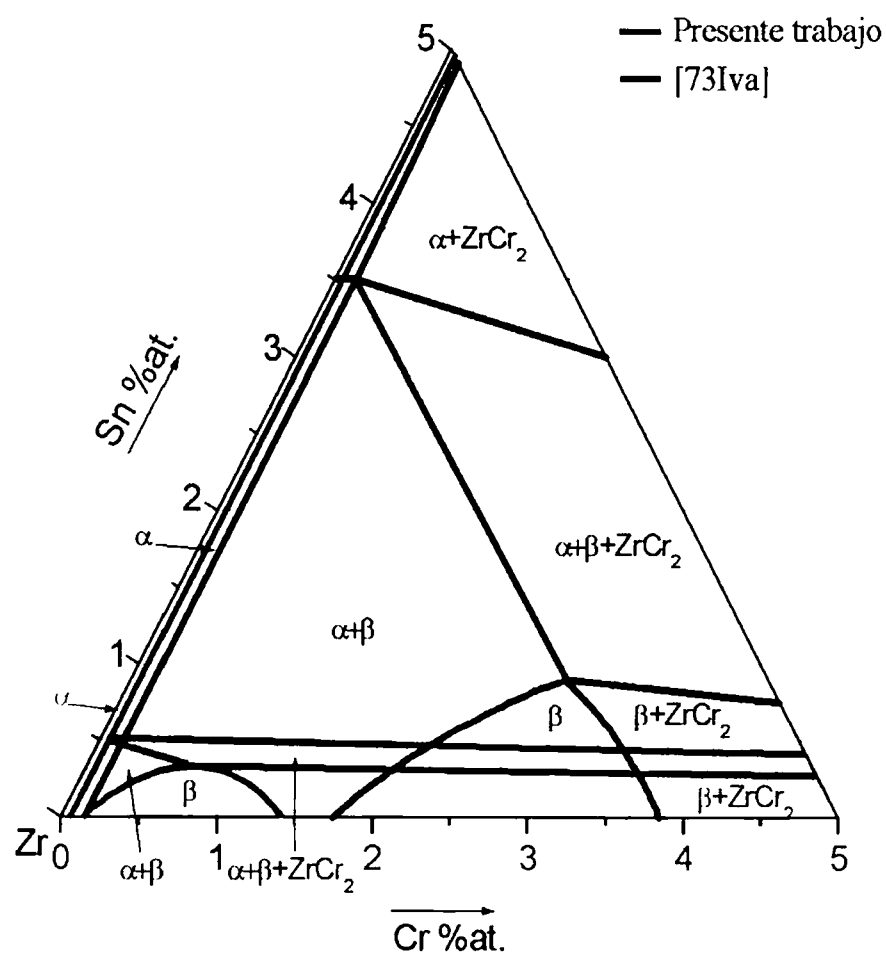


Figura IV-29- Comparación entre las secciones isotérmicas a 850 °C en [73Iva] y a 860 °C de este trabajo

IV-j-2- Comparación entre las secciones isotérmicas a 960 °C en [73Iva] y a 960 °C de este trabajo.

En [73Iva] la esquina del circonio la fase estable es la cúbica β . A más ricas concentraciones de cromo esta fase establece equilibrios con el intermetálico ZrCr_2 . Con agregado de estaño y a partir de la solución sólida β con relativamente poca cantidad de cromo existe una zona bifásica $\alpha + \beta$ que pasa luego, con el agregado de más estaño, al dominio monofásico de α y luego al bifásico $\alpha + \text{Zr}_4\text{Sn}$. Para aleaciones con más de alrededor de 0,4 % de cromo, se forma el dominio bifásico $\alpha + \text{ZrCr}_2$ limitado por dos dominios trifásicos, el $\alpha + \text{Zr}_4\text{Sn} + \text{ZrCr}_2$ y el $\alpha + \beta + \text{ZrCr}_2$ con crecientes cantidades de cromo.

En el presente trabajo, el corte isotérmico a 960 °C no presenta equilibrios con la fase α y además el contenido en cromo a $X_{\text{Sn}}^\beta = 0$ es $X_{\text{Cr}}^\beta \sim 2$ en lugar de 5,7 % at.

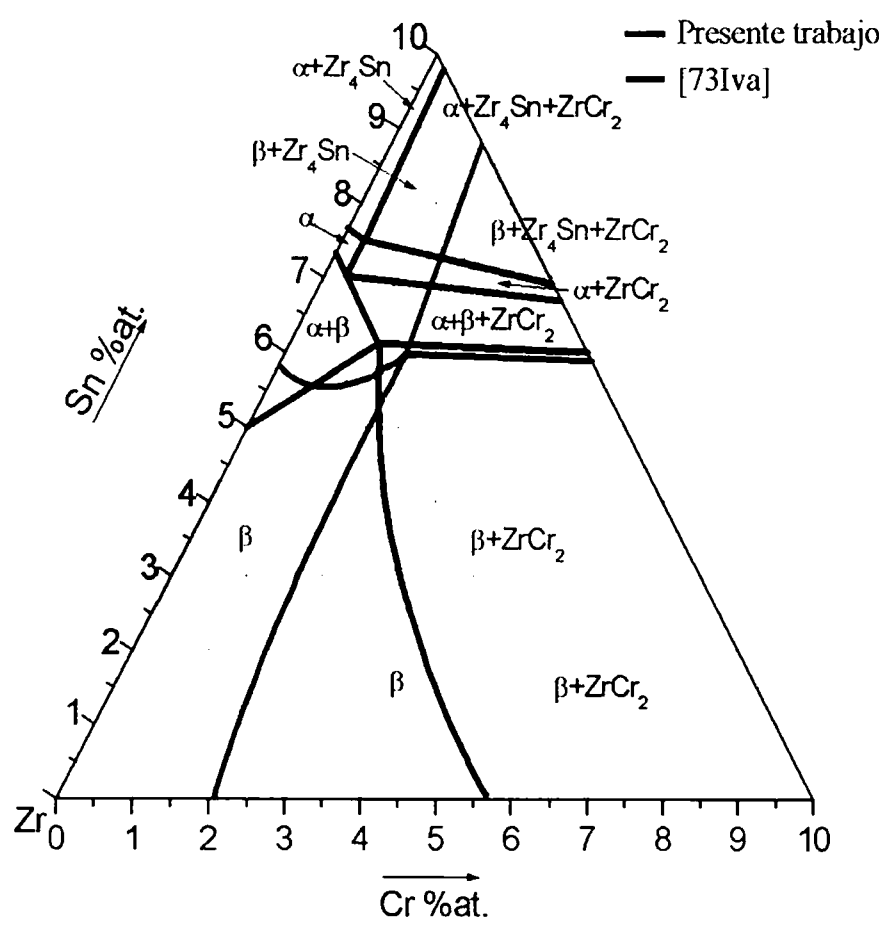


Figura IV-30 - Comparación entre las secciones isotérmicas a 960 °C en [73Iva] y a 960 °C de este trabajo

IV-j-3- Comparación entre las secciones isotérmicas a 1000 °C en [73Iva] y a 980 °C de este trabajo.

En la esquina del diagrama ternario correspondiente al circonio la solución sólida estable es la β que con mayores concentraciones de Sn o Cr presenta dominios de equilibrios bifásicos $\beta + \text{Zr}_4\text{Sn}$ y $\beta + \text{ZrCr}_2$ respectivamente. También aparece el vértice de un triángulo indicando la composición de equilibrio de la fase solución sólida en un dominio trifásico entre ésta y ambos intermetálicos, $\beta + \text{Zr}_4\text{Sn} + \text{ZrCr}_2$.

Esta sección isotérmica es bastante parecida a la experimentalmente determinada en este estudio a $T = 980\text{ °C}$, la diferencia más significativa es la concentración en cromo de la fase β a $X_{\text{Sn}}^\beta = 0$ que se coloca en $X_{\text{Cr}}^\beta \sim 6$ en lugar del $X_{\text{Cr}}^\beta \sim 2,1$ obtenido como resultado en este trabajo.

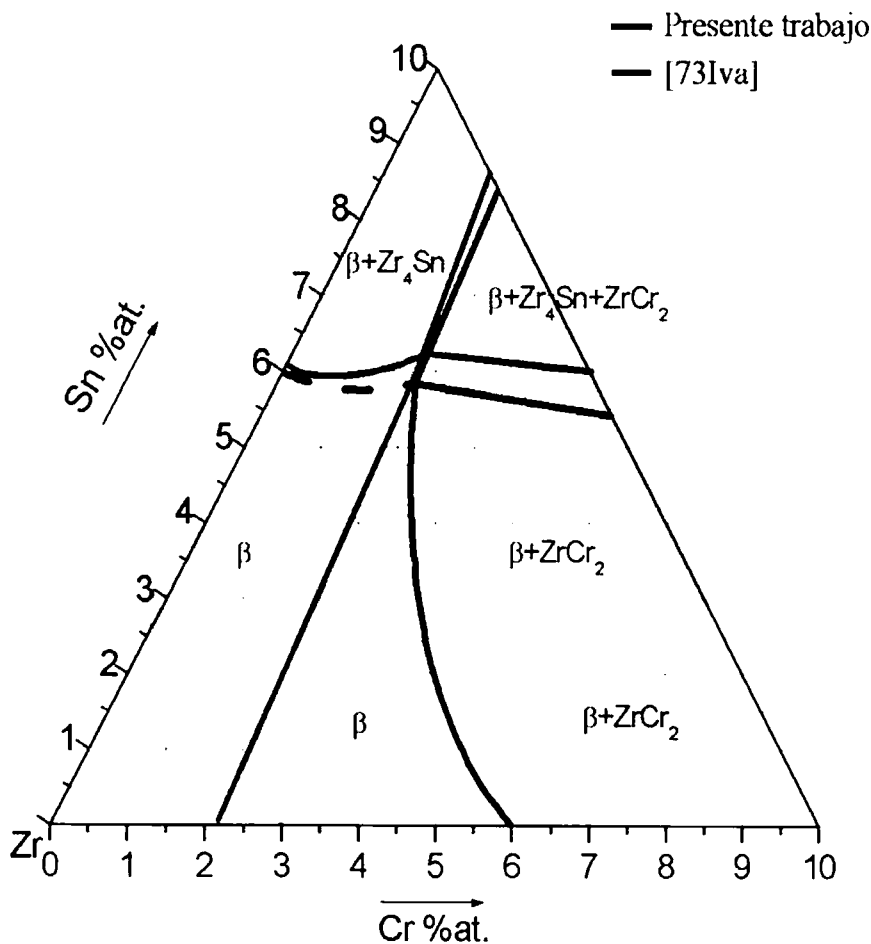


Figura IV-31 - Comparación entre las secciones isotérmicas a 1000 °C en [73Iva] y a 980 °C de este trabajo

IV-j-4- Proyección de los valles monovariantes de equilibrios entre fases sólidas similar a la propuesta en [73Iva]

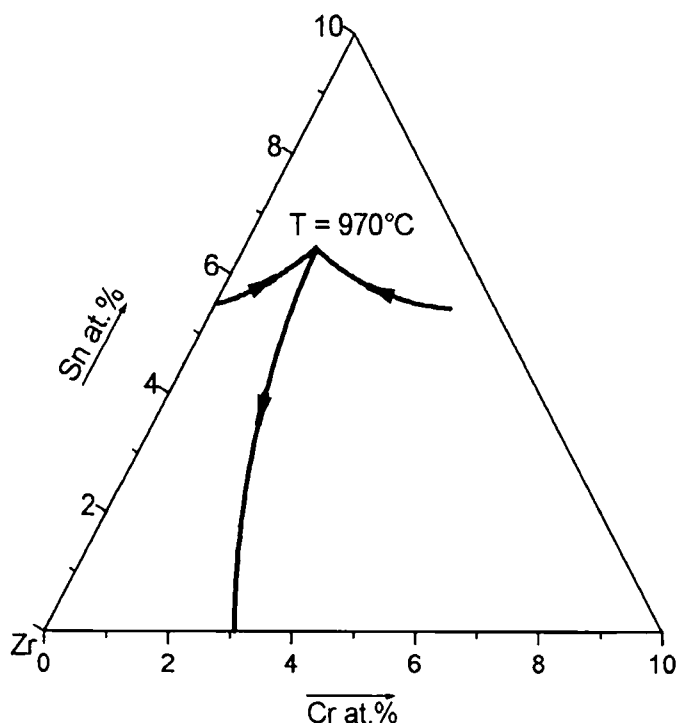


Figura IV-32- Proyección de los valles monovariantes de equilibrios entre fases sólidas similar a la propuesta en [73Iva]

En la proyección propuesta por [73Iva] se describen dos valles monovariantes, uno proveniente del sistema Zr-Sn que involucraría a la fase α y al intermetálico Zr_4Sn y otro que se generaría en el sistema Zr-Cr-Sn en donde toman parte los intermetálicos $ZrCr_2$ y Zr_4Sn . Estos valles se unen en el punto invariante a la temperatura de 970 °C en donde se produciría la reacción cuasi-peritectoide $\beta + Zr_4Sn \leftrightarrow \alpha + ZrCr_2$ que, posteriormente al desaparecer el intermetálico Zr_4Sn comienza a disminuir la temperatura y se transforma en el valle monovariante eutectoide $\beta \leftrightarrow \alpha + ZrCr_2$ hasta llegar al lado del triángulo de Gibbs que corresponde al sistema binario Zr-Cr en donde, al agotarse el estaño, se convierte en invariante.

La diferencia esencial con la propuesta de este trabajo es que la reacción cuasi-peritectoide invariante $\beta + Zr_4Sn \leftrightarrow \alpha + ZrCr_2$ se produciría en los alrededores de ~ 900

°C ($840\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 955\text{ }^{\circ}\text{C}$) y que la composición en cromo de la fase β en la transformación eutectoide en el sistema binario Zr-Cr es 1,3 % at. en lugar del alrededor de 3,1 % at. que se lee en el gráfico de [73Iva].

IV-k- Conclusiones

1. Las fases presentes en las aleaciones ricas en circonio y aleadas con cromo y estaño son las mismas que intervienen en los sistemas binarios correspondientes. Tales son: líquido L, soluciones sólidas β y/o α y los intermetálicos ZrCr_2 , Zr_4Sn y Zr_5Sn_3 . No se comprobó solubilidad de estaño en la fase de Laves C15 (oF4) ZrCr_2 . Tampoco se encontró concentración de importancia de cromo en la fase A15 (cP8) Zr_4Sn .
2. No se ha detectado la formación de ningún intermetálico ternario en el sistema Zr-Cr-Sn en la zona de composiciones estudiada.
3. Se presenta una propuesta de la proyección de la superficie *liquidus* del sistema Zr-Cr-Sn construida en base a extrapolaciones de los sistemas binarios y resultados de la caracterización de fases en los especímenes de solidificación de las aleaciones estudiadas.
4. Se establecen las trayectorias de cristalización de las diversas aleaciones en estudio de acuerdo a la composición global de cada una de ellas.
5. Se dibujan, sobre diagramas de Gibbs, los equilibrios de fases a diversas temperaturas en la zona rica en circonio en base a resultados experimentales de caracterización y medición de composiciones de las fases por microanálisis elemental.
6. Se presenta la hipotética proyección de los valles monovariantes del sistema Zr-Cr-Sn en la zona rica en circonio que involucran equilibrios con la solución sólida β .
7. Se comparan y describen los resultados de los equilibrios de fases del sistema en estudio con los publicados anteriormente.

V- MODELIZACIÓN TERMODINÁMICA

V-a- Generalidades

La introducción que sigue se elaboró utilizando diversas fuentes, especialmente el manual ‘Termo-Calc – Users’ Guide [93Sun].

La termodinámica es una ciencia fenomenológica basada en dos principios derivados de observaciones simples, el primero relacionado con la intercambiabilidad entre dos formas de energía, calor y trabajo, y el segundo que postula que el calor fluye desde un cuerpo caliente a otro más frío. Para que estas observaciones del mundo físico sean útiles, deben acondicionarse convenientemente. Para hacer aplicable la termodinámica es necesario, por lo tanto, introducir conceptos relacionados con las propiedades físicas de la materia.

En termodinámica el objeto en estudio es denominado *sistema* y éste puede ser *abierto* o *cerrado* si es que permite o no intercambiar materia, calor o trabajo con el medio ambiente en donde se encuentra. En un sistema, la materia siempre aparece en una o más partes homogéneas que son denominadas *fases*. Éstas pueden encontrarse o no en equilibrio. Si no lo están habrá una tendencia a lograrlo en forma estable o permanente. *Homogeneidad* significa uniformidad en composición y temperatura en todas las partes de la misma estructura cristalina. A veces la misma fase puede aparecer en diversas partes separadas en volumen, tal es el caso, por ejemplo, de las partículas de polvo en el aire.

La termodinámica trata sólo con sistemas que están en equilibrio, o sea en un estado estable con relación a fluctuaciones internas de una cantidad de *variables*, tales como la temperatura o la composición. Esto significa que estas variables tienen *valores definidos* en el equilibrio. Se denominan *variables de estado* y son aquellas que dependen solamente del estado inicial y final del proceso al que se somete el sistema. Otros ejemplos de variables de estado son la presión y el potencial químico. La termodinámica provee relaciones entre estas variables de estado que hacen posible calcular el valor de cualquier variable no conocida para el sistema en equilibrio en función de las ya conocidas.

Una variable de estado puede ser *extensiva* o *intensiva*. Una variable extensiva depende del tamaño del sistema, un ejemplo es el volumen. Una intensiva, tal la temperatura, es independiente del tamaño del sistema. Cada variable de estado tiene una *variable complementaria* generalmente denominada natural con la cual establece un vínculo que genera un término energético. Así por ejemplo la conjugada del volumen es la presión, la de la composición de un componente es su potencial químico, la de la entropía es la temperatura, etc.

La denominada *regla de Gibbs* postula que la cantidad de grados de libertad en un sistema es igual a $N+2-M$, en donde M es la cantidad de fases estables.

Para simplificar la descripción del equilibrio estable se han establecido varias funciones de estado. Si se controla la temperatura, la presión y la composición del sistema, la función *energía libre de Gibbs*, llamada G es la más útil, ya que ella adquiere valor mínimo en el equilibrio. Si se controla el volumen de un sistema en lugar de la presión, la *energía libre de Helmholtz*, denominada A, será mínima cuando el sistema está en equilibrio. También hay otras funciones útiles, por ejemplo la *entalpía H* que está relacionada con el contenido calórico del sistema, etc.

La *actividad* de un componente puede obtenerse a partir de su potencial químico a través de una relación matemática simple. El *estado de referencia* de la actividad o del potencial químico puede elegirse de acuerdo a la conveniencia en la determinación.

Si se limita el trabajo que puede ser intercambiado entre sistema y medio ambiente sólo al trabajo de volumen, el *estado de equilibrio* puede ser obtenido si se asignan valores a exactamente $N+2$ variables de estado, en donde N es la cantidad de componentes presentes en el sistema.

Una gran cantidad de datos de cantidades termodinámicas y equilibrios químicos han sido determinados experimentalmente para variados sistemas. Aún así, puede ser difícil resolver un problema particular. Esto es una consecuencia del hecho que el rango de variación de las variables es tan grande que el trabajo experimental existente, sólo cubre una pequeña fracción de todas las posibles combinaciones. Los datos faltantes deben por lo tanto ser estimados mediante extrapolación de los valores experimentalmente

determinados y esto sólo es posible cuando se ha realizado el *modelado de las fases* del sistema en estudio.

La termodinámica puede ser aplicada a sistemas conteniendo sólo una fase o con muchas fases. La regla de Gibbs alerta sobre la cantidad máxima de fases que pueden ser estables para un dado número de componentes y condicionamientos impuestos. Es importante tener en cuenta que las propiedades de una fase son completamente independientes de las propiedades de cualquier otra fase en el sistema. De esta manera se puede definir individualmente la energía de Gibbs para cada fase. La energía de Gibbs del sistema global resulta ser la suma de la de cada una de las fases estables multiplicadas por la fracción másica de fase respectiva.

La energía libre de Gibbs de un sistema termoquímico es función de la composición, de la temperatura y de la presión. El estado de equilibrio estable de un sistema para valores constantes de estas variables está representado por el valor mínimo de la energía libre de Gibbs del sistema.

La *energía libre integral de Gibbs* depende de la constitución, de la temperatura y de la presión de cada fase y en general puede ser descripta o modelada de la siguiente manera para, por ejemplo, la fase genérica σ :

$$G^{\sigma} = \sum {}^0G_i^{\sigma} \cdot x_i + RT \sum x_i^{\sigma} \cdot \ln x_i^{\sigma} + G^{ex}$$

Donde la sumatoria se extiende desde $i = 1$ hasta $i = N$, todos los componentes de la fase σ , siendo ${}^0G_i^{\sigma}$ la energía libre estándar de cada componente i en el mismo estado de agregación que la fase σ y x_i^{σ} la fracción atómica del elemento.

G^{ex} significa el aporte de energía de exceso a la solución mezcla ideal. La expresión matemática para la energía libre de exceso para un sistema de dos componentes A y B es:

$$G^{ex,\sigma} = x_A^{\sigma} \cdot x_B^{\sigma} \cdot L_{A,B}^{\sigma}$$

$L_{A,B}^\sigma$ es un polinomio de las concentraciones de grado ν , tal como el de tipo Redlich-Kister, que adopta la forma $L_{A,B}^\sigma = \sum \nu L_{A,B}^\sigma \cdot (x_A^\sigma - x_B^\sigma)^\nu$ siendo $\nu L_{A,B}^\sigma$ parámetros que pueden también depender de la temperatura según

$$\nu L_{A,B}^\sigma = \nu M_{A,B}^\sigma + \nu N_{A,B}^\sigma \cdot T + \dots$$

Cuando el coeficiente $\nu = 0$ la solución se llama regular, si $\nu = 1$ la solución se llama subregular, si $\nu = 2$ la solución se llama sub-subregular.

Para fases soluciones de tres componentes A, B y C,

$$G^{ex,\sigma} = x_A^\sigma \cdot x_B^\sigma \cdot L_{A,B}^\sigma + x_A^\sigma \cdot x_C^\sigma \cdot L_{A,C}^\sigma + x_B^\sigma \cdot x_C^\sigma \cdot L_{B,C}^\sigma + x_A^\sigma \cdot x_B^\sigma \cdot x_C^\sigma \cdot L_{A,B,C}^\sigma$$

donde el término de interacción ternaria es una ecuación del tipo

$$L_{A,B,C}^\sigma = {}^0L_{A,B,C}^\sigma + {}^1L_{A,B,C}^\sigma + {}^2L_{A,B,C}^\sigma$$

El cálculo computacional del estado de equilibrio de un sistema requiere que se conozcan los parámetros de los modelos de las fases, datos que pueden estar compilados en una determinada base termodinámica, o publicados en la literatura especializada. Así, es posible encontrarlos para sistemas multicomponentes de interés industrial tales como los aceros, las aleaciones para semiconductores, cerámicos, etc. Además, para el cálculo, se deben especificar las condiciones para el equilibrio de interés. Para calcular un equilibrio invariante es suficiente especificar las fases que deberían ser estables ya que así se agota la variancia del sistema. En otros casos se puede elegir suministrar cantidades de los componentes del sistema o especificar sus potenciales químicos o sus actividades. También puede usarse como condición para realizar el cálculo de una transformación congruente que las composiciones de dos componentes sean iguales en dos fases dadas en equilibrio o que la entalpía del sistema de interés tenga un dado valor para así calcular la temperatura final después de transcurrida una reacción adiabática, etc.

Para sistemas nuevos, fundamentalmente los de interés en el desarrollo de nuevas aleaciones estos datos son inexistentes. Para estos casos se debe abordar el modelado

fenomenológico, denominado así porque no parte de los denominados *primeros principios* o de la *mecánica estadística*. El modelado fenomenológico sólo puede hacerse basándose en el conocimiento experimental de todo o de parte del sistema en estudio.

El modelado fenomenológico se realiza imponiendo una determinada funcionalidad matemática (con más o menos base teórica) de la energía libre de las fases con la composición. Se cumplimenta cuando se suministra a un dado programa de cálculo que optimiza los parámetros del modelo elegido que se considera el más adecuado para representar el sistema, los datos termodinámicos medidos experimentalmente relacionados con las propiedades y los equilibrios reales.

En lo que sigue, y dado que se utilizó el programa de cálculo Thermo-Calc [83Sun] para el cálculo computacional de los equilibrios entre las fases solución sólida α y β y los intermetálicos que corresponden en los sistemas estudiados experimentalmente Zr-Cr y Zr-Cr-Sn, la nomenclatura está condicionada a la de tal programa.

V-b- Parámetros de los modelos representativos

Los parámetros de los modelos termodinámicos utilizados en el cálculo de los equilibrios de interés en esta tesis, provinieron de tres fuentes diferentes: 1 - propios del programa computacional utilizado, 2 - publicados en la literatura especializada y 3 – adoptados en este trabajo.

V-b-1- De los componentes puros

El banco de datos del programa de cálculo Thermo-Calc permite disponer directamente del modelado de las energías libres de Gibbs de los elementos de la tabla periódica. Los parámetros correspondientes fueron publicados oportunamente en [91Din]. Para el caso presente, interesan los de los elementos circonio, cromo y estaño en diferentes estructuras cristalográficas y en el estado líquido. Son los que se mencionan en el Apéndice 1 (párrafo V-f), clasificados de acuerdo a la estructura.

V-b-2- De las fases compuestas por dos elementos en los sistemas Zr-Cr, Zr-Sn y Cr-Sn

Los tres sistemas binarios que componen el ternario Zr-Cr-Sn han sido modelados termodinámicamente por diversos autores. Muchos de ellos han utilizado el módulo Parrot en el programa Thermo-Calc para la optimización de los parámetros de los modelos de solución subregular. Los resultados de los equilibrios obtenidos y los correspondientes diagramas de fases fueron publicados y se tiene fácil acceso consultando la bibliografía. En este trabajo se han utilizado, en general, las optimizaciones realizadas en los siguientes trabajos: [99Dup] para el Zr-Sn, [93Zen1] para el Zr-Cr y [01Per] para el Cr-Sn. Para el caso del sistema Zr-Sn se modificaron ligeramente algunos parámetros para que los bordes del diagrama computado se ajustaran lo mejor posible a los resultados experimentales de [92Rob]. En el Apéndice 2, en el párrafo V-g, se presentan los parámetros del término de exceso de la energía libre de Gibbs correspondiente a cada fase en los tres sistemas.

V-b-3- De las fases compuestas por tres elementos en el sistema Zr-Cr-Sn

No existe en la literatura modelización del sistema ternario Zr-Cr-Sn. Por esta razón se consideró interesante hacer el cálculo de los equilibrios en una primera etapa considerando ‘idealidad’ de mezcla o sea sin término de exceso ternario. Posteriormente se agregó un término de exceso para cada una de las fases α y β . Estos fueron:

$$L^0_{Cr,Sn,Zr,\square}^{\alpha} = L(HCP,CR,SN,ZR,VA;0) = 75123$$

$$L^0_{Cr,Sn,Zr,\square}^{\beta} = L(BCC,CR,SN,ZR,VA;0) = -115921 + 7,5 \times T$$

V-c- Resultados y discusión

Se presentan, en forma gráfica, los resultados de las diversas opciones de modelización utilizadas en la obtención del diagrama de fases computacional.

V-c-1- Sistema Zr-Sn

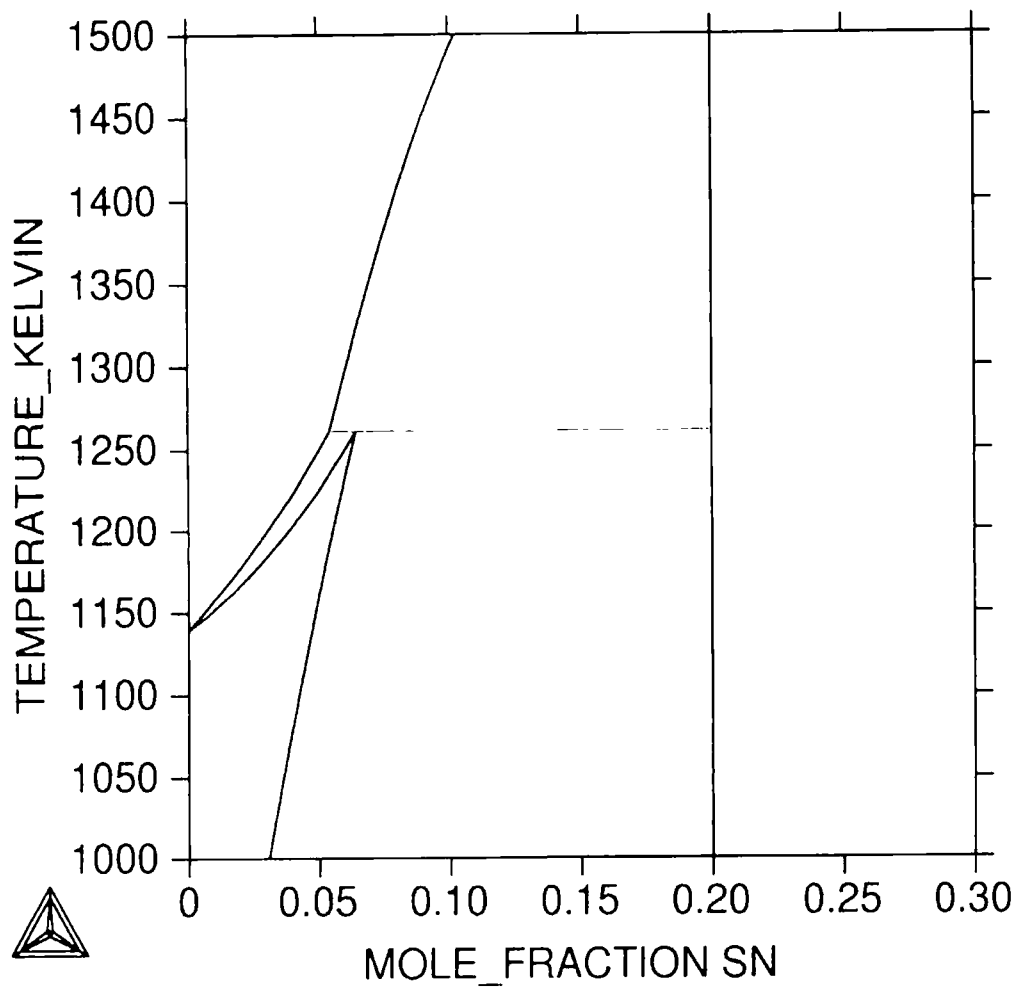


Figura V- 1 - Sistema Zr-Sn – Parámetros para α y β de literatura [99Dup]

$$L^0_{\text{Sn,Zr},\square}^{\alpha} = L(\text{HCP},\text{SN},\text{ZR},\text{VA}:\text{VA};0) = -238817 - 31,61 \times T$$

$$\text{y } L^0_{\text{Sn,Zr},\square}^{\beta} = L(\text{BCC},\text{SN},\text{ZR},\text{VA};0) = -203172 - 9,9 \times T$$

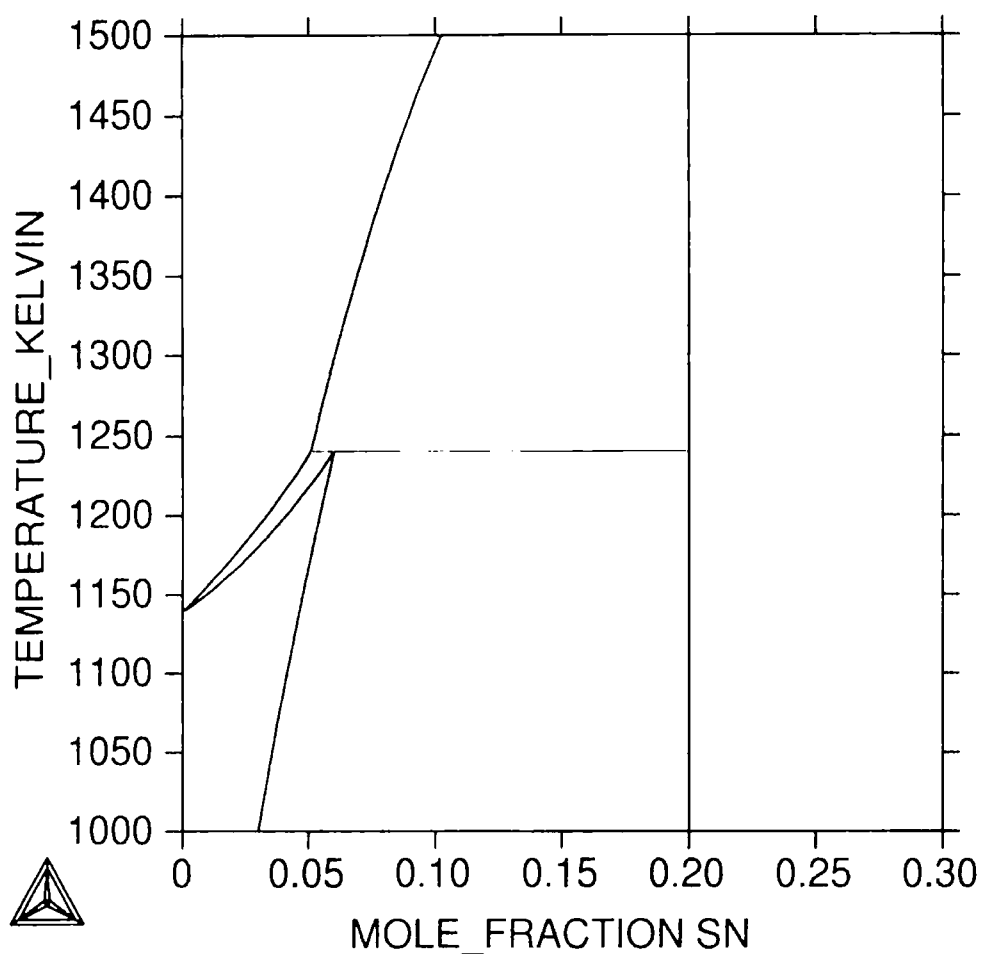


Figura V- 2 - Sistema Zr-Sn - Parámetros para α y β modificados

$$L_{\text{Sn,Zr}}^0 = L(\text{HCP}, \text{SN}, \text{ZR}, \text{VA}; \text{VA}; 0) = -238817 - 32 \times T$$

$$\text{y } L_{\text{Sn,Zr}}^0 = L(\text{BCC}, \text{SN}, \text{ZR}, \text{VA}; 0) = -200815 + 9,94 \times T$$

El cambio de parámetros del modelado de las fases α y β permite acercar más los límites de estas fases a los resultados en [92Rob] en donde la temperatura de la transformación peritectoide se produce a $T = 955^\circ\text{C}$ (1228 K).

V-c-2- Sistema Zr-Cr-Sn

Se muestran en las Figuras V-3, V-4, V-5 y V-6 diagramas calculados computacionalmente a partir de diferentes modelizaciones.

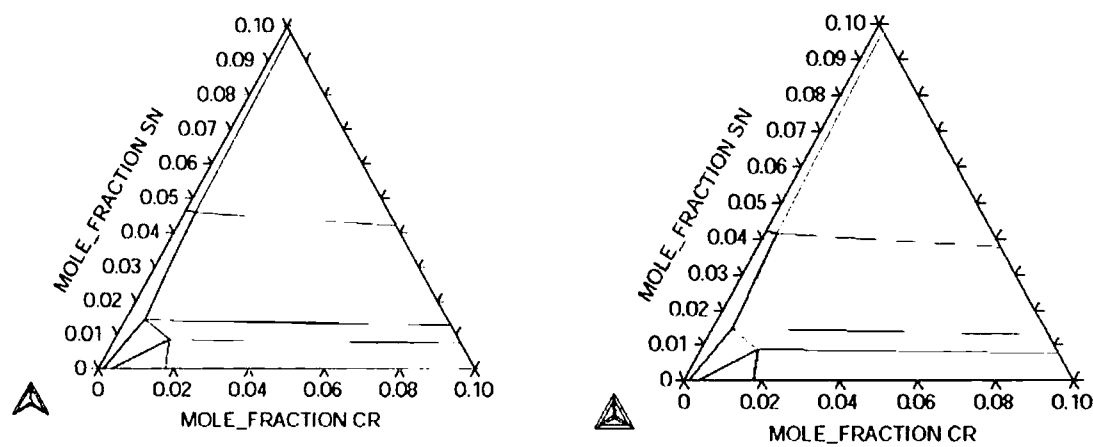


Figura V- 3 - Modelización termodinámica del sistema Zr-Cr-Sn a T = 860 °C considerando un modelo de mezcla ideal para las fases ternarias (sin término de exceso).

– A la derecha, con cambio en modelado de α y β del binario Zr-Sn

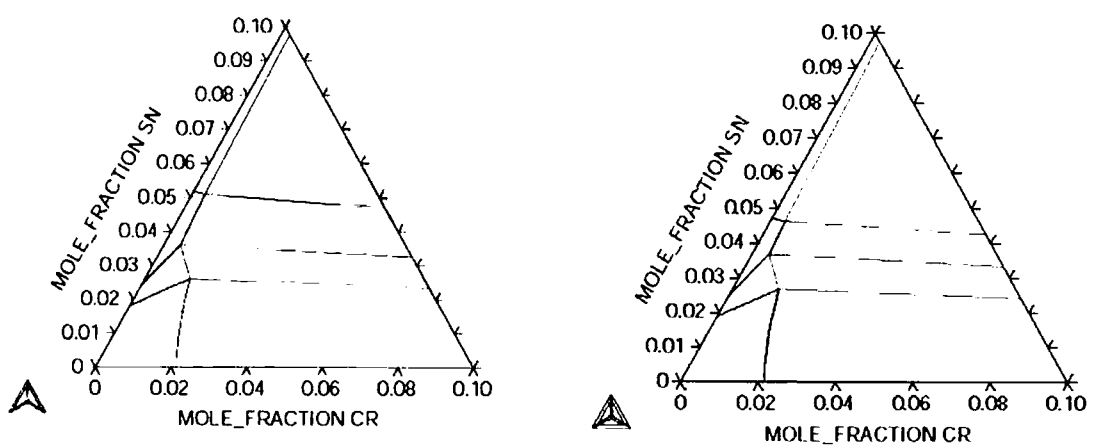


Figura V- 4 - Modelización termodinámica del sistema Zr-Cr-Sn a T = 900 °C considerando un modelo de mezcla ideal para las fases ternarias (sin término de exceso).

– A la derecha, con cambio en modelado de α y β del binario Zr-Sn

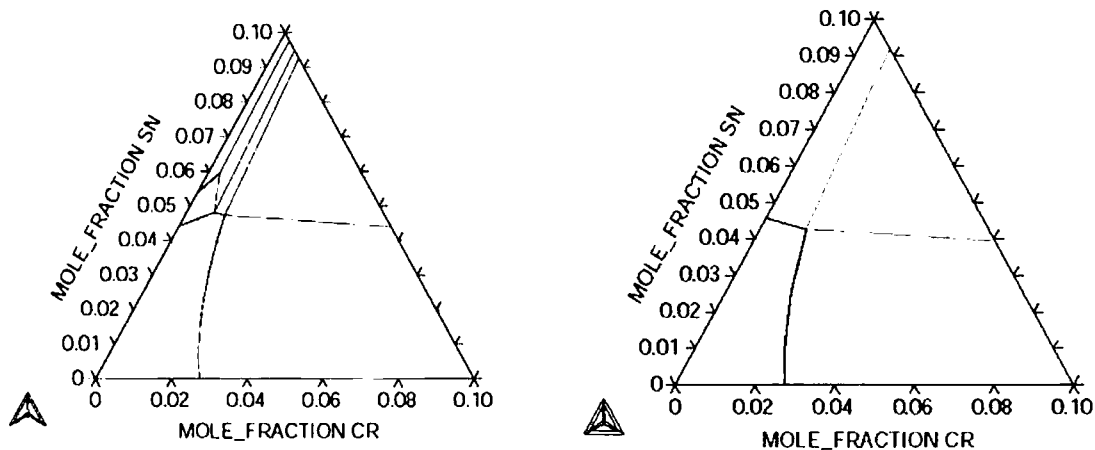


Figura V- 5 - Modelización termodinámica del sistema Zr-Cr-Sn a $T = 960\text{ }^{\circ}\text{C}$ considerando un modelo de mezcla ideal para las fases ternarias (sin término de exceso).

– A la derecha, con cambio en modelado de α y β del binario Zr-Sn

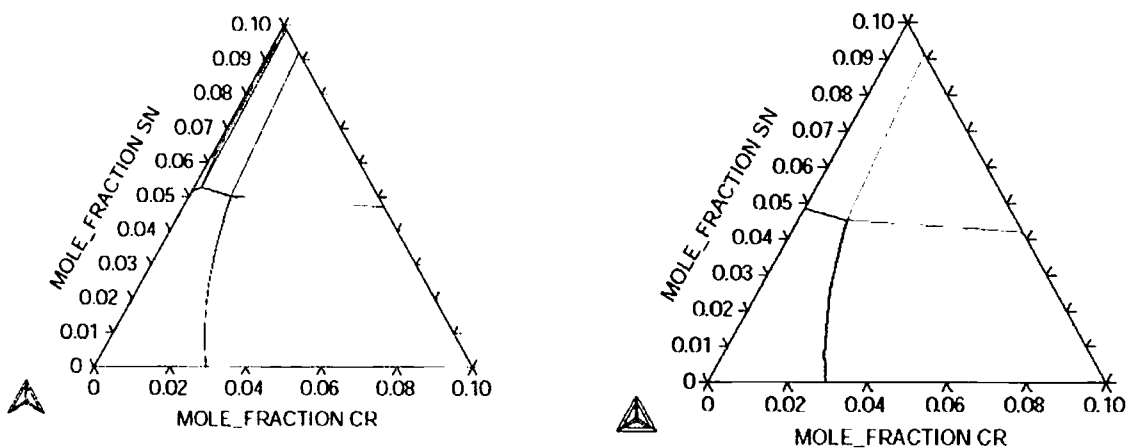


Figura V- 6 - Modelización termodinámica del sistema Zr-Cr-Sn a $T = 980\text{ }^{\circ}\text{C}$ considerando un modelo de mezcla ideal para las fases ternarias (sin término de exceso).

– A la derecha, con cambio en modelado de α y β del binario Zr-Sn

A pesar que las secciones isotérmicas, que incluyen la modificación de los parámetros de las fases α y β en el binario Zr-Sn se acercan más a la de los resultados

experimentales del sistema Zr-Cr-Sn expuestos en el Capítulo IV, se trató de hacerlas más satisfactorias con el agregado de términos ternarios de exceso.

Las figuras que siguen muestran resultados de la modelización de las fases α y β con los tres constituyentes, Zr, Cr y Sn en forma no ideal, es decir incluyendo un término de exceso que es función de las concentraciones de los tres elementos.

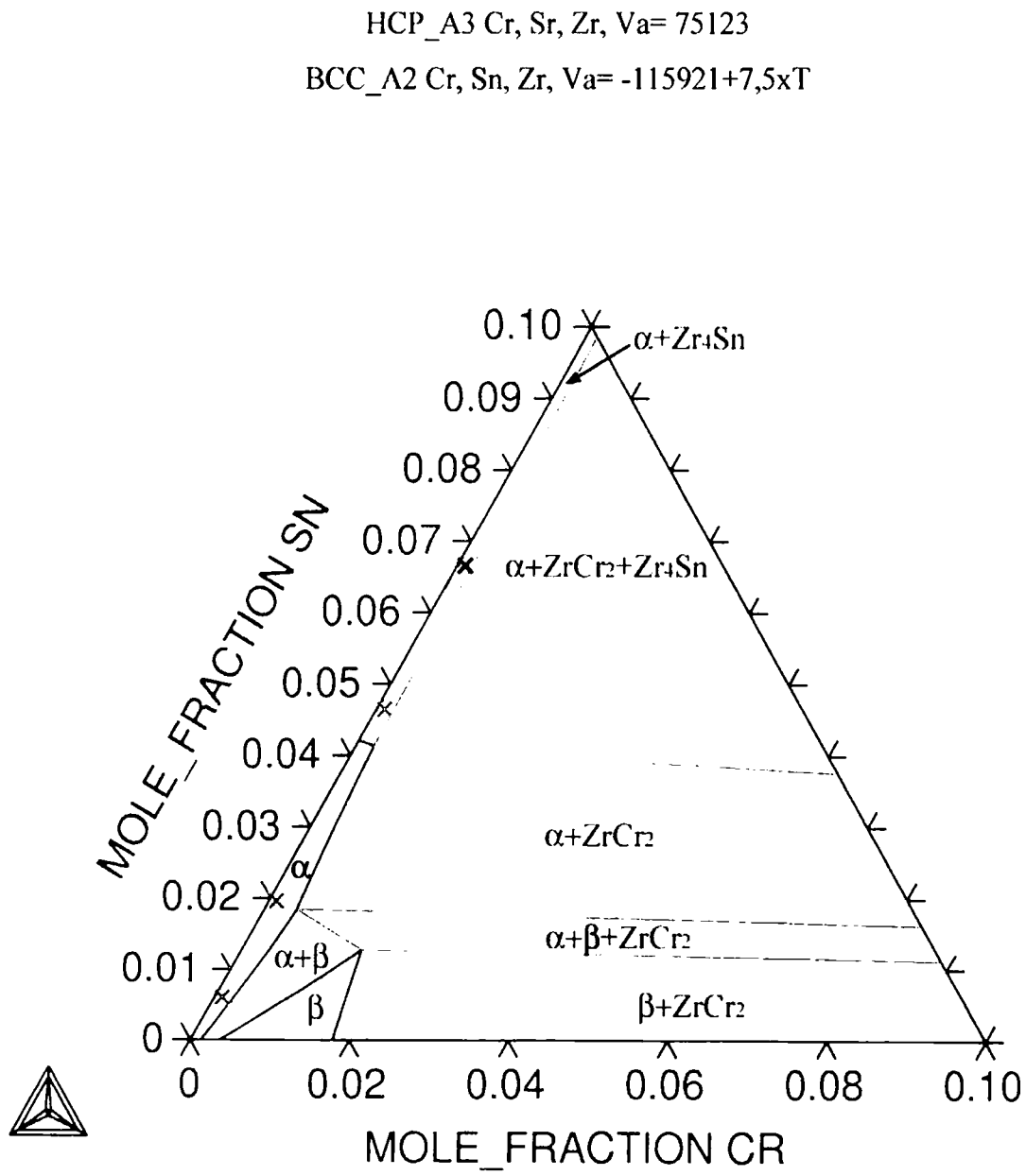


Figura V- 7 – Modelado del Zr-Cr-Sn a $T = 860\text{ }^{\circ}\text{C}$ con el término ternario de exceso para α y β - X composición experimental de la fase α en equilibrio (bifásico) con ZrCr_2 ,
 X composición experimental de la fase α en equilibrio (trifásico) con ZrCr_2 y Zr_4Sn

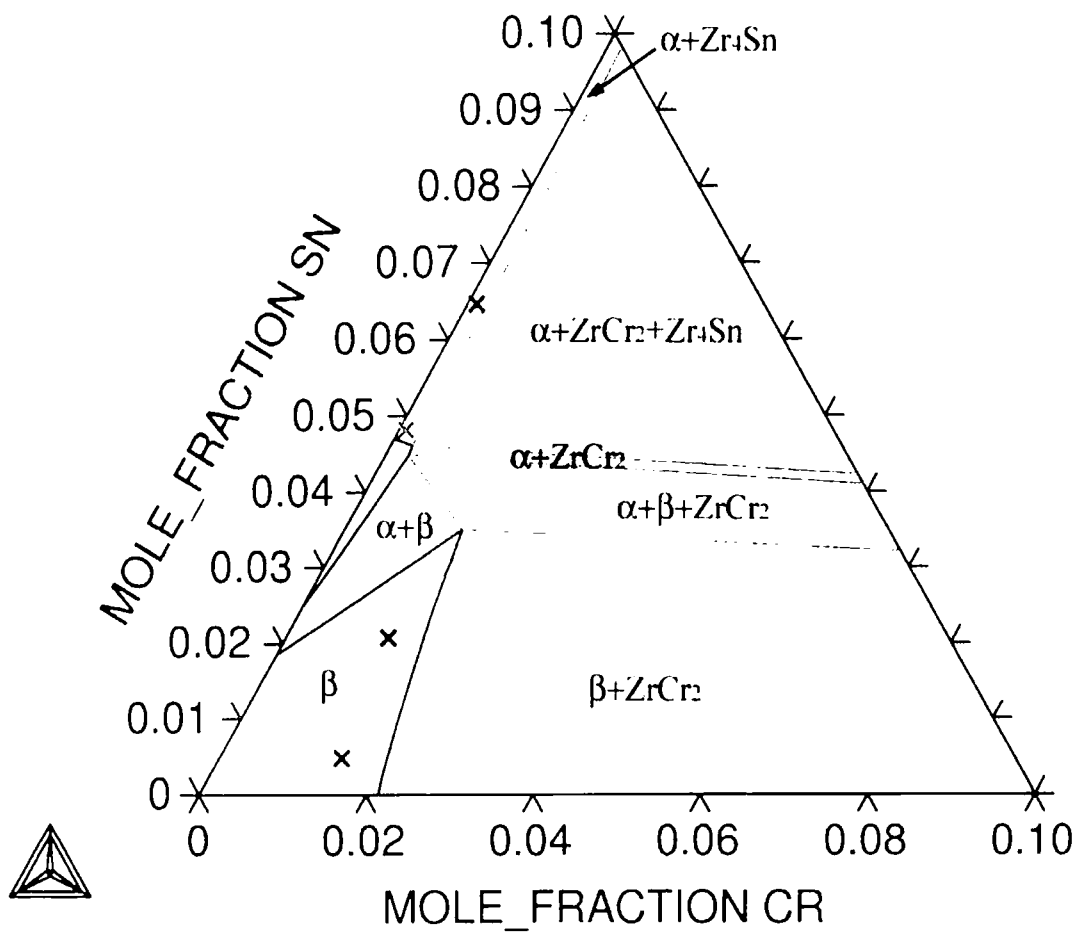


Figura V- 8 - Modelado del Zr-Cr-Sn a $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ con el término ternario de exceso para α y β - **x** composición experimental de la fase α en equilibrio (bifásico) con ZrCr_2 , **x** composición experimental de la fase α en equilibrio (trifásico) con ZrCr_2 y Zr_4Sn , **x** composición experimental de la fase β en equilibrio (bifásico) con ZrCr_2 , **x** composición experimental de las fases α y β en equilibrio (trifásico) con ZrCr_2

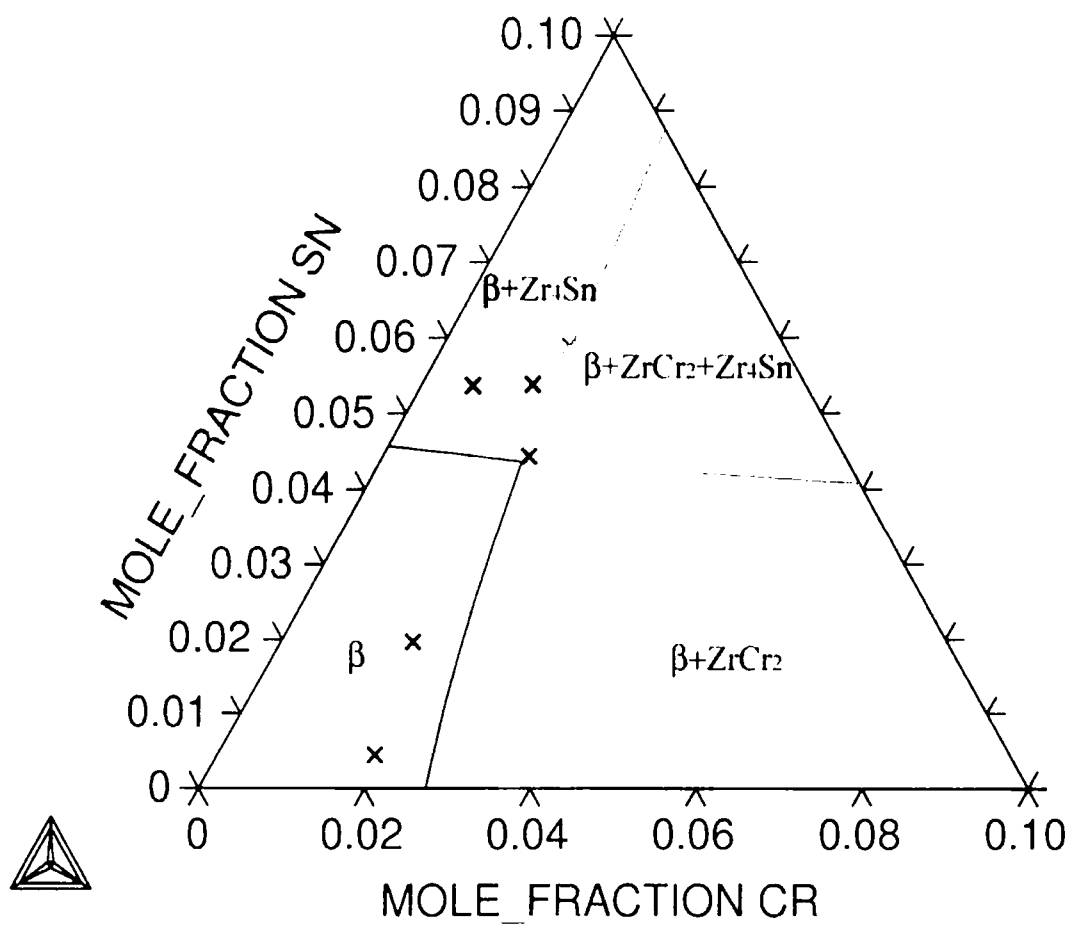


Figura V- 9 - Modelado del Zr-Cr-Sn a $T = 960\text{ }^{\circ}\text{C}$ con el término ternario de exceso para α y β - **x** composición experimental de la fase β en equilibrio (trifásico) con ZrCr_2 y Zr_4Sn , **x** composición experimental de la fase β en equilibrio (bifásico) con ZrCr_2 , **x** composición experimental de la fase β en equilibrio (bifásico) con Zr_4Sn

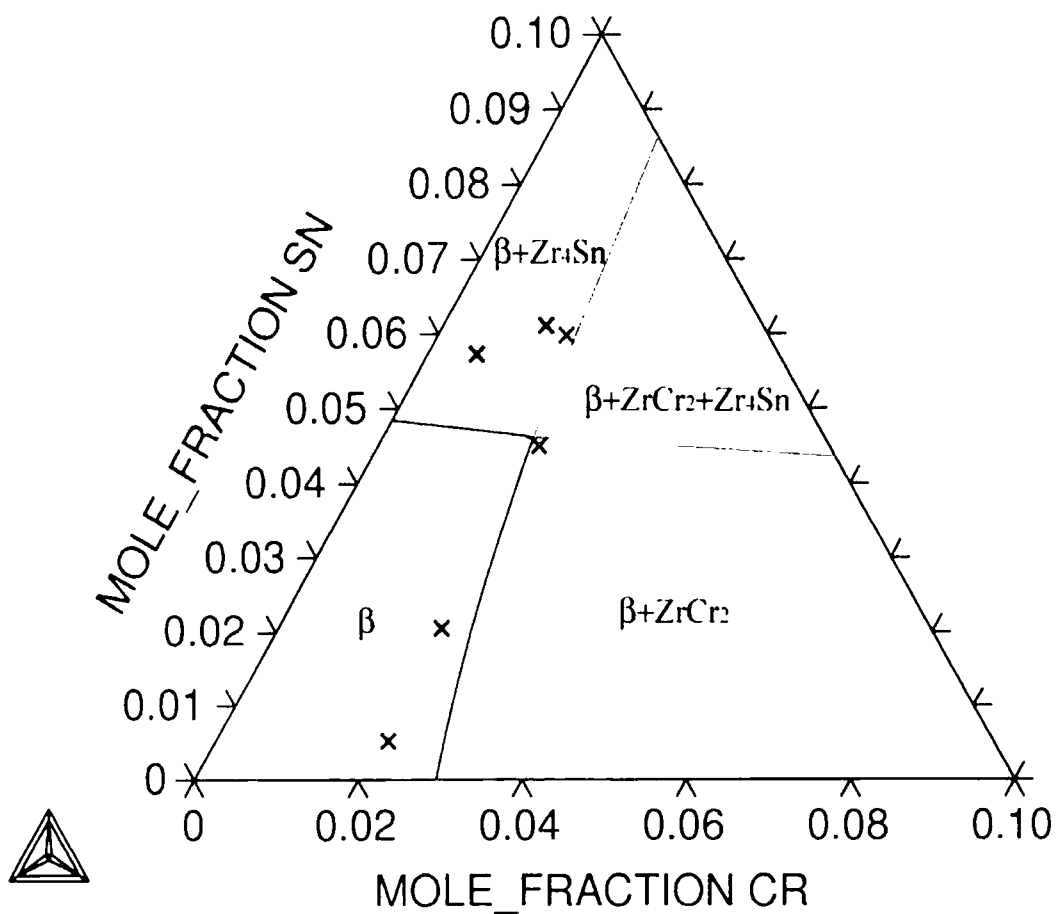


Figura V- 10 - Modelado del Zr-Cr-Sn a $T = 980\text{ }^{\circ}\text{C}$ con el término ternario de exceso para α y β - **X** composición experimental de la fase β en equilibrio (trifásico) con ZrCr_2 y Zr_4Sn , **x** composición experimental de la fase β en equilibrio (bifásico) con ZrCr_2 , **x** composición experimental de la fase β en equilibrio (bifásico) con Zr_4Sn

Como se aprecia al analizar las Figuras V-7 a V-10, se han conseguido secciones isotérmicas más próximas a los resultados experimentales determinados en esta tesis, Figuras IV-26 a IV-29.

V-d- Discusión de los resultados

Con la finalidad de comparar los resultados de la computación del equilibrio mediante el modelado se lista, en el Apéndice 3 (párrafo V-h), el archivo de datos experimentales de equilibrios suministrados al programa de cálculo. Está descrito con el lenguaje adecuado exigido por el programa de cálculo. Para esto se debe tener en cuenta que los puntos incluidos en cifras significan las comas separadoras de números enteros de decimales. Los datos son las composiciones de fases conjugadas obtenidos en los equilibrios bifásicos o trifásicos a las temperaturas de 860, 900, 960 y 980 °C ya presentados en las Tablas IV-4, IV-5, IV-6 y IV-7 del Capítulo IV. Además, se consideran totalmente estequiométricos los compuestos $ZrCr_2$ (cúbica C15) y Zr_4Sn . No se tienen en cuenta para el modelado los datos experimentales que determinan los diagramas de [73Iva] por considerar que los errores son mayores que los del presente trabajo, además de no haber podido tener acceso a la publicación original.

La Tabla V-1 presenta las diferencias entre los datos experimentales de los equilibrios suministrados al programa de cálculo y los valores computados. Se colocan solamente las composiciones de las fases solución sólida α y β dado que los intermetálicos con los que establecen equilibrios se consideran estequiométricos a pesar de que el programa de cálculo permite considerar en los sistemas binarios rangos de composición en el entorno de la estequiometría del Zr_4Sn y $ZrCr_2$.

Equilibrio #	Composición de la fase	Composición experimental(2)	Composición calculada (1)	Diferencia	Diferencia relativa *
1	X_{Cr}^{β}	1,724E-2	1,8360E-02	1,1200E-03	0,1120
	X_{Sn}^{β}	6,06E-2	4,6300E-02	-1,4300E-02	-1,430
2	X_{Cr}^{β}	2,13E-2	2,7987E-02	6,6866E-03	0,6866
	X_{Sn}^{β}	5,5E-3	5,0000E-03	-5,0000E-04	-0,05
3	X_{Cr}^{β}	1,98E-2	2,3817E-02	4,0167E-03	0,4017
	X_{Sn}^{β}	2,15E-2	2,0000E-02	-1,5000E-03	-0,15
4	X_{Cr}^{β}	1,91E-2	1,8585E-02	-5,1511E-04	-0,0052
	X_{Sn}^{β}	4,78E-2	4,5000E-02	-2,8000E-03	-0,283
5	X_{Cr}^{β}	1,33E-2	1,2000E-02	-1,3000E-03	-0,13
	X_{Sn}^{β}	6,19E-2	4,7069E-02	-1,4831E-02	-1,483

6	X_{Cr}^{β}	5,85E-3	5,0000E-03	-8,5000E-04	-0,085
	X_{Sn}^{β}	5,784E-2	4,7918E-02	-9,9223E-03	-0,9922
7	X_{Cr}^{β}	1,57E-2	1,7225E-02	1,5250E-03	0,1525
	X_{Sn}^{β}	5,93E-2	4,3603E-02	-1,5697E-02	-1,570
8	X_{Cr}^{β}	1,91E-2	2,5883E-02	6,7835E-03	0,6784
	X_{Sn}^{β}	5,7E-3	5,0000E-03	-7,0000E-04	-0,07
9	X_{Cr}^{β}	1,626E-2	2,1927E-02	5,6666E-03	0,5667
	X_{Sn}^{β}	2,05E-2	2,0000E-02	-5,0000E-04	-0,05
10	X_{Cr}^{β}	1,74E-2	1,6994E-02	-4,0635E-04	-0,0406
	X_{Sn}^{β}	4,55E-2	4,5000E-02	-5,0000E-04	-0,05
11	X_{Cr}^{β}	1,52E-2	1,2000E-02	-3,2000E-03	-0,32
	X_{Sn}^{β}	5,56E-2	4,4242E-02	-1,1358E-02	-1,1358
12	X_{Cr}^{β}	6,92E-3	5,0000E-03	-1,9200E-03	-0,192
	X_{Sn}^{β}	5,47E-2	4,5102E-02	-9,5980E-03	-0,9598
13	X_{Cr}^{β}	1,44E-2	1,4184E-02	-2,1606E-04	-0,02161
	X_{Sn}^{β}	2,143E-2	3,4992E-02	1,3562E-02	1,356
	X_{Cr}^{α}	1,37E-3	2,7649E-03	1,3949E-03	0,1395
	X_{Sn}^{α}	3,143E-2	4,4879E-02	1,3449E-02	1,345
14	X_{Cr}^{α}	1,36E-3	2,6829E-03	1,3229E-03	0,1323
	X_{Sn}^{α}	6,41E-2	4,6148E-02	-1,7952E-02	-1,795
15	X_{Cr}^{β}	1,606E-2	2,0136E-02	4,0764E-03	0,4076
	X_{Sn}^{β}	5,83E-3	5,0000E-03	-8,3000E-04	-0,083
16	X_{Cr}^{α}	1,31E-3	2,7569E-03	1,4469E-03	0,1447
	X_{Sn}^{α}	4,81E-2	4,5000E-02	-3,1000E-03	-0,31
17	X_{Cr}^{α}	1,18E-3	2,2817E-03	1,1017E-03	0,1102
	X_{Sn}^{α}	6,71E-2	4,1327E-02	-2,5773E-02	-2,577
18	X_{Cr}^{α}	1,03E-3	6,0375E-03	5,0075E-03	0,5008
	X_{Sn}^{α}	6,34E-3	5,0000E-03	-1,3400E-03	-0,134
19	X_{Cr}^{α}	1,26E-3	3,9786E-03	2,7186E-03	0,2719
	X_{Sn}^{α}	1,97E-2	2,0000E-02	3,0000E-04	0,03
20	X_{Cr}^{α}	1,25E-3	2,0824E-03	8,3243E-04	0,08324

	X_{Sn}^{α}	4,764E-2	4,5000E-02	-2,6400E-03	-0,264
--	-------------------	----------	------------	-------------	--------

Tabla V- 1 - Diferencias entre los valores experimentales y calculados de las concentraciones de las fases solución sólida - * Diferencia relativa a la incertidumbre en la determinación experimental [(1-2)x100]

Como se aprecia en la Tabla V-1 la diferencia entre los valores experimentales y los calculados es aceptable. Los parámetros de las energías libres de exceso propuestos, por lo tanto, permitirían representar los correspondientes equilibrios de fases a las temperaturas de 860, 900, 960 y 980 °C.

Los límites de fases dibujados a partir del cálculo, Figuras V-7, V-8, V-9 y V-10 son semejantes a los propuestos en las secciones isotérmicas presentadas en las Figuras IV-26, IV-27, IV-28 y IV-29.

A pesar de estas coincidencias es oportuno enfatizar que los parámetros propuestos sólo se han evaluado para variaciones relativamente pequeñas de temperatura y concentración. Para efectuar extrapolaciones hacia otros valores de los considerados aquí para estas variables se debería contar con más información experimental, no solamente la relacionada con composiciones de fases en equilibrio sino también y especialmente, calores de formación, actividades de los compuestos, etc.

V-e- Conclusiones

1- Para conseguir mejores ajustes en los límites de las fases α y β en equilibrio estable en el sistema binario Zr-Sn se necesitó modificar levemente los parámetros de los modelos termodinámicos publicados en la literatura. Estos fueron:

$$L^0_{Sn,Zr,\square;\square}^{\alpha} = L(HCP,SN,ZR,VA:VA;0) = -238817 - 32 \times T$$

en lugar de $L^0_{Sn,Zr,\square;\square}^{\alpha} = L(HCP,SN,ZR,VA:VA;0) = -238817 - 31,61 \times T$

2- Para lograr límites de fases en equilibrio semejantes a los experimentales determinados en el sistema ternario Zr-Cr-Sn se necesitó agregar términos de energía libre de exceso en la descripción de las fases α y β . Estos fueron:

$$L^0_{Cr,,Sn,Zr,l}^{\alpha} = L(HCP,CR,SN,ZR,VA;0) = 75123$$

$$L^0_{Cr,,Sn,Zr,l}^{\beta} = L(BCC,CR,SN,ZR,VA;0) = -115921+7,5xT$$

3- Con los parámetros de los modelos propuestos es posible representar satisfactoriamente los equilibrios de fases del sistema Zr-Cr-Sn a temperaturas de 860, 900, 960 y 980 °C determinados experimentalmente.

V-f- Apéndice I

En las ecuaciones, con la nomenclatura usada en el programa de cálculo, x es el signo matemático de multiplicación. Además, todos los datos están expresados en unidades SI (Sistema Internacional) P es la presión en Pa, T la temperatura en K, $R = 8,3145100E+00$ J/mol K, $RTLNP = + R \times T \times \ln(9,8692327E-06 \times P)$. Además $E-06$ significa 10^{-6} , $\ln$ es el logaritmo natural, T_c es la temperatura crítica, VA o $\square$ vacancia, SER referenciado al elemento estable, $BMAGN$ momento magnético por átomo, $GHSER = G - HSER$ con $HSER$ representando la entalpía estándar del elemento puro a 298,15 K, etc.

- Líquido

$$G(LIQUID,CR;0)-H298(BCC_A2,CR;0) =$$

$$298,14 < T < 2180,00:$$

$$+24339,955 - 11,420225 \times T + GHSERCR + 2,37615E21 \times T^7 + GPCRLIQ$$

$$2180,00 < T < 6000,00:$$

$$-16459,984 + 335,616316 \times T - 50 \times T \times \ln(T) + GPCRLIQ$$

$$G(LIQUID,SN;0)-H298(BCT_A5,SN;0) =$$

$$100,00 < T < 505,078:$$

$$+7103,092.955 - 14,087767 \times T + 1,47031E-18 \times T^7 + GHISERSN$$

$$505,078 < T < 3000,00:$$

$$6971,587 - 13,814382 \times T - 1,2307E+25 \times T^{(-9)} + GHISERSN$$

$$G(LIQUID,ZR;0)-H298(HCP_A3,ZR;0) =$$

$$130,00 < T < 2128,00:$$

$$+18147,69 - 9,080812 \times T + GHSEZR + 1,6275E-22 \times T^7$$

2128,00<T<6000,00:

$-8281,26+253,812609 \times T-42,144 \times T \times \text{LN}(T)$

Donde

GHSECR

298,14<T<2180,00:

$-8856,94+157,48 \times T-26,908 \times T \times \text{LN}(T)+0,00189435 \times T^2-1,47721 \times 10^{-6} \times T^3+139250 \times T^{(-1)}$

2180,00<T<6000,00:

$-34869,344+344,18 \times T-50 \times T \times \text{LN}(T)-2,88526 \times 10^{-9} \times T^{(-9)}$

GPCRLIQ

$+Y_{CRLIQ} \times \text{EXP}(Z_{CRLIQ})$

YCRLIQ

$+V_{CRLIQ} \times \text{EXP}(-E_{CRLIQ})$

CRLIQ

$+V_{CRLIQ} \times \text{EXP}(-E_{CRLIQ})$

VCRLIQ

$+7,653 \times 10^{-6} \times \text{EXP}(A_{CRLIQ})$

ECRLIQ

$+1 \times \text{LN}(C_{CRLIQ})$

ACRLIQ

$+1,7 \times 10^{-5} \times T+9,2 \times 10^{-9} \times T^2$

CCRLIQ

$3,72 \times 10^{-11}$

ZCRLIQ

$+1 \times \text{LN}(X_{CRLIQ})$

XCRLIQ

$+1 \times \text{EXP}(0,8 \times D_{CRLIQ})-1$

DCRLIQ

$+1 \times \text{LN}(B_{CRLIQ})$

BCRLIQ

$+1+4,65 \times 10^{-11} \times P$

GHSESN

100,00<T<250,00:

$-7958,517+122,765451 \times T-25,858 \times T \times \text{LN}(T)+0,51185 \times 10^{-3} \times T^2-3,192767 \times 10^{-6} \times T^3+18440 \times T^{(-1)}$

250,00<T<505,078:

$$-5855,135+65,443315xT-15,961xTxLN(T)-18,8702E-03xT^2+3,121167E-06xT^3-61960xT^{(-1)}$$

505,078<T< 800,00:

$$+2524,724+4,005269xT-8,2590486xTxLN(T)-16,814429E-03xT^2-2,623131E-06xT^3-1081244xT^{(-1)}-1,2307E+32xT^{(-9)}$$

800,00<T<3000,00:

$$-8256,959+138,99688xT-28,4512xTxLN(T)-1,2307E+25xT^{(-9)}$$

GHISERZR

130,00<T<2128,00:

$$-7827,595+125,64905xT-24,1618xTxLN(T)-0,00437791xT^2+34971xT^{(-1)}$$

2128,00<T< 6000,00:

$$-26085,921+262,724183xT-42,144xTxLN(T)-1,342896E+31xT^{(-9)}$$

- BCC_A2

TC(BCC_A2,CR:VA;0) =

$$-311,5$$

BMAGN(BCC_A2,CR:VA;0) =

$$-0,008$$

G(BCC_A2,CR:VA;0)-H298(BCC_A2,CR;0) =

$$+GHISERCR+GPCRBCC$$

G(BCC_A2,SN;0)-H298(BCC_A2,SN;0) =

$$4400,00-6,0xT+GHISERSN$$

G(BCC_A2,ZR:VA;0)-H298(HCP_A3,ZR;0) =

130,00<T<2128,00:

$$-525,539+124,9457xT-25,607406xTxLN(T)-3,40084E-04xT^2-9,729E-09xT^3+25233xT^{(-1)}-7,6143E-11xT^4$$

2128,00<T<6000,00:

$$-4620,034+1,55998xT+GHISERZR+1,4103476E+32xT^{(-9)}$$

Donde

GHISERCR

298,14<T<2180,00:

$$-8856,94+157,48xT-26,908xTxLN(T)+0,00189435xT^2-1,47721E-06xT^3$$

$$+139250xT^{(-1)}$$

$$2180,00<T<6000,00:$$

$$-34869,344+344,18xT-50xTxLN(T)-2,88526E+32xT^{(-9)}$$

GPCRBCC

$$YCRBCCxEXP(ZCRBCC)$$

Donde

YCRBCC

$$+VCRBCCxEXP(-ECRBCC)$$

GPCRBCC

$$+YCRBCCxEXP(ZCRBCC)$$

ZCRBCC

$$+1xLN(XCRBCC)$$

VCRBCC

$$+7,188E-06xEXP(ACRBCC)$$

ECRBCC

$$+1xLN(CCRBCC)$$

XCRBCC

$$+1xEXP(0,8xDCRBCC)-1$$

ACRBCC

$$+1,7E-05xT+9,2E-09xT^2$$

CCRBCC

$$2,08E-11$$

DCRBCC

$$+1xLN(BCRBCC)$$

BCRBCC

$$+1+2,6E-11xP$$

$$- BCT_A5$$

$$G(BCT_A5,SN;0)-H298(BCT_A5,SN;0) =$$

$$100,00<T<250,00:$$

$$-7958,517+122,765451xT-25,858xTxLN(T)+0,51185E-03xT^2-3,192767E-$$

$$06xT^3+18440xT^{(-1)}$$

250,00<T<505,078:

$$-5855,135+65,443315xT-15,961xTxLN(T)-18,8702E-03xT^2+3,121167E-06xT^3-61960xT^{(-1)}$$

505,078<T<800,00:

$$+2524,724+4,005269xT-8,2590486xTxLN(T)-16,814429E-03xT^2-2,623131E-06xT^3-1081244xT^{(-1)}-1,2307E+32xT^{(-9)}$$

800,00<T<3000,00:

$$-8256,959+138,99688xT-28,4512xTxLN(T)-1,2307E+25xT^{(-9)}$$

2128,00<T< 6000,00:

$$-4620,034+1,55998xT+GHSERZR$$

- FCC_A1

$$TC(FCC_A1,CR:VA;0) =$$

$$-1109$$

$$BMAGN(FCC_A1,CR:VA;0) =$$

$$-2,46$$

$$G(FCC_A1,CR:VA;0)-H298(BCC_A2,CR;0) =$$

$$+GCRFCC+GPCRBCC$$

$$G(FCC_A1,SN)-H298(BCT_A5,SN) =$$

$$100,00<T<3000:$$

$$+5510,00-8,46xT+GHSESRN$$

$$G(FCC_A1,ZR:VA;0)-H298(HCP_A3,ZR;0) =$$

$$+7600-0,9xT+GHSERZR$$

Donde

GCRFCC

$$+7284+0,163xT+GHSERCR$$

- HCP_A3

$$TC(HCP_A3,CR:VA;0) =$$

$$-1109$$

$$BMAGN(HCP_A3,CR:VA;0) =$$

-2,46

$$G(\text{HCP_A3,CR:VA;0}) - \text{H298}(\text{BCC_A2,CR;0}) = \\ +4438 + \text{GHSERCR} + \text{GPCRBCC}$$

$$G(\text{HCP_A3,SN}) = G(\text{BCC_A2,SN}) - \text{H298}(\text{BCT_A5,SN}) = \\ 100,00 < T < 3000: \\ +3900,00 - 4,4 \times T + \text{GHSERSN}$$

$$G(\text{HCP_A3,ZR:VA;0}) - \text{H298}(\text{HCP_A3,ZR;0}) = \\ +\text{GHSERZR}$$

V-g- Apéndice 2

- Sistema Zr-Cr

$$L_{\text{Cr,Zr}}^0 = L(\text{LIQUID,CR,ZR;0}) = -12971,34 + 1,20015 \times T$$

$$L_{\text{Cr,Zr}}^1 = L(\text{LIQUID,CR,ZR;1}) = 8025,96 - 0,74259 \times T$$

$$L_{\text{Cr,Zr}}^2 = L(\text{LIQUID,CR,ZR;2}) = -9984,87 + 0,92383 \times T$$

$$L_{\text{Cr,Zr,i}}^0 = L(\text{BCC,CR,ZR,VA;0}) = 16555,47 + 4,92028 \times T$$

$$L_{\text{Cr,Zr,i}}^1 = L(\text{BCC,CR,ZR,VA;1}) = 11365,57$$

$$L_{\text{Cr,Zr}}^0 = L(\text{HCP,CR,ZR;0}) = 15800$$

$$L_{\text{Cr,Zr}}^{\text{fcc}} = L(\text{FCC,CR,ZR;0}) = 20000$$

$$G_{\text{C14}}^0(T) - 3 H_{\text{Cr}}^0(\text{bcc-}\Lambda^2\text{-para})(298,15 \text{ K}) = G(\text{Cr:Cr}) = 15000,0 + 3 \text{ GHSERCR}$$

$$G_{\text{C14}}^0(T) - 2 H_{\text{Cr}}^0(\text{bcc-}\Lambda^2\text{-para})(298,15 \text{ K}) - H_{\text{Zr}}^0(\text{hcp-}\Lambda^3)(298,15 \text{ K}) = G(\text{Cr:Zr}) = -8114 \\ - 11,652 \times T + 2 \text{ GHSERCR} + \text{GHSERZR}$$

$$G_{\text{C14}}^0(T) - H_{\text{Cr}}^0(\text{bcc-}\Lambda^2\text{-para})(298,15 \text{ K}) - 2 H_{\text{Zr}}^0(\text{hcp-}\Lambda^3)(298,15 \text{ K}) = G(\text{Zr:Cr}) = \\ 38114 - 11,652 \times T + \text{GHSERCR} + 2 \text{ GHSERZR}$$

$$G_{\text{C14}}^0(T) - 3 H_{\text{Zr}}^0(\text{hcp-}\Lambda^3)(298,15 \text{ K}) = G(\text{Zr:Zr}) = 15000,0 + 3 \text{ GHSERZR}$$

$$L_{\text{Cr,Zr:Cr}}^0 = L(\text{C14,CR,ZR:CR;0}) = 52300$$

$$L_{\text{Cr,Zr,Zr}}^0 = L(\text{C14,CR,ZR:ZR;0}) = 52300$$

$$L_{\text{Cr,Zr,Cr}}^0 = L(\text{C14,CR:CR,CR;0}) = 26060$$

$$L_{\text{Zr,Cr,Zr}}^0 = L(\text{C14,ZR:CR,ZR;0}) = 26060$$

$$G_{\text{C15}}^0(T) - 3 H_{\text{Cr}}^0(\text{bcc-}\Lambda^2\text{-para})(298,15 \text{ K}) = G(\text{Cr:Cr}) = 15000,0 + 3 \text{ GHSERCR}$$

$$G_{\text{C15}}^0(T) - 2 H_{\text{Cr}}^0(\text{bcc-}\Lambda^2\text{-para})(298,15 \text{ K}) - H_{\text{Zr}}^0(\text{hcp-}\Lambda^3)(298,15 \text{ K}) = G(\text{Cr:Zr}) = \\ -87273 + 29,915 \times T + 2 \text{ GHSERCR} + \text{GHSERZR}$$

$$\begin{aligned}
G_{C15}^0(T) - H_{Cr}^0 \text{bcc-}\Lambda^2\text{-para}(298,15 \text{ K}) - 2 H_{Zr}^0 \text{hcp-}\Lambda^3(298,15 \text{ K}) &= G(\text{Zr:Cr}) = \\
387273 - 29,915 \times T + \text{GHSERCR} + 2 \text{GHSERZR} \\
G_{C15}^0(T) - 3 H_{Zr}^0 \text{hcp-}\Lambda^3(298,15 \text{ K}) &= G(\text{Zr:Zr}) = 15000,0 + 3 \text{GHSERZR} \\
L_{Cr,Zr:Cr}^0 \text{C15} &= L(\text{C15,CR,ZR:CR};0) = 70328 \\
L_{Cr,Zr:Zr}^0 \text{C15} &= L(\text{C15,CR,ZR:ZR};0) = 70328 \\
L_{Cr,Zr,Cr}^0 \text{C15} &= L(\text{C15,CR:ZR,CR};0) = 62910 \\
L_{Zr,Cr,Zr}^0 \text{C15} &= L(\text{C15,ZR:CR,ZR};0) = 62910 \\
G_{C36}^0(T) - 3 H_{Cr}^0 \text{bcc-}\Lambda^2\text{-para}(298,15 \text{ K}) &= G(\text{Cr:Cr}) = 15000,0 + 3 \text{GHSERCR} \\
G_{C36}^0(T) - 2 H_{Cr}^0 \text{bcc-}\Lambda^2\text{-para}(298,15 \text{ K}) - H_{Zr}^0 \text{hcp-}\Lambda^3(298,15 \text{ K}) &= G(\text{Cr:Zr}) = \\
-70026 + 20,901 \times T + 2 \text{GHSERCR} + \text{GHSERZR} \\
G_{C36}^0(T) - H_{Cr}^0 \text{bcc-}\Lambda^2\text{-para}(298,15 \text{ K}) - 2 H_{Zr}^0 \text{hcp-}\Lambda^3(298,15 \text{ K}) &= G(\text{Zr:Cr}) = \\
10026,08 - 20,901 \times T + \text{GHSERCR} + 2 \text{GHSERZR} \\
G_{C36}^0(T) - 3 H_{Zr}^0 \text{hcp-}\Lambda^3(298,15 \text{ K}) &= G(\text{Zr:Zr}) = 15000,0 + 3 \text{GHSERZR} \\
L_{Cr,Zr:Cr}^0 \text{C36} &= L(\text{C36,CR,ZR:CR};0) = 52614 \\
L_{Cr,Zr:Zr}^0 \text{C36} &= L(\text{C36,CR,ZR:ZR};0) = 52614 \\
L_{Cr,Zr,Cr}^0 \text{C36} &= L(\text{C36,CR:ZR:CR};0) = 29400 \\
L_{Zr,Cr,Zr}^0 \text{C36} &= L(\text{C36,ZR:CR:ZR};0) = 29400
\end{aligned}$$

- Sistema Zr-Sn

$$\begin{aligned}
L_{Sn,Zr}^0 \text{I} &= L(\text{LIQUID,SN,ZR};0) = -172881 \\
L_{Sn,Zr}^1 \text{I} &= L(\text{LIQUID,SN,ZR};1) = -1108 \\
L_{Sn,Zr,I}^0 \text{I}^\beta &= L(\text{BCC,SN,ZR,VA};0) = -203172 - 9,9 \times T \\
L_{Sn,Zr,I}^1 \text{I}^\beta &= L(\text{BCC,SN,ZR,VA};1) = 54720 - 37,58 \times T \\
L_{Sn,Zr,I}^0 \text{I}^\alpha &= L(\text{HCP,SN,ZR,VA:VA};0) = -238817 - 31,61 \times T \\
L_{Sn,Zr,I}^1 \text{I}^\alpha &= L(\text{HCP,SN,ZR,VA:VA};1) = 7403 \\
G_{SnZr4}^0(T) - H_{Sn}^0 \text{bct-}\Lambda^5(298,15 \text{ K}) - 4 H_{Zr}^0 \text{hcp-}\Lambda^3(298,15 \text{ K}) &= -294493 - 62,42 \times T \\
&- \text{GHSERSN} - 4 \text{GHSERZR} \\
G_{Sn3Zr5}^0(T) - 3 H_{Sn}^0 \text{bct-}\Lambda^5(298,15 \text{ K}) - 5 H_{Zr}^0 \text{hcp-}\Lambda^3(298,15 \text{ K}) &= -652414 \\
&- 65,44 \times T - 3 \text{GHSERSN} - 5 \text{GHSERZR} \\
G_{Sn2Zr}^0(T) - 2 H_{Sn}^0 \text{bct-}\Lambda^5(298,15 \text{ K}) - H_{Zr}^0 \text{hcp-}\Lambda^3(298,15 \text{ K}) &= -220180 - 45,61 \times T \\
&- 2 \text{GHSERSN} - \text{GHSERZR}
\end{aligned}$$

- Sistema Cr-Sn

$$L_{Cr,Sn}^0 = L(\text{LIQUID}, \text{CR}, \text{SN}; 0) = 55719 - 26,654 \times T$$

$$L_{Cr,Sn}^1 = L(\text{LIQUID}, \text{CR}, \text{SN}; 1) = -24688 + 15,757 \times T$$

$$L_{Cr,Sn}^2 = L(\text{LIQUID}, \text{CR}, \text{SN}; 2) = -6620 - 7,087 \times T$$

$$G_{Cr,Sn}^{\text{bcc-A2,para}}(T) - H_{Cr}^0 \text{bcc-A2,para}(298,15 \text{ K}) = \text{GHSERCR}$$

$$G_{Sn,Sn}^{\text{bcc-A2,para}}(T) - H_{Sn}^0 \text{bcc-A2,para}(298,15 \text{ K}) = 4400 - 6 \times T + \text{GHSERSN}$$

$$L_{Cr,Sn,Sn}^0 \text{bcc-A2,para} = L(\text{BCC}, \text{CR}, \text{SN}, \text{VA}; 0) = 6614 + 20,377 \times T$$

$$G_{Sn,Sn}^{\text{bct}}(T) - H_{Sn}^0 \text{bct}(298,15 \text{ K}) = \text{GHSERSN}$$

Para el sistema Zr-Sn los parámetros del modelo de la energía libre de exceso de las soluciones sólidas α (HCP A3) y β (BCC A2) fueron ligeramente modificados para que se puedan representar los equilibrios con estas fases en mayor acuerdo con los resultados experimentales de [92Rob]. Los valores propuestos son los siguientes:

$$L_{Sn,Zr,Zr}^0 \alpha = L(\text{HCP}, \text{SN}, \text{ZR}, \text{VA}; \text{VA}; 0) = -238817 - 32 \times T$$

$$\text{en lugar de } L_{Sn,Zr,Zr}^0 \alpha = L(\text{HCP}, \text{SN}, \text{ZR}, \text{VA}; \text{VA}; 0) = -238817 - 31,61 \times T$$

$$L_{Sn,Zr,Zr}^0 \beta = L(\text{BCC}, \text{SN}, \text{ZR}, \text{VA}; 0) = -200815 + 9,94 \times T$$

$$\text{en lugar de } L_{Sn,Zr,Zr}^0 \beta = L(\text{BCC}, \text{SN}, \text{ZR}, \text{VA}; 0) = -203172 - 9,9 \times T$$

V-h - Apéndice 3

```

ENTER CONSTANT DX=0.01,P0=101325,DT=10,DA=0.01
$
$Donnes
CRE-NEW 1,1
CII-ST PH LAVES_C15=FIX 0
CH-ST PH BCC_A2=FIX 1
CII-ST PH SNZR4_A15=FIX 0
S-C P=P0 T=1253
EXPER X(BCC_A2,CR)=0.01724:0.01
EXPER X(BCC_A2,SN)=0.0606:0.01
EXPER X(SNZR4_A15,SN)=0.2:0.01
EXPER X(SNZR4_A15,ZR)=0.8:0.01
EXPER X(LAVES_C15,CR)=0.6666667:0.01
EXPER X(LAVES_C15,ZR)=0.3333333:0.01
$
CRE-NEW 2,1
CH-ST PH LAVES_C15=FIX 0
CH-ST PH BCC_A2=FIX 1
S-C P=P0 T=1253,X(SN)=0.005:0.01

```

```

EXPER X(CR)=0.066:0.01
EXPER X(BCC_A2,CR)=0.0213:0.01
EXPER X(BCC_A2,SN)=0.0055:0.01
EXPER X(LAVES_C15,CR)=0.6666667:0.01
EXPER X(LAVES_C15,ZR)=0.3333333:0.01
$
CRE-NEW 3,1
CH-ST PH LAVES_C15=FIX 0
CH-ST PH BCC_A2=FIX 1
S-C P=P0 T=1253,X(SN)=0.02:0.01
EXPER X(CR)=0.054:0.01
EXPER X(BCC_A2,CR)=0.0198:0.01
EXPER X(BCC_A2,SN)=0.0215:0.01
EXPER X(LAVES_C15,CR)=0.6666667:0.01
EXPER X(LAVES_C15,ZR)=0.3333333:0.01
$
CRE-NEW 4,1
CH-ST PH LAVES_C15=FIX 0
CH-ST PH BCC_A2=FIX 1
S-C P=P0 T=1253,X(SN)=0.045:0.01
EXPER X(CR)=0.035:0.01
EXPER X(BCC_A2,CR)=0.0191:0.01
EXPER X(BCC_A2,SN)=0.0478:0.01
EXPER X(LAVES_C15,CR)=0.6666667:0.01
EXPER X(LAVES_C15,ZR)=0.3333333:0.01
$
CRE-NEW 5,1
CH-ST PH SNZR4_A15=FIX 0
CH-ST PH BCC_A2=FIX 1
S-C P=P0 T=1253,X(CR)=0.012:0.01
EXPER X(SN)=0.074:0.01
EXPER X(BCC_A2,CR)=0.0133:0.01
EXPER X(BCC_A2,SN)=0.0619:0.01
EXPER X(SNZR4_A15,SN)=0.2:0.01
EXPER X(SNZR4_A15,ZR)=0.8:0.01
$
CRE-NEW 6,1
CH-ST PH SNZR4_A15=FIX 0
CH-ST PH BCC_A2=FIX 1
S-C P=P0 T=1253,X(CR)=0.005:0.01
EXPER X(SN)=0.084:0.01
EXPER X(BCC_A2,CR)=0.00585:0.01
EXPER X(BCC_A2,SN)=0.05784:0.01
EXPER X(SNZR4_A15,SN)=0.2:0.01
EXPER X(SNZR4_A15,ZR)=0.8:0.01
$
CRE-NEW 7,1
CH-ST PH LAVES_C15=FIX 0
CH-ST PH BCC_A2=FIX 1
CH-ST PH SNZR4_A15=FIX 0
S-C P=P0 T=1233
EXPER X(BCC_A2,CR)=0.0157:0.01

```

EXPER X(BCC_A2,SN)=0.0593:0.01
 EXPER X(SNZR4_A15,SN)=0.2:0.01
 EXPER X(SNZR4_A15,ZR)=0.8:0.01
 EXPER X(LAVES_C15,CR)=0.666667:0.01
 EXPER X(LAVES_C15,ZR)=0.333333:0.01
 \$
 CRE-NEW 8,1
 CII-ST PH LAVES_C15=FIX 0
 CII-ST PH BCC_A2=FIX 1
 S-C P=P0 T=1233,X(SN)=0.005:0.01
 EXPER X(CR)=0.066:0.01
 EXPER X(BCC_A2,CR)=0.0191:0.01
 EXPER X(BCC_A2,SN)=0.0057:0.01
 EXPER X(LAVES_C15,CR)=0.6667:0.01
 EXPER X(LAVES_C15,ZR)=0.3333:0.01
 \$
 CRE-NEW 9,1
 CH-ST PII LAVES_C15=FIX 0
 CH-ST PH BCC_A2=FIX 1
 S-C P=P0 T=1233,X(SN)=0.02:0.01
 EXPER X(CR)=0.054:0.01
 EXPER X(BCC_A2,CR)=0.01626:0.01
 EXPER X(BCC_A2,SN)=0.0205:0.01
 EXPER X(LAVES_C15,CR)=0.6667:0.01
 EXPER X(LAVES_C15,ZR)=0.3333:0.01
 \$
 CRE-NEW 10,1
 CH-ST PH LAVES_C15=FIX 0
 CH-ST PH BCC_A2=FIX 1
 S-C P=P0 T=1233,X(SN)=0.045:0.01
 EXPER X(CR)=0.035:0.01
 EXPER X(BCC_A2,CR)=0.0174:0.01
 EXPER X(BCC_A2,SN)=0.0455:0.01
 EXPER X(LAVES_C15,CR)=0.6667:0.01
 EXPER X(LAVES_C15,ZR)=0.3333:0.01
 \$
 CRE-NEW 11,1
 CH-ST PH SNZR4_A15=FIX 0
 CH-ST PII BCC_A2=FIX 1
 S-C P=P0 T=1233,X(CR)=0.012:0.01
 EXPER X(SN)=0.074:0.01
 EXPER X(BCC_A2,CR)=0.0152:0.01
 EXPER X(BCC_A2,SN)=0.0556:0.01
 EXPER X(SNZR4_A15,SN)=0.2:0.01
 EXPER X(SNZR4_A15,ZR)=0.8:0.01
 \$
 CRE-NEW 12,1
 CH-ST PH SNZR4_A15=FIX 0
 CH-ST PH BCC_A2=FIX 1
 S-C P=P0 T=1233,X(CR)=0.005:0.01
 EXPER X(SN)=0.084:0.01
 EXPER X(BCC_A2,CR)=0.00692:0.01

EXPER X(BCC_A2,SN)=0.0547:0.01
 EXPER X(SNZR4_A15,SN)=0.2:0.01
 EXPER X(SNZR4_A15,ZR)=0.8:0.01
 \$
 CRE-NEW 13,1
 CII-ST PII LAVES_C15=FIX 0
 CH-ST PH BCC_A2=FIX 1
 CH-ST PH HCP_A3=FIX 0
 S-C P=P0 T=1173
 EXPER X(BCC_A2,CR)=0.0144:0.01
 EXPER X(BCC_A2,SN)=0.02143:0.01
 EXPER X(HCP_A3,CR)=0.00137:0.01
 EXPER X(HCP_A3,SN)=0.03143:0.01
 EXPER X(LAVES_C15,CR)=0.666337:0.01
 EXPER X(LAVES_C15,ZR)=0.333333:0.01
 \$
 CRE-NEW 14,1
 CH-ST PH LAVES_C15=FIX 0
 CH-ST PH SNZR4_A15=FIX 1
 CH-ST PII HCP_A3=FIX 0
 S-C P=P0 T=1173
 EXPER X(SNZR4_A15,ZR)=0.8:0.01
 EXPER X(SNZR4_A15,SN)=0.2:0.01
 EXPER X(HCP_A3,CR)=0.00136:0.01
 EXPER X(HCP_A3,SN)=0.0641:0.01
 EXPER X(LAVES_C15,CR)=0.6667:0.01
 EXPER X(LAVES_C15,ZR)=0.3333:0.01
 \$
 CRE-NEW 15,1
 CH-ST PH LAVES_C15=FIX 0
 CH-ST PII BCC_A2=FIX 1
 S-C P=P0 T=1173,X(SN)=0.005:0.01
 EXPER X(CR)=0.066:0.01
 EXPER X(BCC_A2,CR)=0.01606:0.01
 EXPER X(BCC_A2,SN)=0.00583:0.01
 EXPER X(SNZR4_A15,SN)=0.2:0.01
 EXPER X(SNZR4_A15,ZR)=0.8:0.01
 \$
 CRE-NEW 16,1
 CH-ST PH LAVES_C15=FIX 0
 CH-ST PH HCP_A3=FIX 1
 S-C P=P0 T=1173,X(SN)=0.045:0.01
 EXPER X(CR)=0.035:0.01
 EXPER X(HCP_A3,CR)=0.00131:0.01
 EXPER X(HCP_A3,SN)=0.0481:0.01
 EXPER X(SNZR4_A15,SN)=0.2:0.01
 EXPER X(SNZR4_A15,ZR)=0.8:0.01
 \$
 CRE-NEW 17,1
 CH-ST PH LAVES_C15=FIX 0
 CH-ST PH SNZR4_A15=FIX 0
 CII-ST PII HCP_A3=FIX 1

S-C P=P0 T=1133
 EXPER X(SNZR4_A15,ZR)=0.8:0.01
 EXPER X(SNZR4_A15,SN)=0.2:0.01
 EXPER X(HCP_A3,CR)=0.00118:0.01
 EXPER X(HCP_A3,SN)=0.0671:0.01
 EXPER X(LAVES_C15,CR)=0.6667:0.01
 EXPER X(LAVES_C15,ZR)=0.3333:0.01
 \$
 CRE-NEW 18,1
 CH-ST PH LAVES_C15=FIX 0
 CH-ST PH HCP_A3=FIX 1
 S-C P=P0 T=1133,X(SN)=0.005:0.01
 EXPER X(CR)=0.066:0.01
 EXPER X(HCP_A3,CR)=0.00103:0.01
 EXPER X(HCP_A3,SN)=0.00634:0.01
 EXPER X(LAVES_C15,CR)=0.6667:0.01
 EXPER X(LAVES_C15,ZR)=0.3333:0.01
 \$
 CRE-NEW 19,1
 CH-ST PH LAVES_C15=FIX 0
 CH-ST PH HCP_A3=FIX 1
 S-C P=P0 T=1133,X(SN)=0.02:0.01
 EXPER X(CR)=0.054:0.01
 EXPER X(HCP_A3,CR)=0.00126:0.01
 EXPER X(HCP_A3,SN)=0.0197:0.01
 EXPER X(LAVES_C15,CR)=0.6667:0.01
 EXPER X(LAVES_C15,ZR)=0.3333:0.01
 \$
 CRE-NEW 20,1
 CH-ST PH LAVES_C15=FIX 0
 CH-ST PH HCP_A3=FIX 1
 S-C P=P0 T=1133,X(SN)=0.045:0.01
 EXPER X(CR)=0.035:0.01
 EXPER X(HCP_A3,CR)=0.00125:0.01
 EXPER X(HCP_A3,SN)=0.04764:0.01
 EXPER X(LAVES_C15,CR)=0.6667:0.01
 EXPER X(LAVES_C15,ZR)=0.3333:0.01
 \$

VI- CONCLUSIONES

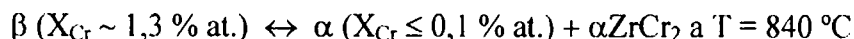
VI-a- Relacionadas con el sistema binario Zr-Cr

Las temperaturas de las transformaciones que ocurren en nueve aleaciones con diferentes concentraciones de cromo, entre 0,3 % at. y 15 % at., (cinco conteniendo 0,41 % y cuatro conteniendo 0,79 % at. de oxígeno) se establecieron a partir de las curvas de resistividad relativa vs. temperatura logradas durante barridos térmicos apropiados.

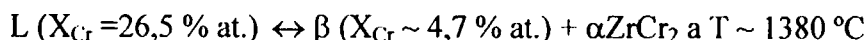
Las fases que intervienen en los equilibrios a 840, 860, 900 y 960 °C en las nueve aleaciones binarias fueron caracterizadas y las respectivas composiciones determinadas.

Varias técnicas de identificación y medición fueron utilizadas para conseguir establecer, conjuntamente con los resultados mencionados anteriormente, las condiciones de las transformaciones $L \leftrightarrow \beta + \alpha\text{ZrCr}_2$ y $\beta \leftrightarrow \alpha + \alpha\text{ZrCr}_2$. Éstas son:

Para la transformación eutectoide del lado del diagrama en donde el circonio es mayoritario:



Para la transformación eutéctica del lado del diagrama en donde el circonio es mayoritario:



VI-b- Relacionadas con el sistema ternario Zr-Cr-O

Se dibuja la isopleta a 0,79 % at. de O del sistema del sistema Zr-Cr-O.

Las secciones isotérmicas parciales, hasta 2 % at. de oxígeno y 5 % at. de cromo, de los equilibrios del sistema ternario Zr-Cr-O a 840, 860, 900 y 960 °C se establecen dibujando los límites de las fases intervinientes.

A través de los balances de masas de los componentes de las aleaciones elaboradas y de las caracterizaciones de las fases en cada una de ellas, junto a algunas hipótesis plausibles, se calcularon las composiciones de las fases conjugadas en los equilibrios bi y trifásicos del sistema Zr-Cr-O.

VI-c- Relacionadas con el sistema ternario Zr-Cr-Sn

En los equilibrios del sistema ternario Zr-Cr-Sn intervienen fases similares a las existentes en los sistemas binarios límites que lo componen. Éstas son: líquido (l), soluciones sólidas ricas en circonio cúbica centrada en el cuerpo (β) y hexagonal compacta (α), solución sólida rica en cromo cúbica centrada en el cuerpo (prácticamente sin solutos en solución), solución sólida terminal rica en estaño tetragonal centrada en el cuerpo (prácticamente sin solutos en solución) y los compuestos intermetálicos $ZrCr_2$ (con sus diferentes cristalografías, $\gamma ZrCr_2$ hexagonal tipo C14, $\beta ZrCr_2$ cúbica tipo C36 y $\alpha ZrCr_2$ cúbica tipo C15), Zr_4Sn cúbico tipo Cr_3Si , Zr_5Sn_3 y Zr_5Sn_4 hexagonal tipo Mn_5Si_3 y $ZrSn_2$ ortorrómbico centrado en las caras tipo $TiSi_2$. No se detectó formación de compuestos intermetálicos ternarios y prácticamente la solubilidad de estaño en los compuestos binarios de cromo y circonio es nula igualmente a la solubilidad de cromo en los compuestos binarios de circonio y estaño.

Basados en los diagramas de fases de los sistemas binarios límites y de resultados experimentales obtenidos en el sistema ternario se propone una hipotética superficie *liquidus* del sistema Zr-Cr-Sn en donde se marcan los valles monovariantes y los puntos invariantes del sistema cuando existe la fase líquida.

Se detallan las trayectorias de solidificación posibles de las ocho aleaciones ternarias fabricadas.

Se presentan las fases conjugadas en los equilibrios bifásicos y trifásicos de las aleaciones estudiadas.

En la zona rica en circonio, hasta 66,7 % at. de cromo y 20 % at. de estaño, se presentan las secciones isotérmicas a 860, 900, 960 y 980 °C en donde se marcan los bordes de fases y las composiciones de las fases conjugadas en equilibrio.

VI-d- Relacionados con el cálculo computacional del sistema Zr-Cr-Sn

Para contemplar las modificaciones propuestas en una tesis anterior desarrollada en el Grupo de Trabajo Transformaciones de Fases de la Unidad de Actividad Materiales relacionada con los equilibrios de fases en el sistema binario Zr-Sn y basadas en resultados experimentales cuidadosos, consideradas certeras en este estudio por permitir acomodar mejor los resultados experimentales del sistema Zr-Cr-Sn de este estudio, se modificaron ligeramente los parámetros del modelo de solución de las fases α y β del sistema binario Zr-Sn.

Utilizando parámetros de modelos aceptados en la literatura científica para la modelización de las fases de los sistemas binarios Zr-Cr, Cr-Sn y Sn-Zr (con las modificaciones comentadas anteriormente) se presentan los resultados extrapolados en la denominada ‘forma ideal’ al sistema ternario Zr-Cr-Sn en la zona de composiciones de interés en el presente estudio.

En pos de una mejor representación que la denominada ‘forma ideal’ de los equilibrios de fases del sistema Zr-Cr-Sn, se agrega un término extra en la energía libre de Gibbs de exceso función de la concentración de los tres componentes, para las fases α y β , que mejoran levemente los resultados de los equilibrios pero sin conseguir resultados óptimos aceptables. Mejores resultados se suponen se obtendrían si los modelos de mezclas de las fases en los sistemas binarios Zr-Sn y Zr-Cr tuvieran en cuenta los resultados experimentales aceptados como válidos en el desarrollo de la presente tesis.

VII – REFERENCIAS

[52Hay] Hayes E.T., Roberson A.H., Davies M.H., Trans. AIME 194 (1952) 304. Cita [4] en R. Domagala R., D. McPherson D., M. Hansen M., J. of Metals, Transactions AIME, February (1953) 279-283

[52McQ] McQuillan M.K., Commonwealth of Australia, Dept. of Supply, Aeronautical Research Laboratories Report SM-165 (January 1951), Cita [5] en Domagala R., McPherson D., Hansen M., J. of Metals, Transactions AIME, February (1953) 279-283

[53Mcp] Mc Pherson D.J., Hansen M., ‘The Zirconium-Tin system’, Trans. ASM, 45 (1953) 915-931

[53Dom] Domagala R.F., McPherson D.J., Hansen M., ‘Zirconium-Chromium System’, Trans. AIME, 197 (1953) 279

[64Rhe] Rhee S.K., Hoch M., ‘The Chromium – Zirconium - Oxygen System at 1200, 1500 and 1700 °C’, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 230 (1964) 1687

[69Rum] Rumball W.M., Elder F.G., ‘Phase Equilibria in Zirconium-Rich Zirconium-Chromium-Oxygen Alloys’, J. of Less-Common Metals, 19 (1969) 345

[69Pre] Predel B., Sandig H., ‘Investigation of the Thermodynamics of Binary Alloys with Extremely Strong Tendency to Demixing ‘ (en alemán), Z. Metllk., 60, 3 (1969) 208-214

[73Iva] Ivanov O.S., Adamova A.S., Tarataeva E.M., Tregubov E.A., “Structure of Alloys of Zirconium”; Edition Scientific (en Ruso) (1973) 71-72

[73Pet] Petkov V.V., Prima S.B., Tretyachenko L.A., Kocherzhinskii Yu.A., Metallofiz., 46 (1973) 80

[75Kau] Kaufman L., Nesor H., “Treatise on solid state chemistry”, Vol. 5, Hannay N.B. Ed., Plenum Press, New York (1975) 179 233

[76Alc] Alcock C. B., Jacob K. T. y Zador S., Zirconium: Physico-Chemical Properties of Its Compounds and Alloys “*Thermochemical properties*”, Kubaschewsky O., Ed., Atomic Energy Review, Special Issue, 6 (1976) 8

[76Key] Keys L.H., Johanson G., Malin A.S., Journal of Nuclear Materials, 59 (1976) 139-148

[83Kir] Kirk – Othmer, “Encyclopedia of Chemical Technology” – Third Edition, *Zirconium and Zirconium Compounds*, Wiley J.& sons, New York, 24 (1983) 863;
Tin and Tin Alloys, Wiley J.& sons, New York, 23 (1983) 18;
Chromium and Chromium Alloys, Wiley J.& sons, New York, 3 (1983) 935

[83Ari] Arias D., Roberti L., ‘The solubility of Tin in α and β Zirconium Below 1000 °C’, J. Nuclear Mater. 118 (1983) 143

[83Abr] Abriata J.P., Bolcich J.C., Arias D., ‘The Sn-Zr (Tin-Zirconium) System’, Bull. of Alloys Phase Diagrams, 4,2 (1983) 147

[84Ber] Bergeron C., ‘Introduction on Phase Equilibria in Ceramics’, Chapter 6, Ed. American Ceramic Society Inc., Ohio (1984)

[83Sun] Sundman B., Jansson B., Andersson J.O., ‘The Thermo-Calc databank system’, Calphad J., 9 (1985) 150-193

[86Ari] Arias D., Abriata J.P., ‘The Cr-Zr (Chromium-Zirconium) System’, Bull. of Alloy Phase Diagrams, 7 (1986) 23

[86Abr] Abriata J.P., Garcés J., Versaci R., ‘The O-Zr (Oxygen-Zirconium) System’, Bull. of Alloy Phase Diagrams, 7, (1986), 116

[88Ven] Venkatraman M., Neuman J.P., Bull. Alloy Phase Diagrams, 9, 2 (1988) 159-162

[90Ari] Arias D., Abriata J.P., ‘Cr-Zr (Chromium-Zirconium)’, Binary Alloy Phase Diagrams, 2, Ed. ASM International, Metals Park, Ohio, (1990), 1359

[91Zhu] Zhu Y.T., Devletian J.H., 'Precise Determination of Isomorphous and Eutectoid Transformation Temperatures in Binary and Ternary Zr Alloys', J. of Materials Science, 26 (1991) 6218-6222

[91Din] Dinsdale A.D., Calphad J., 15 (1991) 559

[92Rob] Roberti L.A., "Sistema Circonio-Estaño, Diagrama de Fases y Transformaciones Asociadas", 1992, Tesis doctoral de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de Buenos Aires

[93Zen1] Zeng K., Härmäläinen M., Luoma R., 'A thermodynamic Assessment of the Cr-Zr System', Z. Metallkd. 84 (1993) 23-28

[93Zen2] Zeng K., Härmäläinen M., Ansara I., "Thermochemical database for light metal alloys", Vol. 2, I. Ansara, A. Dinsdale, M. Rand (Eds.) EUR 18499 EN, Luxembourg, (1993) 161

[93Oka] Okamoto H., 'Cr-Zr (Chromium-Zirconium)', J. of Phase Equilibria 14 (1993) 768

[93Sun] Sundman B., 'Thermo-Calc / Users' Guide', Dept. of Material Science and Engineering, Royal Institute of Technology, November 1993, Estocolmo, Suecia

[94Zhu] Zhu Y.T., Devletian J.H., Manthiram A., 'Application of Differential Thermal Analysis to Solid-Solid Transitions in Phase Diagram Determination', J. Phase Equilibria, 15, 1 (1994) 37

[96Ven] Venkatraman M.; Neumann J.P. In Binary alloy phase diagrams; 3th. ed.; AMS International, Metals Park, Ohio, (1996) 1335 1337-1338

[96Mas] Massalski T.B., Okamoto H., Subramanian P.R., Kacprzak L., "Binary alloy phase diagrams", second edition, ASM International, Metals Park, Ohio, (1996)

[96Mas] Massalski T.B., Okamoto H., Subramanian P.R., Kacprzak L., “Binary alloy phase diagrams”, second edition, ASM International, Metals Park, Ohio, – Sistema Cr-Sn – (1996) 1335 - 1337

[96Can] Canay M.G., ‘Zr-1%Sn-1%Nb (0,1%Fe), Zirlo, Transformaciones y Diagramas de Fases’, Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales UNSAM (1996)

[98Kra] Kraus W., Nolze G., Müller U., “PowderCell Program”, Federal Institute for Materials Research and Testing Laboratory – BAM-V-13 X-Ray Diffraction and Microanalysis, (1998), Berlin

[99Dup] Dupin N., Ansara I., Servant C., Toffolon C., Lemaignan C., Bracket J.C., ‘A thermodynamic database for zirconium alloys’, Journal of Nuclear Materials, 275 (1999) 287-295

[99Lut] L. Lutterotti, S. Matthies, H. R. Wenk, ‘MAUD (Material Analysis Using Diffraction): a user friendly Java program for Rietveld Texture Analysis and more’, Proceedings of the Twelfth International Conference on Textures of Materials (ICOTOM-12), 1 (1999) 1599.

[00Oka] Okamoto H., ‘Cr-Zr’, Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys ASM International, Metals Park, Ohio, (2000) 285

[01Per] Pérez R.J., Sundman B., ‘Thermodynamic assessment of the Cr-Sn binary system’, Calphad J., 25 (2001) 59-66

[02Kan] Kanazawa S., Kaneno Y., Inoue H., Kim W.Y., Takasugi T., Microstructures and Defect Structures in ZrCr_2 Laves Phase Based Intermetallic Compounds, Intermetallics, 10 (2002) 783

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado en la Unidad de Actividad Materiales, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica. Quiero agradecer a sus autoridades y a todo el personal que colaboró en la realización del mismo.

Mi particular agradecimiento a:

Mis compañeros de Grupo Transformaciones de Fases Marta Granovsky, Virgilio Goldbeck, Andrés Kutrán, Ariel Danón y Sergio Aricó por sus constantes consejos y apoyo.

A nuestro jefe de Grupo y director de tesis Luis Gribaudo por su completa dedicación, constante estímulo y gran paciencia.

A Delia Arias por sus sabios consejos.

A Ramón Castillo Guerra y Ricardo Montero por su colaboración en la preparación metalográfica de las aleaciones.

A Adriana Domínguez por la operación del microscopio electrónico de barrido.

A Claudio Di Grillo por la obtención de los difractogramas de rayos X.

A Julio Papalia por los trabajos de vidrioplastía en los tubos de cuarzo.

A Daniel Goicochea por su colaboración en la realización de los tratamientos térmicos.

A Oscar Carpineta por los trabajos de laminación en las probetas de resistividad.

Mi especial agradecimiento a Luis Gribaudo, Sergio Aricó y Ariel Danón por su infinito apoyo, su dedicación, su guía y su amistad.

ÍNDICE

RESUMEN	1
ABSTRACT.....	2
I- INTRODUCCION	4
I-a- Generalidades	4
I-b- Objetivos	5
I-c- Antecedentes	5
I-c-1- El circonio	5
I-c-2- El cromo	6
I-c-3- El estaño	6
I-c-4- Sistemas binarios.....	7
I-c-5- Sistemas ternarios.....	17
I-c-5-1- Sistema Zr-Cr-O.....	17
I-c-5-2- Sistema Zr-Cr-Sn	21
II- TECNICAS EXPERIMENTALES.....	26
II-a- Obtención y acondicionamiento de las aleaciones estudiadas	26
II-a-1- Materias primas y elaboración	26
II-a-2- Tratamientos térmicos.....	28
II-a-2-1- Aleaciones binarias Zr-Cr.....	29
II-a-2-2- Aleaciones ternarias Zr-Cr-Sn	29
II-a-3- Pulidos y ataques.....	29
II-b- Equipos y metodologías para caracterización y mediciones	30
II-b-1- Microscopía óptica.....	30
II-b-2- Microscopía electrónica de barrido	30
II-b-3- Análisis de la difracción de rayos X	31
II-b-4- Microsonda electrónica.....	31
II-b-5- Análisis químicos.....	32
II-b-6- Medición de la resistividad eléctrica	32
II-b-7- Análisis térmico diferencial	34
II-b-8- Análisis de microdurezas	35
III- RESULTADOS EXPERIMENTALES SISTEMA ZR-CR.....	36
III-a- Microestructuras e identificaciones	36
III-a-1- De muestras de fundición	36
III-a-2- De muestras tratadas térmicamente a las diferentes temperaturas	39

III-b- Temperaturas de transformaciones.....	41
III-b-1- A partir de mediciones de resistividad eléctrica.....	41
III-b-2- A partir de mediciones por análisis térmico diferencial	42
III-c- Caracterización por difracción de rayos X y determinación de parámetros de la red cristalográfica.....	46
III-d- Mediciones de composición de fases	48
III-d-1- En especímenes de aleaciones fundidas sin tratamiento térmico	48
III-d-2- En especímenes de aleaciones con tratamientos térmicos para lograr los equilibrios estables	49
III-e- Influencia del oxígeno-Equilibrios en el sistema Zr-Cr-O	51
IV-f- Reacciones invariantes en el sistema Zr-Cr	58
III-f-1- Transformación eutectoide.....	58
III-f-2- Transformación eutéctica.	59
III-g- Discusión de resultados	60
III-h- Conclusiones	63
III-h-1- Zona del diagrama en donde se manifiesta la transformación eutectoide $\beta \leftrightarrow \alpha + \text{ZrCr}_2$	64
III-h-2- Zona ampliada del diagrama en donde se manifiesta la transformación eutéctica $L \leftrightarrow \beta + \text{ZrCr}_2$	65
IV- RESULTADOS EXPERIMENTALES SISTEMA ZR-CR-SN.....	66
IV-a- Microestructuras	67
IV-a-1- De muestras de fundición	67
IV-a-2- De muestras tratadas térmicamente a las diferentes temperaturas	70
IV-b- Superficie ‘liquidus’	73
IV-c- Caracterización por difracción de rayos X	76
IV-d- Fases solidificadas.....	79
IV-e- Trayectorias de solidificación de las aleaciones.....	79
IV-f- Mediciones de composiciones de fases en equilibrio	81
IV-g- Composiciones de fases conjugadas a diferentes temperaturas	86
IV-h- Secciones isotérmicas.....	88
IV-i- Proyección de los valles monovariantes	91
IV-j- Discusión de los resultados	92
IV-j-1- Comparación entre las secciones isotérmicas a 850 °C en [73Iva] y a 860 °C de este trabajo.	92

IV-j-2- Comparación entre las secciones isotérmicas a 960 °C en [73lva] y a 960 °C de este trabajo.	94
IV-j-3- Comparación entre las secciones isotérmicas a 1000 °C en [73lva] y a 980 °C de este trabajo.	95
IV-j-4- Proyección de los valles monovariantes de equilibrios entre fases sólidas similar a la propuesta en [73lva]	96
IV-k- Conclusiones	97
V- MODELIZACIÓN TERMODINÁMICA	98
V-a- Generalidades	98
V-b- Parámetros de los modelos representativos	102
V-b-1- De los componentes puros.....	102
V-b-2- De las fases compuestas por dos elementos en los sistemas Zr-Cr, Zr-Sn y Cr-Sn	103
V-b-3- De las fases compuestas por tres elementos en el sistema Zr-Cr-Sn.....	103
V-c- Resultados y discusión.....	103
V-c-1- Sistema Zr-Sn	104
V-c-2- Sistema Zr-Cr-Sn	106
V-d- Discusión de los resultados	112
V-e- Conclusiones.....	114
V-f- Apéndice 1	115
- Líquido	115
- BCC_A2	117
- BCT_A5	118
- FCC_A1	119
- HCP_A3	119
V-g- Apéndice 2.....	120
- Sistema Zr-Cr	120
- Sistema Zr-Sn.....	121
- Sistema Cr-Sn.....	122
V-h - Apéndice 3	122
VI- CONCLUSIONES.....	127
VI-a- Relacionadas con el sistema binario Zr-Cr.....	127
VI-b- Relacionadas con el sistema ternario Zr-Cr-O	127
VI-c- Relacionadas con el sistema ternario Zr-Cr-Sn.....	128
VI-d- Relacionados con el cálculo computacional del sistema Zr-Cr-Sn.....	129
	137

VII – REFERENCIAS..... 130
AGRADECIMIENTOS..... 134

TRABAJOS DIFUNDIDOS EN LIBROS Y REVISTAS CIENTÍFICAS O PRESENTADOS EN CONGRESOS Y REUNIONES DE TEMAS TRATADOS EN LA PRESENTE TESIS DOCTORAL

Presentaciones en Congresos y Reuniones Científicas

Alcaraz A., Alonso P., Aricó S., González R., Gribaudo L.

Predicción de formación de compuestos intermetálicos – 85ª Reunión Anual de la Asociación Física Argentina – Buenos Aires – Septiembre 2000

González R., Gribaudo L.

Experimental Determinations in the Zirconium-rich Zone of the Zr-Cr System - XXX CALPHAD Meeting – York – Inglaterra – Mayo 2001

González R., Gribaudo L.

Microestructuras y Temperaturas de Transformación en Aleaciones Base Circonio con Cromo Conteniendo Diferentes Tenores de Oxígeno - Jornadas SAM-CONAMET-AAS 2001 – Posadas – Misiones – Septiembre 2001

González R., Gribaudo L.

Zona Rica en Circonio de los Diagramas de Equilibrio del Sistema Ternario Zr-Cr-O a Diferentes Temperaturas - Jornadas SAM – Congreso CONAMET – Simposio Materia 2003 – San Carlos de Bariloche – – Noviembre 2003

González R., Gribaudo L.

Transformaciones Invariantes en la Zona Rica en Circonio del Sistema Zr-Cr – 9ª Reunión CADF – CITEFA – Buenos Aires – Octubre 2004

González R., Gribaudo L.

Acerca de la transformación eutéctica $\text{Liq} \leftrightarrow \beta\text{Zr} + \alpha\text{ZrCr}_2$ en el sistema Circonio-Cromo (Zr-Cr)

Congreso CONAMET/SAM 2004 – La Serena – Chile – Noviembre 2004

González R., Gribaudo L.

Resultados preliminares de los equilibrios de fases en la esquina del circonio del sistema Zr-Cr-Sn

Congreso Binacional SAM-CONAMET – Jornadas MEMAT 2005 – Mar del Plata – Argentina – Octubre 2005 - ISBN 987-22443-0-8

Trabajos aprobados para presentaciones próximas en Congresos y Reuniones Científicas

González R.O., Gribaudo L.M.

Secciones isotérmicas parciales del sistema Zr-Cr-Sn - Congreso CONAMET/SAM 2006 – Santiago – Chile – A realizarse en Noviembre 2006

Publicaciones en revistas científicas

González R., Gribaudo L.

Analysis of controversial zones of the Zr-Cr equilibrium diagram – Journal of Nuclear Materials, V 342/1-3 (2005) 14-19

Capítulos de libros aprobados para publicación

Aricó S.F., González R.O., Gribaudo L.M.

Equilibrium phases in zirconium alloys concerning to nuclear industry - Isothermal sections of the Zr-Cr-Sn and Zr-Cr-Ti systems - Arbitrado y aceptado el 29 de Junio de 2006 como Capítulo 2 del libro ‘New Research on Nuclear Materials’ de próxima aparición editado por Jiel E. Keister, a publicar por Nova Science Publishers, Inc., 400 Oser Avenue, Suite 1600, Hauppauge, NY 11788. Anuncio de aparición en: https://www.novapublishers.com/catalog/product_info.php?products_id=4845

Octubre de 2006