

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

Estudio del sistema circonio-titanio-estaño (Zr-Ti-Sn)^(*)

por Magister Sergio Fabián Aricó

Director

Dr. Luis M. Gribaudo

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

República Argentina

2000

AGRADECIMIENTOS

Deseo reiterar mi agradecimiento a:

- **Dr. Ovejero Garcia e Ing. César Belinco**, Jefe de la Unidad de Actividad Materiales y Gerente del Centro Atómico Constituyentes de la Comisión Nacional de Energía Atómica en cuyas instalaciones se realizó el presente trabajo.
- **Dr. Luis Gribaudo** por aceptarme nuevamente bajo su dirección.
- **Sr. Andrés Kutran** quien colaboró de manera importante en la fabricación de las aleaciones, **Sr. Julio Papalia** por todos los encapsulados de los tubos, **Sres. Ramón Castillo Guerra y Ricardo Montero** por su colaboración en las observaciones metalográficas, **Sr. Néstor Marccone, Srtas. Silvia Adriana Dominguez y Sara Novas** por la operación del equipo de microscopía electrónica de barrido, **Dra. Patricia Bozzano** por la puesta a punto y calibración del EDAX, **Lic. Daniel Hermida y Sr. Claudio Di Grillo** por la obtención de los difractogramas de Rayos X, **Dra. María Ortiz** por su intensa colaboración en el análisis de los difractogramas de Rayos X, **Ing. Rubén González y Dr. Ariel Danon** por transmitirme secretos para una eficaz operación y calibración de la microsonda y **Sr. Daniel Goicoechea** quien colaboró en el cortado de probetas.
- Además mi reconocimiento a **Lic. Alicia Alcaraz, Lic. Virgilio Goldbeck, Mag. Nicolás Nieva y Dr. Edgardo Cabanillas** por su constante colaboración haciendome sentir un integrante más del grupo.
- Quisiera agradecer especialmente a:
 - la **Dra. Delia Arias** y la **Dra. Marta Granovsky** quienes colaboraron en la discusión de los resultados experimentales de este trabajo.
 - el **Dr. Luis Gribaudo**, por su completa dedicación y constante estímulo.
 - el **Dr. Ariel Danon** por la excelente predisposición para el trabajo y las discusiones, principalmente en aquellos interminables turnos de medición en la microsonda.
 - la **Dra. Alicia Sarce** por su constante apoyo desde la dirección de la Maestría del Instituto de Tecnología “Jorge A. Sábato”
 - el **Dr. Silvano Sferco** por introducirme en el mundo de los cálculos de primeros principios, estimular constantemente mi tarea y facilitarme el programa de cálculo utilizado.
 - los **Mags. Marcelo Canay y Paula Alonso** por permitirme caminar a su lado en la eterna lucha para dejar de ser un simple becario.
 - los miembros del jurado **Dra. Ruth Tendler, Dra. Mariana Weissmann, Dr. José Galvele y Dr. Gustavo Vigna** por haberme hecho el honor de participar en la defensa e interesarse en esta tesis.

- la **Dra. Silvia Balart** por su desinteresado aporte en la lectura y corrección del borrador del manuscrito.
- Finalmente, mi reconocimiento a todos mis compañeros, especialmente a mis queridos amigos: Viviana, Paula, Marcelo y Ricardo.

A mis queridos viejos Salvador y Elvira.

A mi mejor hermano Héctor.

A mis tres amores: Mónica, María Belén y Mariana.

Índice Temático

RESUMEN	1
ABSTRACT	2
INTRODUCCION	3
1 EL SISTEMA ZR-TI-SN	5
1.1 ELEMENTOS CONSTITUTIVOS	5
1.1.1 EL CIRCONIO.....	5
1.1.2 EL TITANIO	5
1.1.3 EL ESTAÑO.....	6
1.2 SISTEMAS BINARIOS	7
1.2.1 SISTEMA Zr-Sn	7
1.2.2 SISTEMA Zr-Ti.....	15
1.2.3 SISTEMA Ti-Sn.....	16
1.3 SISTEMA TERNARIO ZR-TI-SN	20
1.3.1 Trabajo de Nowotny H. y col.....	20
1.3.2 Trabajo de Glazova V. V. y col.....	22
1.3.3 Trabajo de González Camus M. C.....	24
2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	27
2.1 INTRODUCCIÓN.....	27
2.2 MATERIAL UTILIZADO.....	27
2.3 FABRICACIÓN DE LAS ALEACIONES.....	28
2.3.1 PREPARACIÓN DEL MATERIAL A FUNDIR.....	29
2.3.2 FUNDICIÓN	30
2.4 TRATAMIENTOS ISOTÉRMICOS	32
2.5 PULIDO	33
2.5.1 PULIDO MECÁNICO.....	33
2.5.2 PULIDO ATAQUE	33
2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	34
2.6.1 OBSERVACIÓN POR MICROSCOPIA ÓPTICA	34
2.6.2 OBSERVACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	34
2.6.3 DETERMINACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	34
2.6.3.1 IDENTIFICACIÓN DE LAS FASES.....	35
2.6.4 ANÁLISIS CON MICROSONDA ELECTRÓNICA.....	35
2.6.4.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS Y MATERIALES USADOS COMO PATRONES	36
2.6.5 ANÁLISIS CON EDS.....	36
3 RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	38
3.1 ANÁLISIS METALOGRAFICO	38
3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	45
3.3 MICROANÁLISIS CUANTITATIVO	49
3.3.1 POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA	49
3.3.2 POR DISPERSIÓN EN LONGITUD DE ONDA.....	51
3.4 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	55
3.4.1 LA SOLUCIÓN SÓLIDA α Zr.....	56
3.4.2 LA SOLUCIÓN SÓLIDA β (Zr, Ti)	56
3.4.3 EL COMPUESTO Zr_4Sn	57
3.4.4 EL COMPUESTO Ti_3Sn	57
3.4.5 EL COMPUESTO Ti_2Sn	59
3.4.6 EL COMPUESTO $(Zr, Ti)_3Sn_3$	59
3.4.7 EL COMPUESTO Zr_5Sn_4	60
3.4.8 EL COMPUESTO Ti_6Sn_5	60
3.4.9 EL COMPUESTO $ZrSn_2$	61
3.4.10 LA SOLUCIÓN SÓLIDA β Sn.....	61
3.4.11 CORTE ISOTÉRMICO EXPERIMENTAL A 900°C.....	61

3.4.12	CORTE ISOTÉRMICO EXPERIMENTAL A 1100°C.....	62
3.5	DIAGRAMA DE EQUILIBRIO PROPUESTO A 900°C.....	63
3.6	DIAGRAMA DE EQUILIBRIO PROPUESTO A 1100°C.....	65
4	CONCLUSIONES DEL TRABAJO EXPERIMENTAL	67
5	CÁLCULO POR PRIMEROS PRINCIPIOS	68
5.1	INTRODUCCIÓN.....	68
5.2	EL MÉTODO TB-LMTO-ASA.....	68
5.3	CRITERIOS DE CONVERGENCIA.....	69
5.4	FASES Y SISTEMAS ESTUDIADOS	71
5.4.1	EL COMPUESTO $(Zr,Ti)_5Sn_3$	71
5.4.2	EL SISTEMA BINARIO Ti-Sn	75
5.4.3	EL SISTEMA BINARIO Zr-Sn.....	76
5.5	RESULTADOS.....	76
5.5.1	EL COMPUESTO $(Zr,Ti)_5Sn_3$	76
5.5.1.1	Manteniendo c/a constante	77
5.5.1.2	Variando a y c de manera independiente	78
5.5.2	EL SISTEMA BINARIO Ti-Sn	81
5.5.3	EL SISTEMA BINARIO Zr-Sn.....	83
6	CONCLUSIONES DEL CÁLCULO	85
	APÉNDICE	86
	REFERENCIAS	88

Indice de Tablas

TABLA 1: PARÁMETROS DE RED Y COMPOSICIÓN DEL COMPUESTO Zr_5Sn_3 PRESENTADOS POR DISTINTOS AUTORES	12
TABLA 2: PARÁMETROS DE RED DE LA FASE $(Zr_xTi_{1-x})_5Sn_3$. NOWOTNY (1959).....	21
TABLA 3: COMPOSICIÓN NOMINAL DE LAS ALEACIONES	28
TABLA 4: TRATAMIENTOS ISOTÉRMICOS	32
TABLA 5: FASES IDENTIFICADAS MEDIANTE ANÁLISIS METALOGRAFICO	39
TABLA 6: PARÁMETROS DE RED DE LAS FASES PRESENTES EN LA ALEACIÓN 10 A 1100°C.....	49
TABLA 7: COMPOSICIÓN DE LAS FASES A 900°C POR EDS	50
TABLA 8: COMPOSICIÓN DE LAS FASES A 1100°C POR EDS.....	51
TABLA 9: COMPOSICIÓN DE LAS FASES EN ESPECÍMENES CON ESTRUCTURA DE FUNDICIÓN.....	52
TABLA 10: COMPOSICIÓN DE LAS FASES EN EQUILIBRIO A 900°C	53
TABLA 11: COMPOSICIÓN DE LAS FASES EN EQUILIBRIO A 1100°C	54
TABLA 12: CONFIGURACIONES ESTUDIADAS DE LA FASE $(Zr,Ti)_5Sn_3$	75
TABLA 13: RESULTADO PARA LA FASE $(Zr,Ti)_5Sn_3$ MANTENIENDO C/A CONSTANTE.....	77
TABLA 14: RESULTADOS PARA LA FASE $(Zr,Ti)_5Sn_3$ VARIANDO A Y C DE MODO INDEPENDIENTE.....	78
TABLA 15: PARÁMETROS DE RED CALCULADOS Y EXPERIMENTALES DEL SISTEMA Ti-Sn	81
TABLA 16: ENERGÍAS Y VOLÚMENES DE CELDA PARA LAS DISTINTAS FASES DEL SISTEMA Ti-Sn	82
TABLA 17: PARÁMETROS DE RED OBTENIDOS EXPERIMENTALMENTE Y POR CÁLCULOS DE PRIMEROS PRINCIPIOS.....	83
TABLA 18: ENERGÍAS Y VOLÚMENES DE CELDA PARA DISTINTAS FASES DEL SISTEMA Zr-Sn.....	84

Índice de Figuras

FIGURA 1: DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA Sn-Zr, ABRIATA Y COL. (1983)	7
FIGURA 2: DIAGRAMA PROVISIONAL DEL SISTEMA Zr-Sn, KWON Y COL. (1990)	9
FIGURA 3: DIAGRAMA DE EQUILIBRIO EXPERIMENTAL DEL SISTEMA Zr-Sn. ROBERTI (1992)	11
FIGURA 4: DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA Zr-Sn CALCULADO POR ROBERTI Y COL. [16]	13
FIGURA 5: DIAGRAMA DE FASES Sn-Zr. DUPIN Y COL. (1999)	14
FIGURA 6: DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA Ti-Zr. MURRAY (1987)	15
FIGURA 7: DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA Ti-Sn. MURRAY 1987	16
FIGURA 8: DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA Ti-Sn. KUPER Y COL. (1998)	19
FIGURA 9: ALEACIONES ESTUDIADAS POR NOWOTNY Y COL.	21
FIGURA 10: ALEACIONES ESTUDIADAS POR GLAZOVA Y COL.	22
FIGURA 11: CORTE ISOTÉRMICO A 800°C	23
FIGURA 12: CORTE ISOTÉRMICO A 1000°C	23
FIGURA 13: TEMPERATURA-COMPOSICIÓN DEL SISTEMA SEUDOBINARIO $Ti_3Sn - Zr$	24
FIGURA 14: CURVAS DE RESISTIVIDAD-TEMPERATURA ESTUDIADAS POR GONZALEZ CAMUS (1984)	25
FIGURA 15: CORTE ISOTÉRMICO PROPUESTO A 750°C	26
FIGURA 16: COMPOSICIÓN NOMINAL DE LAS ALEACIONES FUNDIDAS	29
FIGURA 17: ESTRUCTURA DE FUNDICIÓN, ALEACIÓN 1.	41
FIGURA 18: ALEACIÓN 1, 1500 HS. A 900°C	41
FIGURA 19: ESTRUCTURA DE FUNDICIÓN, ALEACIÓN 3.	43
FIGURA 20: ALEACIÓN 3, 1500 HS. A 900°C	43
FIGURA 21: ALEACIÓN 3, 750 HS. A 1100°C	43
FIGURA 22: ALEACIÓN 4, 1500 HS. A 900°C	44
FIGURA 23: ALEACIÓN 6, 1500 HS. A 900°C	44
FIGURA 24: ALEACIÓN 7, 750 HS. A 1100°C	44
FIGURA 25: ALEACIÓN 9, ESTRUCTURA DE FUNDICIÓN.	46
FIGURA 26: ALEACIÓN 9, 1500 HS. A 900°C	46
FIGURA 27: ALEACIÓN 9, 1500 HS. A 1100°C	46
FIGURA 28: ALEACIÓN 12, 750 HS. A 1100°C	47
FIGURA 29: ALEACIÓN 12, 750 HS. A 1100°C	47
FIGURA 30: ALEACIÓN 12, 750 HS. A 1100°C	47
FIGURA 31: ESPECTRO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y SIMULACIÓN POR MÉTODO DE RIETVELD.	48
FIGURA 32: EQUILIBRIOS A 900°C	62
FIGURA 33: EQUILIBRIOS A 1100°C	63
FIGURA 34: CORTE ISOTÉRMICO PROPUESTO A 900°C	64
FIGURA 35: CORTE ISOTÉRMICO PROPUESTO A 1100°C	65
FIGURA 36: ESQUEMATIZACIÓN DEL POTENCIAL PARA UNA RED CÚBICA SIMPLE EN LA APROXIMACIÓN ASA [29]	69
FIGURA 37: VOLUMEN CONSTANTE	70
FIGURA 38: MODO RESPIRACIÓN	71
FIGURA 39: ESTRUCTURA CRISTALINA DEL Zr_5Sn_3	73
FIGURA 40: IDENTIFICACIÓN DE LOS SITIOS DE LA RED EN LA ESTRUCTURA CRISTALINA DEL Zr_5Sn_3	74
FIGURA 41: PARÁMETRO DE RED a EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE TI EN EL COMPUESTO $(Zr,Ti)_5Sn_3$	79
FIGURA 42 PARÁMETRO DE RED c EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE TI EN EL COMPUESTO $(Zr,Ti)_5Sn_3$	80

RESUMEN

Se fabricaron distintas aleaciones de Zr-Ti-Sn por fundición en horno de arco, con concentraciones de aleantes seleccionadas según el objetivo del estudio: determinar los equilibrios entre las fases estables.

Se realizaron prolongados tratamientos isotérmicos a 900 y 1100°C para lograr los equilibrios estables.

Se emplearon distintas técnicas para caracterizar las fases presentes y establecer su composición: análisis metalográfico, difracción de rayos X, microanálisis cuantitativo por el método de dispersión por energía de emisiones características (EDS) y con microsonda electrónica.

Se calcularon los parámetros de red de las fases β Sn, Zr_5Sn_4 , $ZrSn_2$ y Zr_5Sn_3 en aleaciones tratadas isotérmicamente a 1100°C.

Se reconocieron distintos equilibrios de fases: mono, bi y trivariantes.

Como resultante se proponen los límites de existencia de las fases estables en el diagrama triangular de composiciones a las temperaturas de 900 y 1100°C.

Se computaron, utilizando cálculos a partir de *primeros principios*, las energías totales de diversas fases intervinientes en el sistema estudiado.

Se obtuvieron a partir de estos cálculos los parámetros de red del $(Zr,Ti)_5Sn_3$ para distintas concentraciones en Zr y en Ti del intermetálico.

Se compararon y discutieron diversos resultados obtenidos a partir del cálculo con experimentales propios y publicados.

ABSTRACT

Alloys with different compositions in the Zr-Ti-Sn system were fabricated by melting pure metals in an arc furnace with a non-consumable tungsten electrode.

Isothermic heat treatments were made at 900 and 1100 °C in order to reach phase equilibria.

Phase characterizations and analytical determinations of their compositions were made using several techniques: metallography, X-ray diffraction, EDS (energy dispersive spectroscopy) and quantitative analysis in the electronic microprobe.

Crystal parameters of the phases β Sn, Zr_5Sn_4 , $ZrSn_2$ and Zr_5Sn_3 were calculated from the diffraction patterns in alloys treated at 1100 °C.

Different phase equilibria were recognized.

As a result of the equilibrium determinations, the boundaries of the domains of the stable phases are drawn on triangular Gibbs diagrams for the temperatures of 900 and 1100 °C.

Formation energies of several phases appearing in the studied equilibrium diagram were computed using *ab initio* calculus.

Crystal parameters for different compositions in zirconium and titanium of the intermetallic $(Zr,Ti)_5Sn_3$ were obtained from the theoretical determination of the stable structure.

Results of the calculus are compared with own and published experimental data.

INTRODUCCIÓN

El conocimiento del sistema Zr-Sn es de sumo interés en la tecnología de generación nucleoelectrónica. El estaño es un elemento clave en la formulación de la composición de importantes aleaciones de base circonio con la que se fabrican componentes críticos de los reactores de potencia. El estaño permite aumentar la resistencia mecánica del circonio y mejora su comportamiento frente a la corrosión.

Debido a la afinidad (forman soluciones sólidas en el rango completo de composiciones) y semejanza (salvo en las propiedades relacionadas con la captura neutrónica) entre el Zr y el Ti, se han realizado trabajos con el objetivo de considerar la posibilidad de sustituir parte del Zr por Ti en las aleaciones de circonio en uso. Es por esto que el sistema ternario Zr-Ti-Sn ha sido tratado en algunas pocas publicaciones aparecidas en pasadas décadas.

El objetivo del presente trabajo es la determinación de los dominios termodinámicos de existencia de las fases estables formables en el sistema ternario Zr-Ti-Sn y los equilibrios que se presentan entre ellas a dos temperaturas. El estudio experimental del sistema que inicialmente se pretendía estudiar (en el rango de composiciones de hasta 37,5 % at. de Sn) fue ampliado hasta 100 % de estaño. El estudio teórico de las energías totales de fases estables a $T=0$ K se realiza mediante un cálculo computacional basado en primeros principios. Los resultados obtenidos permiten explicar variadas situaciones observables experimentalmente relacionadas con las fases presentes en el sistema Zr-Ti-Sn.

El presente trabajo consta de 6 capítulos:

- En el primero se presentan los antecedentes del sistema en estudio. Allí se describe toda la información previa que se conoce hasta el momento y que está directamente involucrada en el diagrama de fases Zr-Ti-Sn.
- En el segundo capítulo se describen las distintas técnicas experimentales utilizadas para la fabricación de las aleaciones y la caracterización de las muestras.
- En el tercer capítulo se presentan los resultados que se obtuvieron y las dificultades encontradas durante el desarrollo experimental. Se realiza la discusión de los resultados obtenidos, finalizando con una síntesis de los resultados alcanzados incluyendo los diagramas correspondientes a los cortes isotérmicos de 900 y 1100°C.

- El cuarto capítulo presenta las conclusiones del trabajo experimental y allí se sugieren futuras posibles tareas a realizar.
- En el capítulo quinto se hace una breve reseña acerca del método de cálculo computacional utilizado, se determinan las hipótesis realizadas para cada caso en particular y finalmente se presentan y discuten los resultados obtenidos.
- En el capítulo sexto se enuncian las conclusiones a las que se arriban por intermedio del cálculo teórico y se enuncian los posibles trabajos futuros.

Los principales logros obtenidos en el desarrollo de este trabajo son:

1. Se determinaron experimentalmente distintos equilibrios de fases bifásicos y trifásicos a 900 y 1100°C
2. Se proponen los cortes isotérmicos completos a 900 y 1100°C del diagrama de fases Zr-Ti-Sn.
3. Se obtuvieron los parámetros de red de distintas fases presentes en el sistema Zr-Ti-Sn mediante cálculo de *primeros principios* observándose en la mayoría de los casos diferencias inferiores al 3% al ser comparados con los resultados experimentales.

1 EL SISTEMA Zr-Ti-Sn

1.1 ELEMENTOS CONSTITUTIVOS

1.1.1 EL CIRCONIO

El circonio es un elemento de transición 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) [1]. Forma un óxido muy estable, la circonia ZrO_2 .

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

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

1.1.2 EL TITANIO

El titanio es un elemento de transición que está clasificado en el subgrupo IVb de la tabla periódica junto con el circonio y el hafnio. El contenido promedio en la litósfera es 0,63 % [4]. Puede existir como átomo libre, ion o molécula compuesta, TiO y TiN .

Presenta varios óxidos, entre ellos el TiO_2 (rutilo), que es muy estable térmicamente y al ataque químico. La reducción a óxidos inferiores no se efectúa si no es a temperaturas relativamente elevadas [5].

Presenta, al igual que el circonio, una transformación alotrópica ($\alpha Ti \leftrightarrow \beta Ti$) a 1155 K (882°C) [6]. La fase estable a baja temperatura, αTi , posee estructura hcp y la de alta temperatura βTi bcc. El punto de fusión del titanio es de 1943 K (1670°C).

El titanio puro fue obtenido por primera vez en 1910 a partir de la reducción del tetracloruro por el sodio. Este procedimiento fue clásico durante unos 30 años, en 1925 se obtuvo muy puro a partir de la disociación del ioduro.

Un procedimiento económico es la reducción del tetracloruro por magnesio y este método marca el nacimiento de la industria del Ti en 1940 [4].

1.1.3 EL ESTAÑO

El estaño es un metal que ha sido usado por el hombre desde tiempos muy remotos [7]. No se conoce cuándo y dónde fue descubierto pero existen evidencias de que fue usado entre los años 3500 y 3200 A.C. De los nueve compuestos de estaño que existen naturalmente en la corteza terrestre, el único de importancia es el óxido denominado casiterita SnO_2 .

Pertenece al grupo IVa de la tabla periódica al igual que el carbono, el silicio, el germanio y el plomo. Se presenta en 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 bajo comparado con los metales estructurales comunes, mientras que el punto de ebullición (2625°C) sobrepasa al de la mayoría de los metales con excepción a 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 menores a -40°C.

1.2 SISTEMAS BINARIOS

1.2.1 SISTEMA Zr-Sn

El diagrama de fases más completo experimental del sistema Zr-Sn fue publicado por Mc Pherson y Hansen en 1953 [8]. En 1983, Abriata y col. [9] realizaron una revisión crítica de este sistema que está basada fundamentalmente en el trabajo experimental de Mc Pherson y Hansen [8]. Abriata y col. [9] proponen el diagrama que se presenta en la Figura 1.

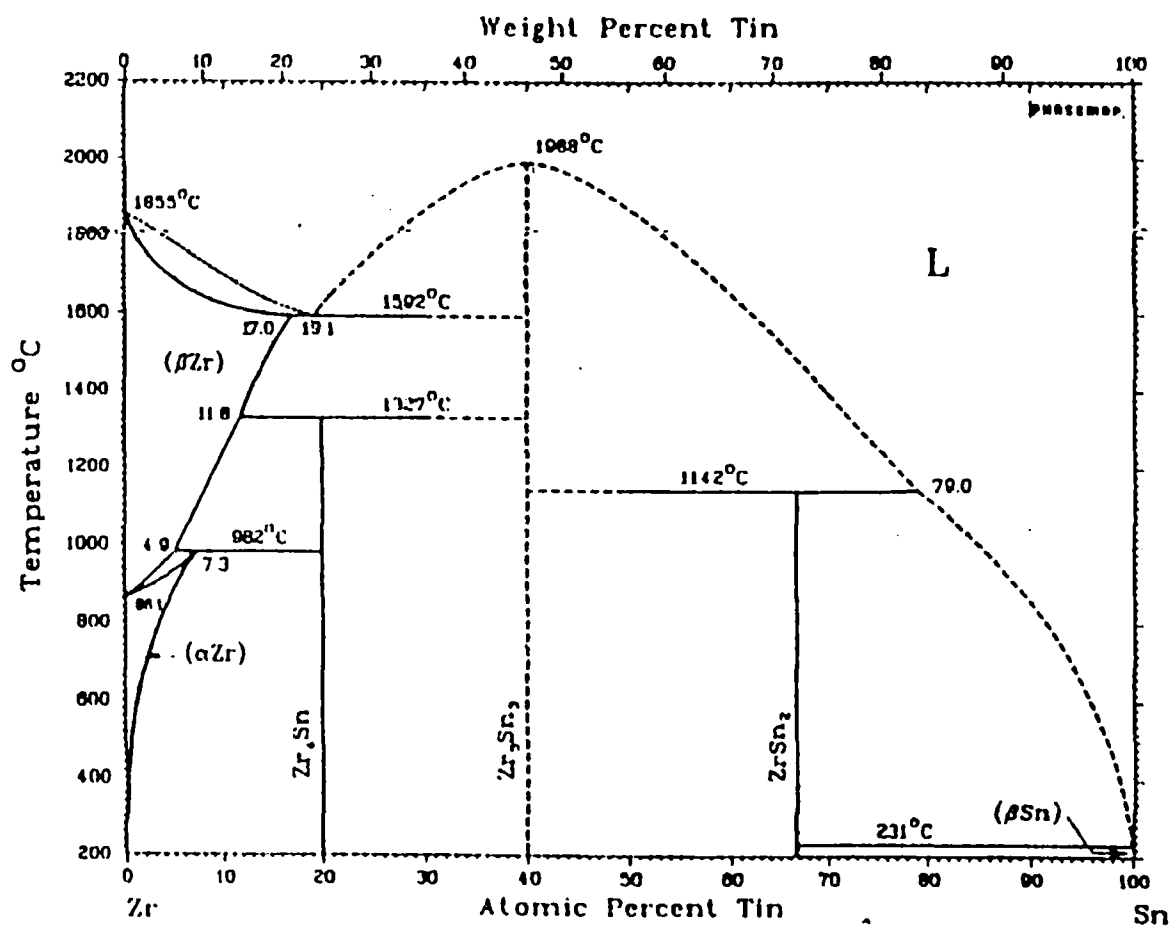


Figura 1: Diagrama de equilibrio del sistema Sn-Zr, Abriata y col. (1983)

Las fases que intervienen en los equilibrios y las transformaciones que son indicadas en [9] 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 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 (β Zr) es de 11,8 % at. Sn.
- $ZrSn_2$, compuesto estequiométrico ubicado en el 66,7 % at. Sn, con una estructura ortorrómbica centrada en las caras tipo $TiSi_2$, estable hasta la reacción peritética que ocurre a 1415 K (1142°C).
- **reacción peritética** $Zr_5Sn_3 + L \leftrightarrow ZrSn_2$ que ocurre a 1415 K (1142°C), donde el líquido tiene una concentración de Zr del 21,0 % at.
- **reacción peritectoide** $(\beta Zr) + Zr_4Sn \leftrightarrow (\alpha Zr)$ a 1255 K (982°C).
- (α Zr), solución sólida terminal con estructura hexagonal compacta que muestra una solubilidad máxima de 7,3 % at. Sn a 1255 K (982°C).
- (β Sn), solución sólida terminal con estructura tetragonal centrada en el cuerpo, con solubilidad de Zr despreciable y estable hasta que se produce la reacción eutéctica o peritética a 505 K (232°C). El líquido en equilibrio en esta transformación tiene una concentración en circonio considerada despreciable.
- (α Sn), variedad alotrópica del Sn, estable por debajo de 286 K (13°C), donde la solubilidad del Zr es prácticamente nula.

Los autores de la revisión presentan además una posible fase adicional, el Zr_5Sn_4 . este compuesto intermedio de concentración aproximada 45% at. de Sn fue informado por primera vez por Rossteutscher y col. [10].

En el año 1990, Kwon y col. [11] presentan resultados de un trabajo experimental estudiando la región del diagrama de fases Zr-Sn determinada por las composiciones del Zr_5Sn_3 y del Zr_5Sn_4 .

Se estudian aleaciones fabricadas por fundición y por sinterizado. Utilizan las técnicas de difracción de Rayos X en muestras de polvos y análisis dispersivo en energía (EDS) para determinar las fases presentes en sus muestras y la composición de cada una de ellas respectivamente.

En la sección experimental mencionan que todas las fases presentes, salvo el Zr_5Sn_3 y el Zr_5Sn_4 , son estables aún abandonados al aire por semanas. De los resultados presentados en el trabajo se infiere que no ocurre lo mismo con ambos intermetálicos.

Además, en la sección en donde se discuten los resultados obtenidos en las muestras correspondientes a la región Zr_5Sn_3 - Zr_5Sn_4 , se afirma que ellos son fuertemente dependientes de las condiciones de fabricación de las aleaciones. De las muestras fabricadas por sinterizado se obtienen espectros de Rayos X de mejor calidad que de las muestras fabricadas por fundición. Es así que solamente se logran resolver claramente las fases Zr_5Sn_3 y Zr_5Sn_4 en los espectros tomados de muestras sinterizadas.

Kwon y col. [11] trazan un diagrama provisional del sistema Zr-Sn (Figura 2) en el cual, a diferencia del presentado por Abriata y col.(Figura 1), se incluye el intermetálico Zr_5Sn_4 .

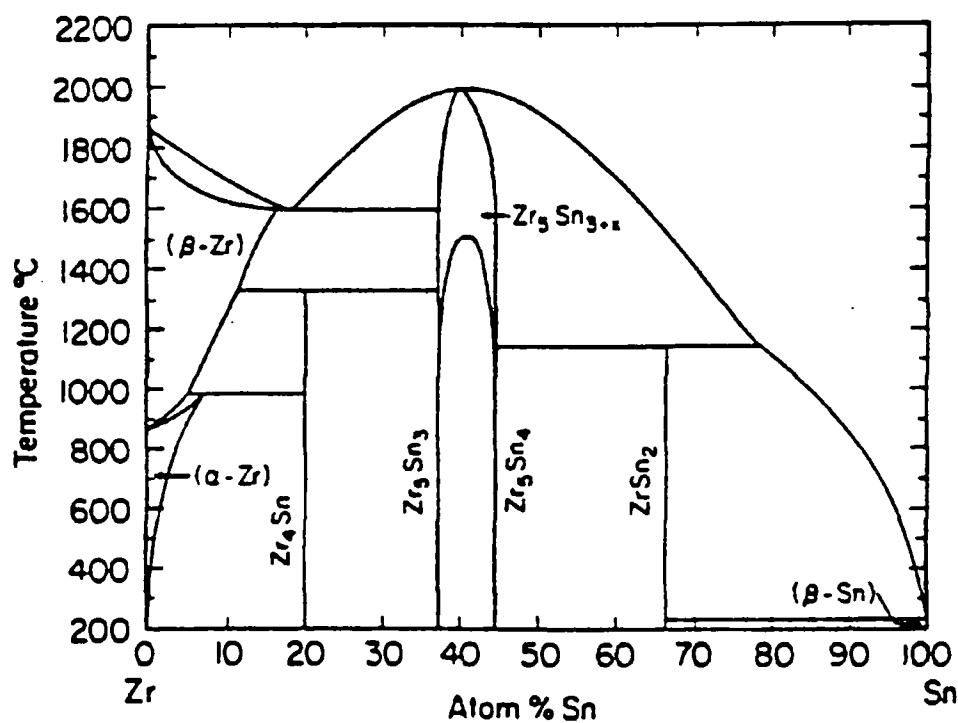


Figura 2: Diagrama provisional del sistema Zr-Sn, Kwon y col. (1990)

Como conclusión de su trabajo, Kwon y col. [11] dicen que las dificultades en la fabricación de las muestras y en los tratamientos térmicos y la estrecha interconexión existente entre las estructuras de ambas fases, sumado a la similitud con lo que ocurre en otros sistemas tales como el circonio-galio y el torio estaño justifican la modificación introducida al diagrama propuesto por Abriata y col. [9].

Dicha modificación es precisamente, reemplazar el Zr_5Sn_3 formado congruentemente por dos compuestos intermetálicos ordenados a baja temperatura (Zr_5Sn_3 y Zr_5Sn_4) y una solución sólida del tipo Zr_5Sn_{3+x} a alta temperatura fundiendo congruentemente con una composición $Zr_5Sn_{3,3}$ (Figura 2).

Posteriormente Roberti [12], 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 [8] y propone el diagrama de la Figura 3.

Las modificaciones propuestas por Roberti [12] son:

- **para la reacción eutéctica $L \leftrightarrow (\beta Zr) + Zr_5Sn_3$:**
 - temperatura eutéctica ≥ 1883 K (1610°C).
 - composición del líquido a la temperatura eutéctica: 19,4 % at. Sn.
 - (βZr) solubilizando 16,2 % at. Sn a la temperatura de la reacción eutéctica.
- **para la reacción peritectoide $(\beta Zr) + Zr_5Sn_3 \leftrightarrow Zr_4Sn$:**
 - 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 $(\beta Zr) + Zr_4Sn \leftrightarrow (\alpha Zr)$:**
 - 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.

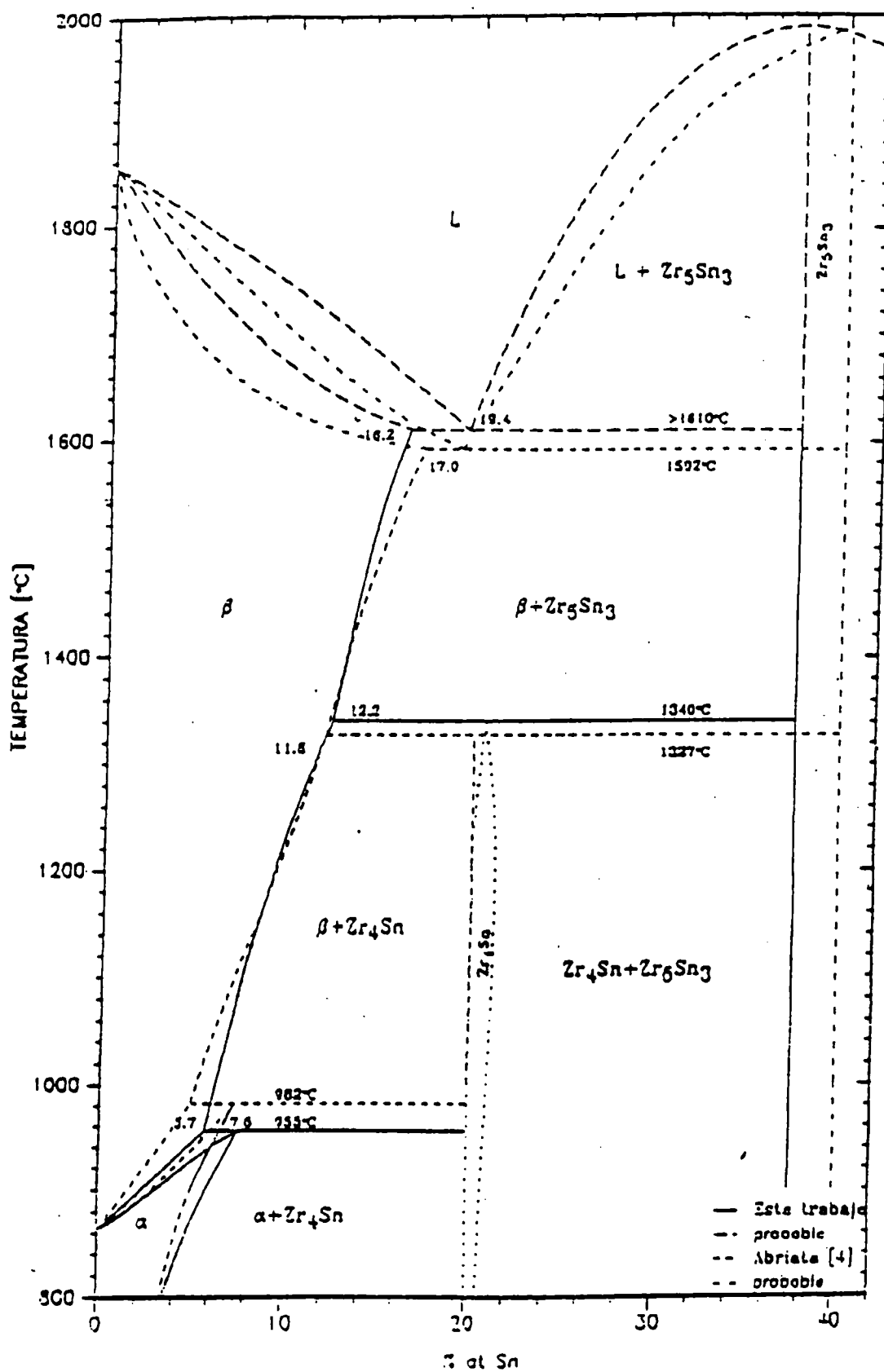


Figura 3: Diagrama de equilibrio experimental del sistema Zr-Sn. Roberti (1992)

En los trabajos experimentales publicados relacionados con el sistema Zr-Sn es posible encontrar ciertas diferencias en la caracterización del compuesto Zr_5Sn_3 . En la Tabla 1 se detallan los datos aportados por Mc. Pherson y Hansen [8], Nowotny y col. [13], Gran y Anderson [14], Kwon y Corbett [15] y Roberti [12] y que son tenidos en cuenta en las discusiones que se plantean en las propuestas de diagramas presentados hasta la fecha.

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

Autor	Parámetro de red (nm)	Composición (% at. Sn)	Observaciones
Mc. Pherson y Hansen [8]	$a=0.8461$ $c=0.5795$	40	Cita de un trabajo no publicado de Pietrokowsky
Nowotny y col. [13]	$a=0.844$ (5) $c=0.575$ (5)	37,5	Obtenido por fusión por inducción en crisol de alúmina. Análisis Rayos X: Debye-Scherrer
Gran y Anderson [14]	$a=0.846$ $c=0.578$ $a=0.850$ $c=0.581$	33 ± 1 Zr_5Sn_3' 39 ± 1 Zr_5Sn_3''	Fusión en horno de arco, recocido dos meses a 1173 K. Análisis Rayos X: Guinier y difracción de monocristales. Gran observó que ambos compuestos coexisten.
Kwon y Corbett [15]	$a=0.84560$ (7) $c=0.5779$ (1)	37,5	Sinterizado a 1273 K. Análisis Rayos X: Guinier.
Roberti [12]	$a=0.845$ (1) $c=0.578$ (1)	37.5	Fundida en horno de arco con diferentes recocidos. Análisis Rayos X: Debye-Scherrer

En 1999 Roberti y col. [16] presentaron en el XXVIII Calphad Meeting un diagrama calculado teniendo en cuenta los resultados experimentales de Roberti [12], de Kwon y col. [17], Valishev y col. [18], la revisión del diagrama propuesta por Abriata y col. [9] y entalpías de formación de los intermetálicos calculadas por la aproximación de Miedema [19]. El diagrama calculado es el que se presenta en la Figura 4.

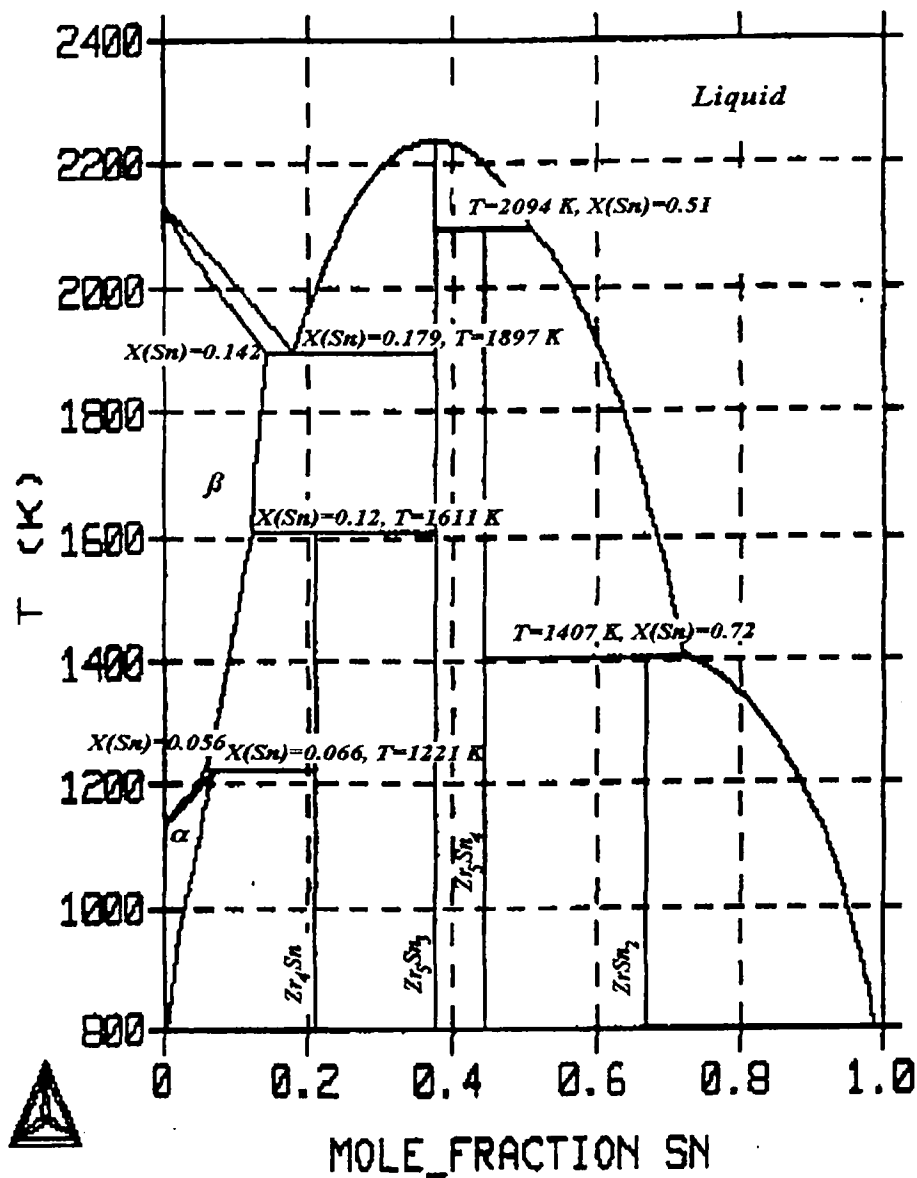


Figura 4: Diagrama de fases del sistema Zr-Sn calculado por Roberti y col. [16]

Cabe señalar que en este diagrama modelado se incluye el compuesto Zr_5Sn_4 resultando su formación a partir de una reacción de tipo peritética.

En 1999 Dupin y col. [20] presentan un trabajo en el que informan la existencia de una base de datos termodinámicos denominada Zircobase para algunas aleaciones de circonio. A modo de ejemplo, se presenta el digrama binario Sn-Zr obtenido en base a cálculos termodinámicos acompañado por una breve discusión acerca de los resultados experimentales que habían sido considerados para el modelado.

El primer detalle a tener en cuenta es que entre las fases que se incluyen en el diagrama no aparece el Zr_5Sn_4 , sólo se incluye el Zr_5Sn_3 como un compuesto estequiométrico.

Parten de la revisión realizada por Abriata y col. [9] y de los resultados experimentales que en dicha revisión son discutidos.

En el caso de la fase Zr_4Sn concluyen que se deberían realizar más experiencias para clarificar su caracterización (estructura, intervalo de composición).

En cuanto a las modificaciones introducidas por Kwon y col. [11] en la región del diagrama comprendida entre 37,5 y 45 % at. Sn, es decir la inclusión de la fase Zr_5Sn_4 , se sugiere continuar con nuevos estudios experimentales ya que no se conocen transformaciones entre fases ordenadas y desordenadas como las indicadas en el diagrama presentado.

Finalmente el diagrama calculado del sistema Sn-Zr que se presenta en este trabajo y que se puede obtener en la dirección electrónica de la página zircobase de la red <http://www.inpg.fr/ltpcm/base/zircobase/snzrrap2c.html> es el de la Figura 5.

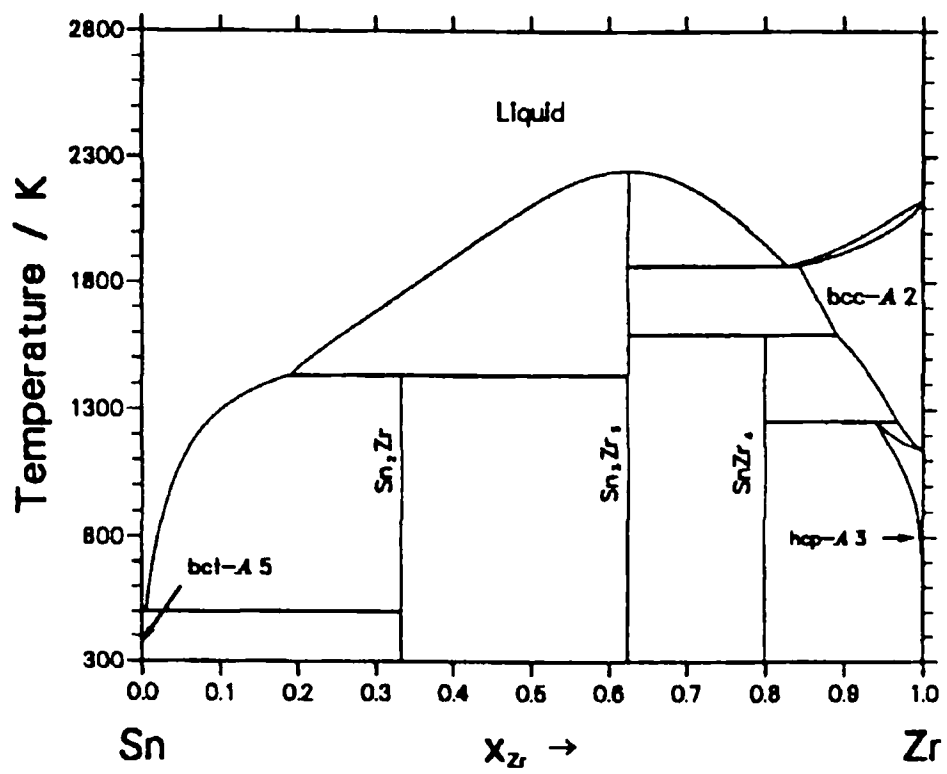


Figura 5: Diagrama de fases Sn-Zr. Dupin y col. (1999)

1.2.2 SISTEMA Zr-Ti

Las primeras experiencias que aportan resultados de utilidad para la determinación de los límites de fases de este sistema binario son presentadas por Fast en el año 1939. En el año 1987 Murray realizó una revisión crítica del diagrama de fases del sistema Ti-Zr [6] proponiendo el que se presenta en la Figura 6.

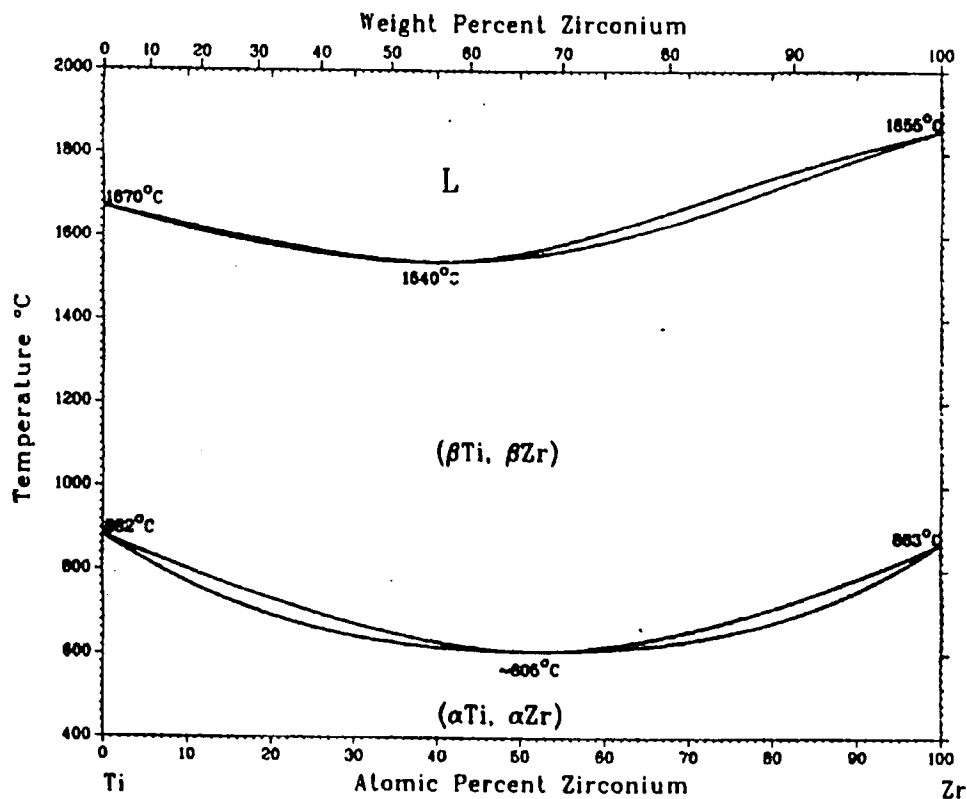


Figura 6: Diagrama de fases del sistema Ti-Zr. Murray (1987)

Las fases en equilibrio y las transformaciones indicadas son:

- L, líquido.
- (βTi, βZr), solución sólida isomorfa de estructura bcc que funde congruentemente a 1813 K (1540°C) con una concentración de Zr de 38 ± 2 % at.
- (αTi, αZr), solución sólida isomorfa de estructura hcp que se forma congruentemente a partir de la fase (βTi, βZr) a 878 K (605°C) con una concentración de Zr de 52 ± 2 % at.

Murray [6] compara los resultados obtenidos por distintos autores utilizando distintas técnicas de caracterización para determinar las líneas “líquidus” y “sólidus”. Los aspectos que son tenidos

en cuenta para la discusión de los resultados de cada uno de los autores son, básicamente, el contenido de impurezas (principalmente de O, N) en los materiales utilizados para confeccionar las muestras y la precisión estimada de la técnicas de análisis.

Se pueden encontrar discrepancias en la determinación de las temperaturas de los puntos congruentes del diagrama de fases del orden de las decenas de grados celsius mientras que en las concentraciones se observan grandes diferencias en el intervalo entre 35 y 65 % at. de Zr.

Para determinar los puntos de transformación congruente del diagrama utiliza preferencialmente resultados presentados en los trabajos que usaron las técnicas de dilatometría y microcalorimetría. Destacando que los elige teniendo en cuenta el grado de contaminación con O y N de los especímenes usados.

1.2.3 SISTEMA Ti-Sn

Los primeros resultados experimentales aportados para la determinación del diagrama de equilibrio del sistema Ti-Sn son presentados por Worner en el año 1952. En 1987 Murray [21] realizó una revisión crítica del diagrama de fases de este sistema proponiendo el que se muestra en la Figura 7.

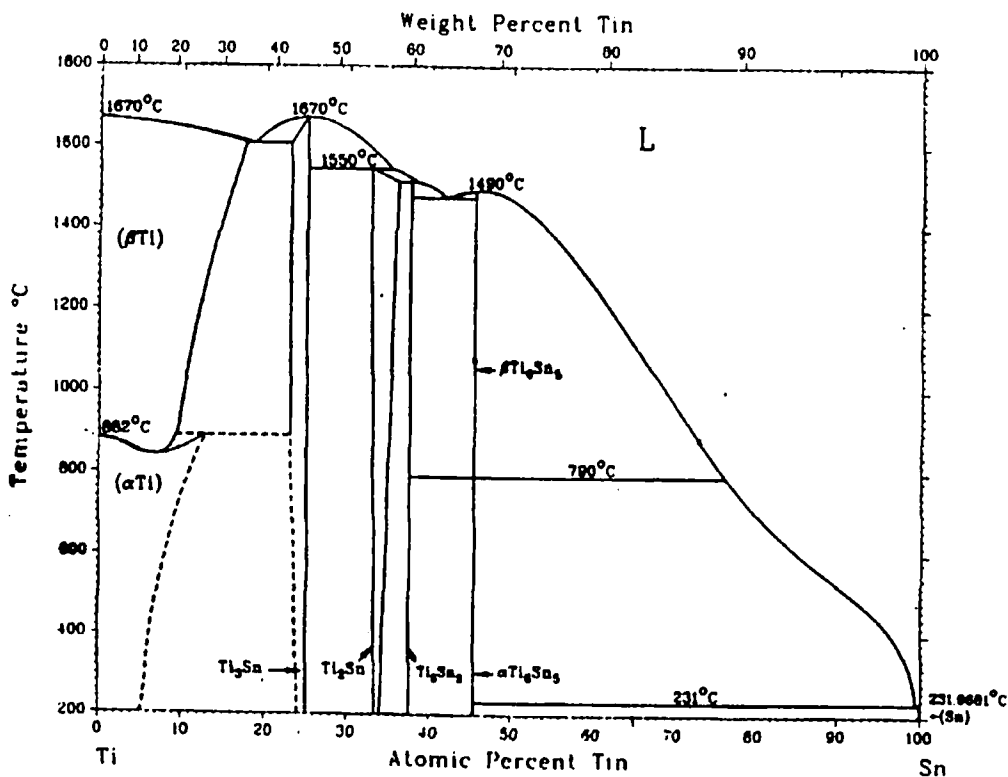


Figura 7: Diagrama de fases del sistema Ti-Sn. Murray 1987

Las fases en equilibrio y las transformaciones indicadas son:

- **L**, líquido.
- **(βTi)**, solución sólida terminal de estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) con una solubilidad máxima de estaño del 17,5 % at. a 1878 K (1605°C).
- **Ti₃Sn**, compuesto intermetálico de estructura hexagonal tipo Ni₃Sn, que funde congruentemente a 1943 K (1670°C) con una concentración de 25 % at. Sn y que a temperaturas menores se presenta en un intervalo de composiciones entre 23 y 25 % at. Sn.
- **reacción eutéctica** $L \leftrightarrow (\beta\text{Ti}) + \text{Ti}_3\text{Sn}$, correspondiente a una temperatura de 1878 K (1605°C). La concentración de Sn en el líquido es 18,5 % at.
- **(αTi)**, solución sólida terminal con estructura hexagonal compacta que muestra una solubilidad máxima de 12,5 % at. Sn a 1163 K (890°C).
- **reacción peritectoide** $(\beta\text{Ti}) + \text{Ti}_3\text{Sn} \leftrightarrow (\alpha\text{Ti})$, a 1163 K (890°C), donde la concentración de Sn en el Ti₃Sn es 23 % at., en la fase (βTi) es de 9,5 % at. y en la fase (αTi) es de 12,5 % at.
- **Ti₂Sn**, compuesto intermetálico de estructura hexagonal del tipo InNi₂ de formación peritética con concentración de 33,3 % at. Sn a la temperatura de la reacción. Se le atribuye un intervalo de existencia entre 32,7 y 35,9 % at. Sn que disminuye a temperaturas inferiores.
- **reacción peritética** $\text{Ti}_3\text{Sn} + L \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{Sn}$ que ocurre a 1823 K (1550°C), donde el líquido tiene una concentración de Sn del 35,5 % at. y los compuestos relaciones másicas estequiométricas.
- **Ti₅Sn₃**, compuesto intermetálico ubicado en el 37,5 % at. Sn, con estructura hexagonal tipo Mn₅Si₃ y que se forma debido a una reacción peritética a 1783 K (1510°C).
- **reacción peritética** $\text{Ti}_2\text{Sn} + L \leftrightarrow \text{Ti}_5\text{Sn}_3$ que ocurre a 1783 K (1510°C), donde el líquido tiene composición en Sn del 38 % at. y los compuestos, relaciones másicas estequiométricas.
- **Ti₆Sn₅**, compuesto intermetálico ubicado en el 45,5 % at. Sn que se presenta con dos estructuras cristalinas: la de alta temperatura (βTi₆Sn₅) con estructura hexagonal que se

forma congruentemente a 1763 K (1490°C) y a partir de los 1063 K (790°C) se forma una estructura ortorrómbica tipo Nb₆Sn₅ denominada α Ti₆Sn₅ debido a un tipo de reacción no informada.

- **reacción eutéctica** $L \leftrightarrow (\text{Sn}) + \alpha\text{Ti}_6\text{Sn}_5$, correspondiente a una temperatura de 504 K (231°C). La concentración de Sn en el líquido es 99,5 % at.
- **(β Sn)**, solución sólida terminal con estructura tetragonal centrada en el cuerpo, con concentración en Ti despreciable y estable hasta que se produce la reacción eutéctica a 504 K (231°C).
- **(α Sn)**, variedad alotrópica del Sn, estable por debajo de 286 K (13°C), donde el Ti tiene solubilidad prácticamente nula.
- **transformación congruente** $(\beta\text{Ti}) \leftrightarrow (\alpha\text{Ti})$, ocurre a 1115 K (842°C) con una concentración de Sn de 6,7 % at.

En 1998, Kuper y col. [22] presentaron resultados de un trabajo experimental en donde se estudia la cinética de algunas reacciones y la formación de fases en el sistema Ti-Sn.

Estudian el equilibrio de fases en aleaciones fundidas y fabricadas a partir de polvos en el intervalo de composiciones comprendido entre 29 y 88% at. de Sn y en temperaturas entre 350 y 1100°C. Utilizan como técnicas de caracterización: Rayos X, microscopía electrónica de barrido (MEB) y para determinar las composiciones de las fases presentes, EDS. Los tratamientos isotérmicos realizados sobre las muestras de polvos son generalmente inferiores a 40 h de duración mientras que las muestras fabricadas por fundición fueron tratadas hasta 500 h.

Para estudiar la cinética de reacción entre Ti sólido y Sn líquido utilizan cuplas difusionales por intermedio del método TLP (transient liquid phase). Este es un método comúnmente empleado en el área de los componentes electrónicos.

En cuanto al equilibrio de fases, Kuper y col. [22] parten del diagrama presentado por Murray [21] y proponen un diagrama modificado que se presenta en la Figura 8 y que corresponde a la figura 9 del trabajo original.

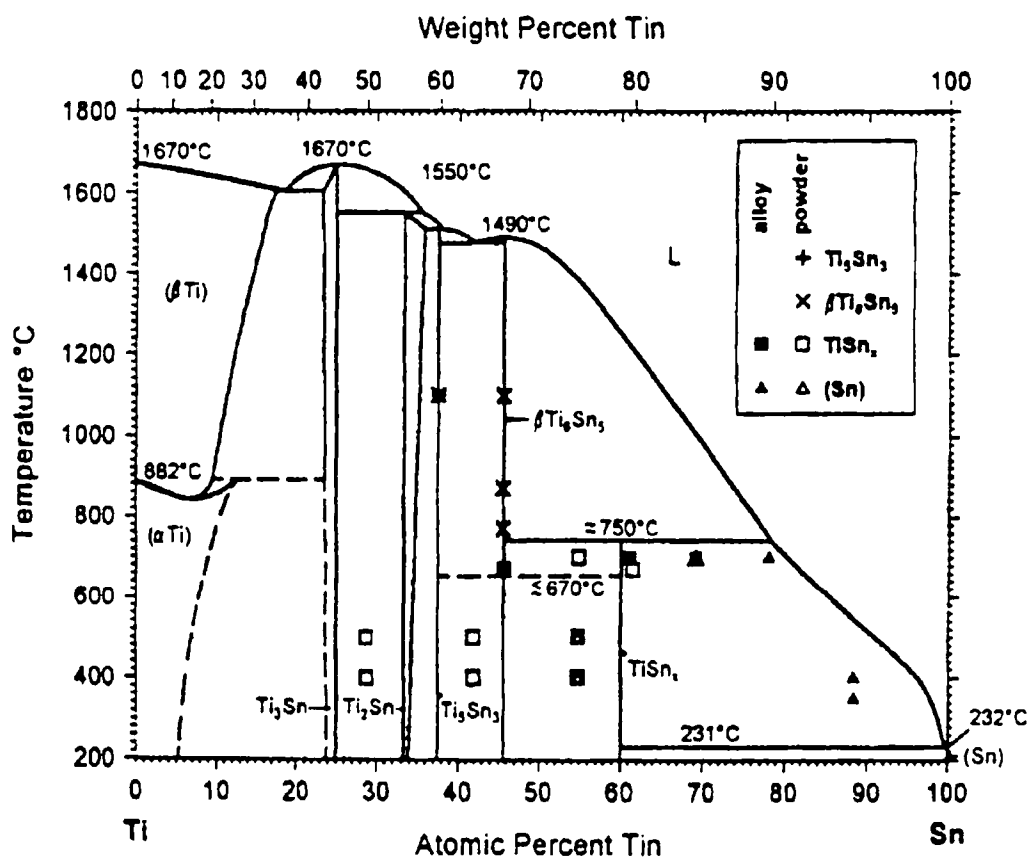


Figura 8: Diagrama de equilibrio del sistema Ti-Sn. Kuper y col. (1998).

En este trabajo Kuper y col. [22] incluyen un diagrama en donde tienen en cuenta los valores de composición de las fases obtenidos en sus experiencias, incorporando además una nueva fase denominada TiSn_x.

El TiSn_x es, según estos autores, una fase que se forma mediante una reacción peritéctica a partir del Sn líquido y del intermetálico βTi₆Sn₅. Su composición aproximada sería de 60 % at. de Sn (x=1,5) y su estructura cristalina no ha sido determinada aún.

En el diagrama de Murray (Figura 7) se incluyen dos variedades alotrópicas del intermetálico Ti₆Sn₅, una de alta temperatura y estructura hexagonal (βTi₆Sn₅) y otra de baja temperatura y estructura ortorrómbica (αTi₆Sn₅). Se dice no conocer la transformación de fase asociada con ambas.

Kuper y col. [22] dicen que observan en sus muestras tratadas isotérmicamente a temperaturas superiores a los 670°C, la fase βTi₆Sn₅ pero que a temperaturas menores no tienen indicios de la presencia de la fase αTi₆Sn₅. Es por ello que deciden no incluir la fase αTi₆Sn₅ en su diagrama.

1.3 SISTEMA TERNARIO Zr-Ti-Sn

Existen muy pocos trabajos publicados en la literatura técnica relacionados con estudios de aleaciones formadas con los elementos Zr, Ti y Sn.

Se resume a continuación la información accesible publicada hasta el presente y que podría ser utilizada como aportes parciales para la construcción del diagrama de equilibrio de fases de este sistema ternario.

Nowotny H. y col [13], realizaron estudios experimentales midiendo la variación de los parámetros de red en soluciones diversas de los intermetálicos Zr_5Sn_3 y Ti_5Sn_3 .

Glazova V. V. y col. [23] estudiaron experimentalmente los equilibrios a cuatro temperaturas en la zona del diagrama comprendida en el triángulo de composiciones Zr-Ti- Ti_3Sn y presentaron los correspondientes cortes isotérmicos.

González Camus M. C. [24] trabajó en la esquina rica en Zr hasta 31% at. Ti y 4,2% at. Sn con el objeto de determinar las temperaturas de transformación entre las soluciones sólidas alfa (hcp) y beta (bcc).

A continuación y para luego ser aplicadas en el desarrollo del presente trabajo, se exhiben copias de los diagramas parciales originales publicados. Se advierte que en algunos de ellos se utilizan porcentajes másicos en lugar de porcentajes atómicos.

1.3.1 Trabajo de Nowotny H. y col.

El trabajo tiene como objetivo el estudio (mediante difracción de Rayos X) de fases del tipo Mn_5Si_3 que aparecen en distintos sistemas binarios (Ti-Si y Zr-Al) y ternarios (Zr-Ti-Sn y Zr-Ti-Pb). En el caso particular del sistema Zr-Ti-Sn, se estudia el sistema pseudobinario Zr_5Sn_3 - Ti_5Sn_3 dado que ambos intermetálicos presentan estructura tipo Mn_5Si_3 .

Las composiciones de las aleaciones que fueron estudiadas se presentan en la Figura 9.

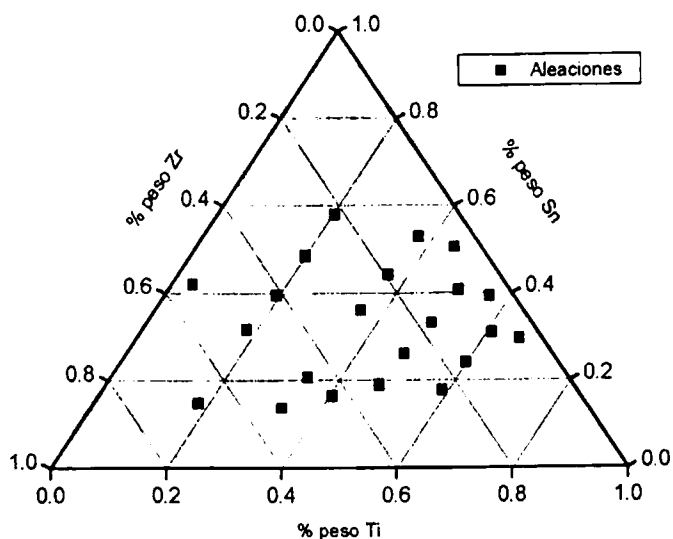


Figura 9: Aleaciones estudiadas por Nowotny y col.

Observaron que en todo el rango de composiciones que va desde el Zr_5Sn_3 hasta el Ti_5Sn_3 la fase mantiene la misma estructura. Por ello se la denomina $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$.

Los parámetros de red de la estructura hexagonal obtenidos para diferentes composiciones del $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$ son los que se presentan en la Tabla 2 y que derivan de la Tabla 4 del trabajo original.

Tabla 2: Parámetros de red de la fase $(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_5\text{Sn}_3$. Nowotny (1959)

x	Parámetros de red	
	a (Å)	c (Å)
0,00	8,047	5,451
0,07	8,097	5,501
0,15	8,137	5,541
0,35	8,237	5,591
0,44	8,247	5,612
0,68	8,327	5,632
0,73	8,337	5,662
1,00	8,462	5,797

El estudio arroja además, como resultado, que la sustitución de los átomos de Ti por Zr ocurre primeramente en los átomos que ocupan posiciones 4d en la red y luego se sustituyen en las posiciones 6g. Este resultado será discutido en el capítulo dedicado a los cálculos ab-initio.

Los parámetros de red obtenidos en la fase Zr_4Sn (información remanente del estudio de las aleaciones elaboradas por los autores) no muestran diferencias significativas con los obtenidos para la fase pura. Esto los conduce a proponer que la fase Zr_4Sn no tiene solubilidad apreciable de Ti. En el caso del $ZrSn_2$ la variación en los parámetros de red obtenida les indujo a presuponer la existencia de una fase del tipo $(Zr,Ti)Sn_2$.

1.3.2 Trabajo de Glazova V. V. y col.

Es un trabajo experimental que presenta como resultado cuatro secciones isotérmicas parciales que corresponden a las temperaturas de 500, 800, 1000 y 1560°C y que comprenden al triángulo de composiciones definido por Zr puro, Ti puro y Ti_3Sn .

Las aleaciones que se fabricaron se presentan en el triángulo de composiciones que corresponde a la Figura 10. Los materiales utilizados fueron: Zr 99,9%, Ti 99,89% y Sn 99,9%. Los tratamientos isotérmicos fueron de 2700 hs. para las temperaturas mas bajas, 100 hs. para

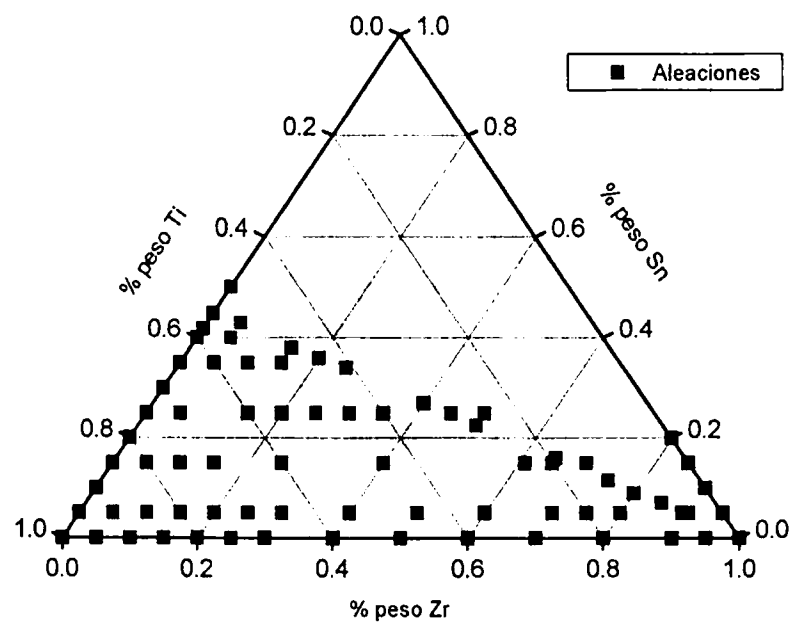


Figura 10: Aleaciones estudiadas por Glazova y col.

1000°C y 2 hs. para 1560°C.

Se incluyen a modo de ejemplo las Figuras 11 y 12 que corresponden a las secciones isotérmicas parciales a 800 y 1000°C.

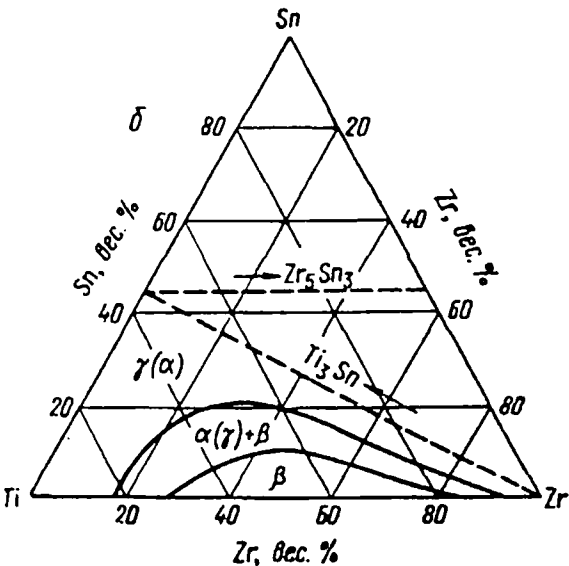


Figura 11: Corte isotérmico a 800°C

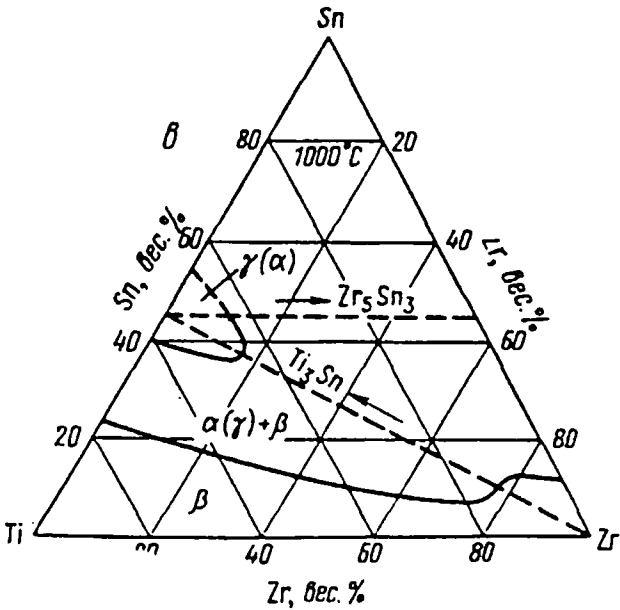


Figura 12: Corte isotérmico a 1000°C

En una revisión posterior de estos mismos autores [25] se presenta además el corte temperatura-composición del pseudobinario $\text{Ti}_3\text{Sn} - \text{Zr}$ (Figura 13).

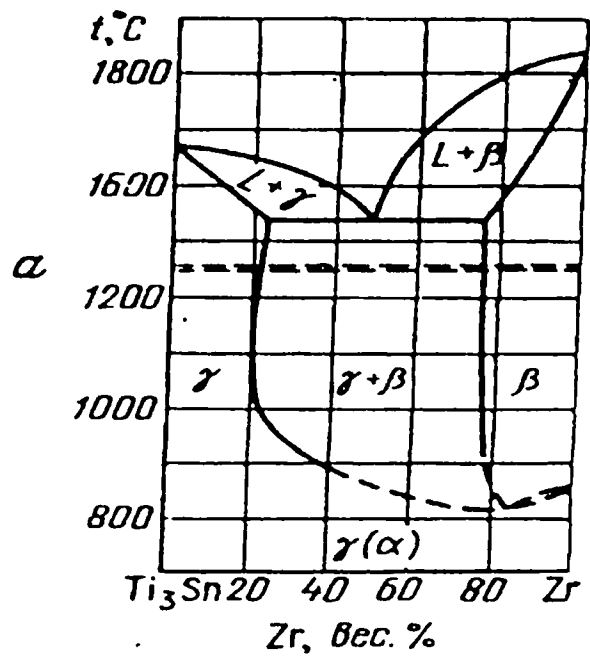


Figura 13: Temperatura-composición del sistema pseudobinario $\text{Ti}_3\text{Sn} - \text{Zr}$

1.3.3 Trabajo de González Camus M. C.

Este trabajo tenía por objetivo principal la determinación, mediante el estudio de variación de la resistividad eléctrica en función de la temperatura, de las temperaturas de transformación $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$ y $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$ en nueve aleaciones de Zr con concentraciones de hasta 31 % at. de Ti y hasta 4,2 % at. Sn.

Las aleaciones estudiadas con contenido de Sn hasta 1,6 % at. fueron tomadas de lingotes fabricadas por Leico Industries y las que contenían 2,2 y 4,2 % at. Sn se fabricaron en el Centro Atómico Bariloche. Entre las principales impurezas mencionadas se tienen 450-650 ppm de Fe; 500-1000 ppm de O.

Se realizaron tratamientos térmicos entre 750 y 1000°C, en algunos casos se realizó un pretratamiento durante un breve período de tiempo a una temperatura superior a la del

tratamiento para obtener una estructura de partida compuesta por una única fase (tratamiento de homogeneización previa).

Se han estudiado todas las aleaciones por el método de variación de la resistividad eléctrica en función de la temperatura. En la Figura 14, que es copia de la figura 9 a) del trabajo original, se presenta un gráfico que concentra la información de las experiencias en la etapa de calentamiento de cada aleación.

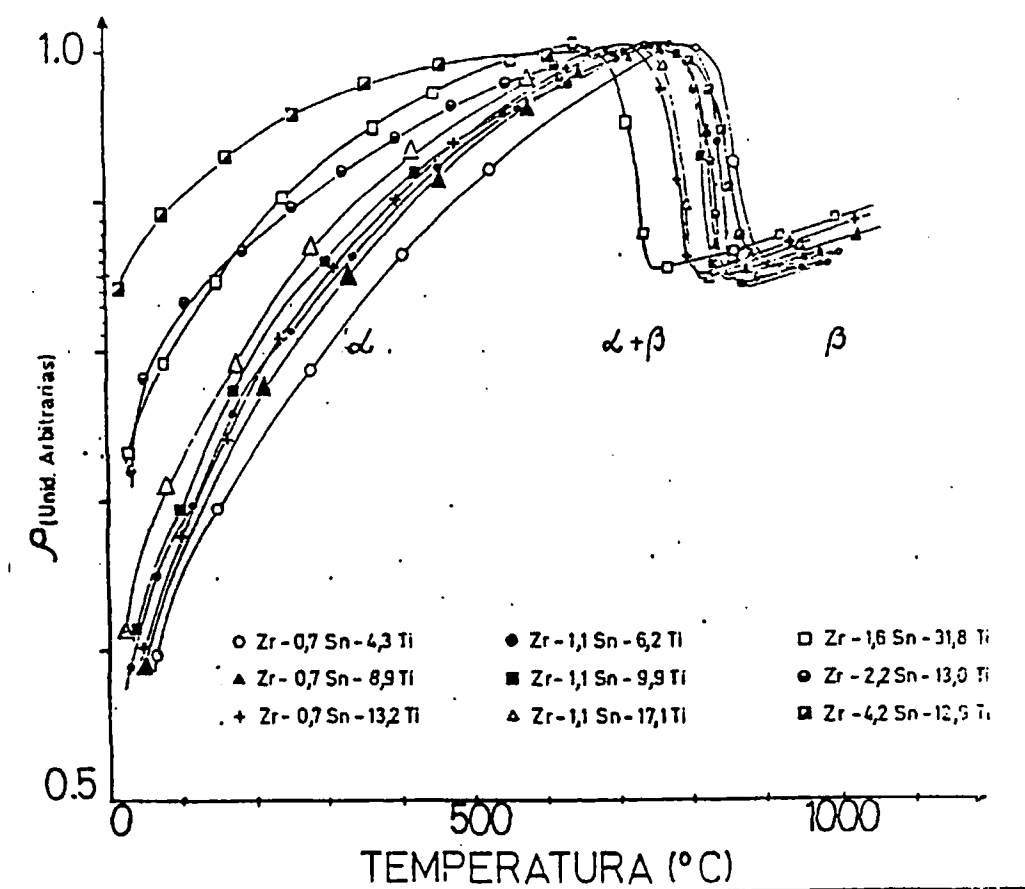


Figura 14: Curvas de resistividad-temperatura estudiadas por Gonzalez Camus (1984)

Se puede observar que a 900°C sólo dos de las aleaciones (Zr - 4,3% at. Ti - 0,7% at. Sn y Zr - 12,9% at. Ti - 4,2% at. Sn) se encuentran en el campo $\alpha + \beta$, el resto de las aleaciones se encuentran en el campo β . De los resultados obtenidos se proponen límites hipotéticos entre las fases $\alpha(\text{hcp})$ y $\beta(\text{bcc})$ en donde serían estables a $650, 700, 750, 800, 850$ y 900°C .

A modo de ejemplo se presenta en la Figura 15 el corte isotérmico propuesto a 750°C .

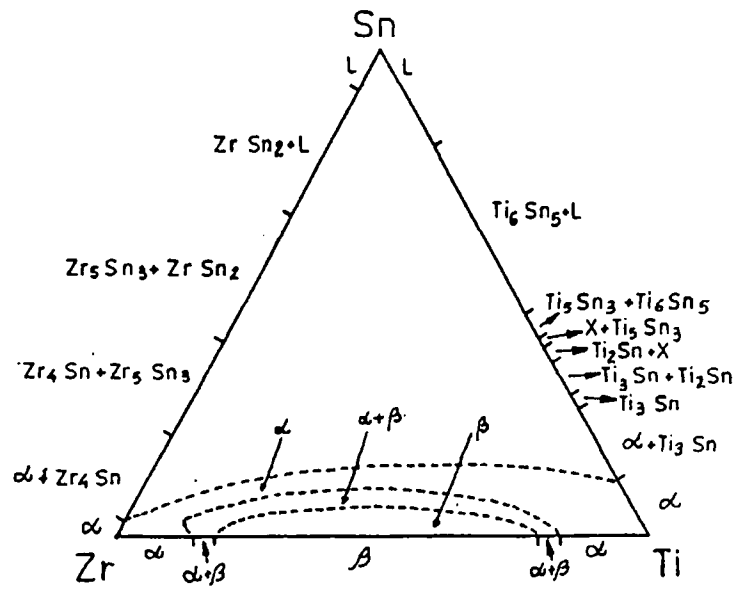


Figura 15: Corte isotérmico propuesto a 750°C

2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 INTRODUCCIÓN

El objetivo inicial de este trabajo fue estudiar experimentalmente los cortes isotérmicos a 900 y 1100°C del sistema Zr-Ti-Sn en el dominio de composiciones determinado por Zr-puro, Ti-puro, Ti_5Sn_3 y Zr_5Sn_3 . Es decir, aleaciones cuya cantidad de estaño no superen 37,5 % at.

La elección de restringir el dominio de concentraciones estudiado se fundamentaba en las dificultades encontradas por distintos autores en experiencias relacionadas con el estudio de los diagramas binarios Zr-Sn y Ti-Sn en concentraciones de estaño que superaban el 37,5 % at. y que ya fueron discutidas en el capítulo anterior (ver secciones 1.2.1 y 1.2.3).

Con la intención de completar el estudio del sistema ternario extendiéndolo a todo el dominio de composiciones, en una segunda etapa se fabricaron nuevas aleaciones con concentraciones de estaño superiores al 37,5 % at. Para esto se tuvieron en cuenta las dificultades experimentales conocidas encontradas en el desarrollo de trabajos anteriores relacionados con aleaciones binarias del sistema Zr-Sn [26].

Dicho lo anterior, el presente trabajo se desarrolló fabricando un total de trece aleaciones de composiciones diferentes por fundición en horno de arco y se realizaron tratamientos isotérmicos a 900°C y 1100°C.

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

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

2.2 MATERIAL UTILIZADO

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

- **Zr** con 99,8 % de pureza. Las impurezas principales en ppm en peso eran: 500 - 600 Fe, 1000 - 1100 O.
- **Ti** con más de 99.9 % de pureza. Las impurezas principales en ppm en peso eran: 400-500 ppm Fe, 400-500 ppm O.
- **Sn** con más de 99.999 % de pureza.

2.3 FABRICACIÓN DE LAS ALEACIONES

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

Tabla 3: Composición nominal de las aleaciones

Aleación	Zr (% at.)	Ti (% at.)	Sn (% at.)
1	69,7	15,1	15,2
2	56,5	14,8	28,7
3	45,5	34,8	19,7
4	24,6	54,4	21,0
5	8,6	61,9	29,5
6	10,4	74,8	14,8
7	2,7	67,0	30,3
8	9,5	64,1	26,4
9	83,6	5,0	11,4
10	52,3	2,9	44,8
11	33,6	21,7	44,7
12	10,5	44,0	45,4
13	28,1	13,0	58,9

En el triángulo de Gibbs de la Figura 16 se ubican las composiciones nominales de las aleaciones fabricadas.

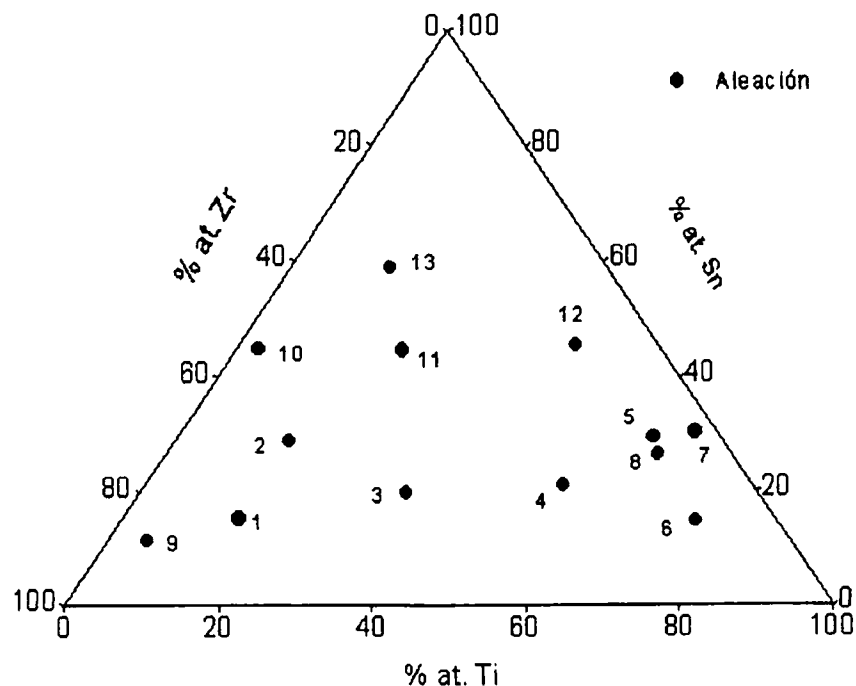


Figura 16: Composición nominal de las aleaciones fundidas

2.3.1 PREPARACIÓN DEL MATERIAL A FUNDIR

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

2.3.2 FUNDICIÓN

Los métodos que comunmente se emplean para fabricar estas aleaciones son el sinterizado de polvos y la fundición en horno.

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

- La necesidad de alcanzar temperaturas superiores a las de los hornos convencionales de resistencia.
- Trabajar bajo atmósfera de gas inerte
- Obtener pequeñas muestras
- Lograr homogeneidad
- Sencillez operativa

En los sistemas binarios Zr-Sn, Ti-Sn y Zr-Ti se forman compuestos intermetálicos que funden a temperaturas muy elevadas (el Zr_5Sn_3 funde a $1988^{\circ}C$). Se hace necesario entonces poder alcanzar temperaturas del orden de los $2000^{\circ}C$ para lograr que todo el material esté en estado líquido para lograr una mezcla homogénea.

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

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

Las aleaciones se fundieron en el horno de arco con un electrodo no consumible de tungsteno usando crisol de cobre, bajo atmósfera de argón de alta pureza. Las especificaciones del horno y el dispositivo montado para fundir se describen en un trabajo previo [27].

El proceso para lograr la minimización del oxígeno presente en la cámara del horno durante la fundición involucraba los siguientes pasos:

- obtener vacío por bomba mecánica dentro de la cámara
- purgar varias veces con argón
- estabilizar el flujo de argón mediante válvula de escape
- fundir una pequeña cantidad de un metal convenientemente elegido para absorber el oxígeno residual (normalmente denominado “getter” o absorbedor de gases residuales).

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

Cada botón se refundió 4 veces sin cambiar las condiciones dentro de la cámara, invirtiendo cada vez el botón formado, para lograr homogeneización. Las condiciones de cada etapa, seleccionadas luego de la optimización de las variables del proceso fueron: la intensidad de corriente entre 100 y 200 Amperes y la duración de la operación de fundición en cada etapa de 30 a 60 segundos

Otro aspecto que se debe tener en cuenta en aleaciones de este sistema, es la pérdida de material por evaporación durante la fundición. Los aleantes con los que se trabajó poseen una diferencia importante entre sus temperaturas de fusión. El Zr funde a 1855°C, el Ti funde a 1670°C y el Sn funde a 232°C y evapora a 2625°C.

Para determinar la composición definitiva de cada aleación se recalcularon los valores de las concentraciones de las trece aleaciones y se adjudicaron los errores teniendo en cuenta las tres posibilidades extremas de pérdida de material, es decir:

- Todo lo perdido es Zr
- Todo lo perdido es Ti
- Todo lo perdido es Sn

Finalmente, las concentraciones definitivas de las aleaciones no muestran diferencias significativas con las concentraciones nominales. Es por esto que en adelante se utilizarán las concentraciones nominales para la individualización de las aleaciones.

El error máximo en la composición en cada aleación es de 0,1 % at. para cada elemento interviniente.

2.4 TRATAMIENTOS ISOTÉRMICOS

Para realizar los tratamientos térmicos de homogeneización y de equilibrio, se usó un horno con resistencia de Kanthal marca Chevenard-Journier y un controlador de temperatura marca Honeywell modelo UDC-2000.

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

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

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

Al dar por finalizado los tratamientos térmicos las probetas se "templaban", es decir, se enfriaban hasta temperatura ambiente sacando los tubos rápidamente del horno y sumergiéndolos en un recipiente con agua (templado en agua) sin rotura del encapsulado.

En la Tabla 4 se muestran las condiciones de los distintos tratamientos isotérmicos.

Tabla 4: Tratamientos isotérmicos

Temperatura (°C)	Duración (hs.)	Aleaciones tratadas
900 ± 2	750	1 a 9
900 ± 2	1500	1 a 9
1100 ± 2	750	1 a 13
1100 ± 2	1500	1, 4, 6, 7, 9

Las aleaciones con contenido de Sn superior al 37,5 % at. (aleaciones 10 a 13) fueron tratadas isotérmicamente solo a 1100°C. Se decidió realizar un único tratamiento a la temperatura más alta por las dificultades de manipulación de las probetas ya explicado en la sección 1.2

2.5 PULIDO

Mediante un adecuado pulido de la superficie de las muestras metálicas es posible visualizar las fases presentes. En algunos casos la observación y diferenciación de las fases es mejorada luego de ser atacados los especímenes usando convenientes reactivos.

2.5.1 PULIDO MECÁNICO

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

Luego de desbastar con papel de 1200, se continuaba el pulido usando polvo de diamante de 6 y 1 μm .

2.5.2 PULIDO ATAQUE

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

Se usaron en dos concentraciones diferentes:

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

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

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

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

2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Se utilizaron tres técnicas:

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

2.6.1 OBSERVACIÓN POR MICROSCOPIA ÓPTICA

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

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

2.6.2 OBSERVACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

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

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

2.6.3 DETERMINACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Para obtener los espectros de rayos X se empleó un difractómetro tipo PW3710 BASED PHILLIPS. Se utilizó radiación $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ del Cu con monocromador para evitar la radiación

K β . Los datos fueron procesados mediante el programa PC-APD que contiene el sistema de análisis que acompaña al difractómetro.

En todos los casos las muestras fueron analizadas bajo la forma de polvos. Este se obtuvo limando con lima diamantada.

2.6.3.1 IDENTIFICACIÓN DE LAS FASES

Se obtuvieron espectros complejos debido a que las muestras analizadas eran polifásicas.

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

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

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

Una vez identificados los picos se realizaron estimaciones semicuantitativas de las cantidades relativas de cada fase.

2.6.4 ANÁLISIS CON MICROSONDA ELECTRÓNICA

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

El microanálisis cuantitativo se realizó con una Microsonda Electrónica CAMECA SX50, operando con un potencial acelerador de 20 KV. La microsonda electrónica utiliza un haz de electrones acelerados focalizado sobre el punto de la muestra a analizar. Allí se produce la emisión de radiación X característica de todos los elementos presentes en el microvolumen estudiado. Esta radiación es analizada mediante espectrómetros con cristales monocromadores.

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

2.6.4.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS Y MATERIALES USADOS COMO PATRONES

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

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

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

El proceso que en definitiva se empleó fue el siguiente: las muestras fueron desbastadas con papel abrasivo de carburo de silicio hasta granulometría 1200, luego pulidas con pasta de diamante de 6 y 1 μm .

Los patrones utilizados fueron extraídos de los mismos metales que se utilizaron para fabricar las aleaciones. Las impurezas que contienen los patrones se detallan en la sección 2.2.

Las mediciones se realizaban inmediatamente después de finalizada la preparación de los materiales.

2.6.5 ANÁLISIS CON EDS

Se utilizó esta técnica para cotejar los resultados obtenidos de microsonda con otro método de medición de microanálisis cuantitativo. Las muestras estudiadas pertenecen a un determinado tratamiento isotérmico que no necesariamente es el de equilibrio. Se pretendió poder realizar mediciones en todas las fases a estudiar para evaluar la precisión de este método semicuantitativo en fases del sistema estudiado.

Se utilizó un equipo detector dispersivo en energías de Rayos X EDS DX4 adosado al microscopio electrónico de barrido, cuyo límite de detección es aproximadamente 1 micrón cúbico.

Los patrones utilizados y la preparación de los mismos se describen en la sección 2.6.4.1.

Las muestras a analizar fueron pulidas hasta polvo de diamante 1 μ m (ver sección 2.5.1)

Para todas las mediciones se trabajó con un aumento de 1600x y los tiempos de adquisición eran de 60 segundos.

3 RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos aplicando las distintas técnicas de caracterización.

Se comentan algunos resultados específicos concernientes a cada técnica en particular que permitirán esclarecer la discusión posterior de los mismos en su conjunto.

Seguidamente se hará la discusión de los resultados en conjunto y se compararán con los publicados obtenidos por otros autores.

Finalmente se presentarán los cortes isotérmicos en donde se proponen los equilibrios entre las distintas fases a 900 y 1100°C.

En lo que sigue, la nomenclatura utilizada para definir las fases presentes en los distintos equilibrios es la siguiente:

- a) Se denomina simplemente líquido L a la fase fluida condensada, en cuya composición pueden estar presentes uno, dos o los tres elementos del sistema estudiado (Zr, Ti, Sn).
- b) Si en una fase existe solubilidad total entre dos de los tres elementos presentes, se escriben entre paréntesis los dos elementos que la forman. De este modo, en el compuesto denominado $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$ o en las soluciones sólidas $\alpha(\text{Zr,Ti})$ y $\beta(\text{Zr,Ti})$ el Zr y el Ti son intercambiables entre sí en todo el intervalo de concentraciones posibles.
- c) La fase cuya estructura cristalina coincide con la correspondiente a la de un compuesto intermetálico en los sistemas binarios Zr-Sn o Ti-Sn, se nombra simplemente con la notación que identifica al compuesto binario. Ejemplo: Zr_4Sn , ZrSn_2 , Zr_5Sn_4 , Ti_2Sn , Ti_3Sn , Ti_6Sn_5 , etc.

En los casos b) y c) existe siempre solubilidad del tercer elemento no mencionado en la fórmula. La concentración de este último en el compuesto surgirá de las conclusiones a las que se arriben en este capítulo.

3.1 ANÁLISIS METALOGRAFICO

En esta sección se tienen en cuenta los estudios realizados por microscopía óptica y MEB.

En la Tabla 5 se detallan las fases identificadas en cada una de las muestras provenientes de las diferentes etapas del estudio: de fundición y tratamientos isotérmicos.

Los resultados de los tratamientos térmicos corresponden a los de los tiempos más prolongados de exposición y permiten asegurar el alcance del equilibrio en cada temperatura y para cada aleación. De este modo se consideran:

- Para las muestras 1 a 9 el tratamiento de 1500 hs a 900°C
- Para las aleaciones 1, 4, 6, 7 y 9 el tratamiento de 1500 hs a 1100°C
- Para las muestras 2, 3, 5, 8, 11, 12 y 13 el tratamiento de 750 hs. a 1100°C

Las fases se ordenan en la tabla considerando las cantidades relativas (de mayor a menor) presentes en cada espécimen.

Tabla 5: Fases identificadas mediante análisis metalográfico

Aleación	de fundición	900°C	1100°C
1	β^t	$\beta^t, (Zr,Ti)_5Sn_3$	$\beta^t, (Zr,Ti)_5Sn_3$
2	$(Zr,Ti)_5Sn_3, \beta^t$	$(Zr,Ti)_5Sn_3, \beta^t$	$(Zr,Ti)_5Sn_3, \beta^t$
3	$\beta^t, (Zr,Ti)_5Sn_3$	$\beta^t, (Zr,Ti)_5Sn_3$	$\beta^t, (Zr,Ti)_5Sn_3$
4	$\beta^t, (Zr,Ti)_5Sn_3$	$\beta^t, (Zr,Ti)_5Sn_3$	$\beta^t, (Zr,Ti)_5Sn_3$
5	$Ti_3Sn, (Zr,Ti)_5Sn_3$	$Ti_3Sn, (Zr,Ti)_5Sn_3$	$Ti_3Sn, (Zr,Ti)_5Sn_3$
6	β^t	$\beta^t, Ti_3Sn, (Zr,Ti)_5Sn_3$	$\beta^t, Ti_3Sn, (Zr,Ti)_5Sn_3$
7	Ti_2Sn, Ti_3Sn	Ti_2Sn, Ti_3Sn	$Ti_3Sn, (Zr,Ti)_5Sn_3, Ti_2Sn$
8	$Ti_3Sn, (Zr,Ti)_5Sn_3$	$Ti_3Sn, (Zr,Ti)_5Sn_3$	$Ti_3Sn, (Zr,Ti)_5Sn_3$
9	β^t	$\alpha Zr, Zr_4Sn$	$\beta^t, Zr_4Sn, (Zr,Ti)_5Sn_3$
10	$Zr_5Sn_4, (Zr,Ti)_5Sn_3$	-	-
11	$Zr_5Sn_4, (Zr,Ti)_5Sn_3, \beta Sn$	-	$Zr_5Sn_4, (Zr,Ti)_5Sn_3$
12	$Zr_5Sn_4, (Zr,Ti)_5Sn_3, \beta Sn$	-	$Zr_5Sn_4, Ti_6Sn_5, \beta Sn(L)$
13	$Zr_5Sn_4, \beta Sn, (Zr,Ti)_5Sn_3$	-	$Zr_5Sn_4, \beta Sn(L), ZrSn_2$

Se denomina β transformada (β^t) a la fase $\alpha(Zr,Ti)$ de estructura hcp que se forma debido al enfriamiento impuesto y con morfología diferente a la de la fase $\alpha(Zr,Ti)$ que se presenta en el

diagrama binario [6] y que indica que a la temperatura del equilibrio la fase correspondiente es la $\beta(\text{Zr,Ti})$ de estructura bcc.

Se identifica como αZr a la solución sólida de estructura hcp con solubilidades parciales de Ti y Sn.

Se denomina $\beta\text{Sn(L)}$ a la fase identificada como Sn sólido de estructura tetragonal a temperatura ambiente pero que a la temperatura del equilibrio se encuentra en el estado líquido.

La muestra tratada isotérmicamente a 1100°C de la aleación 10 no pudo ser analizada metalográficamente debido a que se pulverizó al entrar en contacto con aire inmediatamente después de haber abierto el encapsulado.

En la Figura 17 se presenta una micrografía representativa de la estructura de fundición de la aleación 1 (Zr - 15,1 % at. Ti - 15,2 % at. Sn). La probeta fue pulida hasta diamante de granulometría 1 μm y seguidamente fue atacada con la solución 60:20:20 diluida al 50%. La imagen que se observa es típica de las muestras con estructura tipo Widmanstätten. Dicha estructura se hace presente debido al enfriamiento de la aleación al finalizar el proceso de fabricación. Se observa una única fase (β^1) de granos grandes. Esta estructura se repite en las muestras de fundición de las aleaciones 6 y 9.

La Figura 18 presenta una micrografía correspondiente a la muestra tomada de la aleación 1 tratada isotérmicamente durante 1500 hs. a 900°C y templada en agua. La probeta fue pulida mecánicamente hasta pasta de diamante de 1 μm . Se puede observar la presencia de dos fases: un compuesto que precipita en borde de grano e intragranularmente conocido como $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$ en una matriz identificada como β^1 . Las manchas oscuras que se observan sobre el $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$ en borde de grano se deben a la presencia de una capa de óxido muy frágil que está presente en este compuesto en todas las aleaciones de circonio que poseen Sn como aleante.

En la Figura 19 se presenta una micrografía representativa de la estructura de fundición de la aleación 3 (Zr - 34,8 % at. Ti - 19,7 % at. Sn). La probeta fue pulida hasta diamante de granulometría 1 μm . Se identifican dos fases: El compuesto denominado $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$ y la solución sólida β^1 . Se observan granos grandes y facetados del compuesto $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$ debido a la precipitación primaria que ocurre durante el enfriamiento, el líquido remanente solidifica posteriormente con una estructura tipo eutéctica integrada por granos facetados del compuesto $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$ más pequeños que los de la precipitación primaria y β^1 . Se observan algunos granos del compuesto $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$ cubiertos por una capa de óxido.

Figura 17:

Estructura de fundición, aleación 1.

Pulida a diamante de $1\mu\text{m}$

Estructura tipo Widmanstätten

Se observa una única fase (β')

de granos grandes. Escala $10\mu\text{m}$.

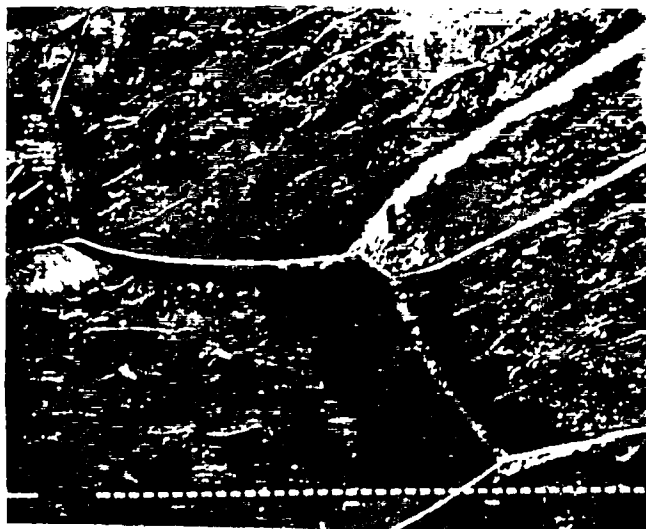


Figura 18:

Aleación 1, 1500 hs. a 900°C .

Pulida a diamante de $1\mu\text{m}$

Precipitados de $(\text{Zr,Ti})_3\text{Sn}_3$

en matriz β' . Escala $10\mu\text{m}$.



En la Figura 20 se presenta una micrografía que corresponde a la muestra tomada de la aleación 3 tratada isotérmicamente durante 1500 hs. a 900°C y templada en agua. La probeta fue pulida hasta diamante de 1µm. Las fases que están presentes luego del tratamiento isotérmico son las mismas que en la muestra de fundición. La única diferencia observable al microscopio es que los bordes del compuesto $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$ se observan más redondeados debido a la evolución a la temperatura de tratamiento.

La Figura 21 presenta una micrografía correspondiente a la muestra tomada de la aleación 3 tratada isotérmicamente durante 750 hs. a 1100°C y templada en agua. La probeta fue pulida hasta diamante de granulometría 1µm y seguidamente fue atacada con la solución 60:20:20 diluida al 50%. Las fases presentes son las mismas que se observaron en la estructura de fundición (Figura 19). En este caso, el ataque revela las fisuras que están en el compuesto $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$. Se observa que dichas fisuras atraviesan completamente los granos (o agujas) alineándose en forma paralela, es por eso que las fisuras son observables según la orientación del grano. La presencia de estas fisuras también es una observación común en aleaciones de circonio con alto contenido de estaño.

Las observaciones realizadas en las muestras pertenecientes a la aleación 2 (Zr - 14,8 % at. Ti - 28,7 % at. Sn) son coincidentes con las desarrolladas para la aleación 3.

En la Figura 22 se presenta una micrografía correspondiente a la aleación 4 (Zr - 54,4 % at. Ti - 21,0 % at. Sn) tratada isotérmicamente durante 1500 hs. a 900°C y templada en agua. La probeta fue pulida mecánicamente hasta pasta de diamante de 1µm. Se observa una estructura tipo eutéctica compuesta por colonias de distintas orientaciones integradas por las fases β^1 y $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$. La evolución de esta aleación es similar a la de las aleaciones 2 y 3. La diferencia es que no se observa en la aleación 4 precipitación primaria del compuesto intermetálico $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$.

En la Figura 23 se presenta una micrografía que corresponde a la muestra tomada de la aleación 6 (Zr - 74,8 % at. Ti - 14,8 % at. Sn) tratada isotérmicamente durante 1500 hs. a 900°C y templada en agua. La probeta fue pulida hasta diamante de 1µm. Se observa claramente la precipitación de los compuestos $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$ y Ti_3Sn en una matriz β^1 .

En la Figura 24 se presenta una micrografía obtenida en la microsonda electrónica correspondiente a la aleación 7 (Zr - 67,0 % at. Ti - 30,3 % at. Sn) tratada isotérmicamente durante 750 hs. a 1100°C y templada en agua. La probeta fue pulida mecánicamente hasta pasta de diamante de 1µm. La imagen se obtuvo mediante la detección de electrones retrodifundidos.

Figura 19:

Estructura de fundición, aleación 3.

Pulida diamante $1\mu\text{m}$.

Se observan granos grandes y facetados de $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$ y una estructura tipo eutéctica integrada $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$ y β^1 .

Escala $10\mu\text{m}$.



Figura 20:

Aleación 3, 1500 hs. a 900°C .

Pulida diamante $1\mu\text{m}$.

Los granos del $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$ se observan más redondeados debido a la evolución a la temperatura de tratamiento.

Escala $10\mu\text{m}$.



Figura 21:

Aleación 3, 750 hs. a 1100°C .

Atacada con 60:20:20 al 50%.

Se revelan las fisuras que están en el $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$. Escala $10\mu\text{m}$.



Figura 22:

Aleación 4, 1500 hs. a 900°C.

Pulida diamante 1μm.

Se observan colonias eutécticas de distintas orientaciones de las fases β^t y (Zr,Ti)₅Sn₃. Escala 10μm



Figura 23:

Aleación 6, 1500 hs. a 900°C.

Pulida diamante 1μm.

Se observa precipitación de (Zr,Ti)₅Sn₃ y Ti₃Sn en una matriz β^t. Escala 10μm.



Figura 24:

Aleación 7, 750 hs. a 1100°C.

Pulida diamante 1μm

Micrografía de microsonda electrónica.

Se observa formación de (Zr,Ti)₅Sn₃ (Zona clara) a expensas de Ti₃Sn (oscura) y Ti₂Sn (gris).

Escala 10μm.



Se observa claramente la formación de la fase $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$ (Zona clara) a expensas de las fases Ti_3Sn (oscura) y Ti_2Sn (gris). Esta observación llevó a la decisión de duplicar el tiempo de tratamiento térmico de esta aleación.

Las tres micrografías que siguen pertenecen a la aleación 9 (Zr - 5,0 % at. Ti - 11,4 % at. Sn). En la Figura 25 se presenta una micrografía representativa de la estructura de fundición. La probeta fue pulida mecánicamente hasta pasta de diamante de $1\mu\text{m}$ y atacada con la solución denominada 60:20:20 diluida al 50%. Se observa una estructura tipo Widmanstätten. En la Figura 26 se presenta una micrografía que corresponde a la muestra tratada isotérmicamente durante 1500 hs. a 900°C y templada en agua. La probeta fue pulida hasta diamante de $1\mu\text{m}$ y atacada con 60:20:20 al 50%. Se observa claramente la precipitación de la fase Zr_4Sn en una matriz αZr . La identificación de la matriz como αZr se determinó debido a la ausencia de estructura tipo Widmanstätten. La Figura 27 presenta una micrografía correspondiente a la muestra tratada isotérmicamente durante 1500 hs. a 1100°C y templada en agua. La probeta fue pulida hasta diamante de granulometría $1\mu\text{m}$ y seguidamente fue atacada con la solución 60:20:20 diluida al 50%. Aquí se observa la precipitación de Zr_4Sn (granos grandes) y $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$ (granos pequeños de bordes brillantes) en una matriz que presenta claramente una estructura tipo Widmanstätten que corresponde a la fase β' .

Finalmente se presentan tres micrografías (Figura 28, Figura 29 y Figura 30) que corresponden a la aleación 12 (Zr - 44,0 % at. Ti - 45,4 % at. Sn) tratada isotérmicamente durante 750 hs. a 1100°C y templada en agua. Las micrografías pertenecen a la superficie de la probeta que quedó hacia arriba dentro del horno durante el tratamiento térmico y fueron tomadas inmediatamente después del templado. Lo que se observa es una superficie de aproximadamente 200 micrones de profundidad en la que el líquido que contenía percoló quedando el compuesto intermetálico expuesto.

3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Esta técnica se utilizó, en general, con el único objetivo de identificar en forma precisa las fases presentes en cada muestra. Es por ello que se tomaron espectros con barridos extendidos entre los ángulos $2\theta=10^\circ$ y $2\theta=120^\circ$ con un paso de 0.03° y con 0,5 segundos por paso. Las fases identificadas confirman las presentadas en la Tabla 5.

Figura 25:

Aleación 9, estructura de fundición.

Atacada con 60:20:20 al 50%.

Se observa estructura tipo Widmanstätten.

Escala 10 μ m.



Figura 26:

Aleación 9, 1500 hs. a 900°C.

Atacada con 60:20:20 al 50%.

Se observa precipitación de Zr_4Sn

en matriz αZr . No se observa estructura

tipo Widmanstätten. Escala 10 μ m.



Figura 27:

Aleación 9, 1500 hs. a 1100°C.

Atacada con 60:20:20 al 50%.

Se observa precipitación de Zr_4Sn

(granos grandes) y $(Zr,Ti)_3Sn_3$

(granos pequeños de bordes brillantes)

en una matriz de estructura tipo

Widmanstätten (β') Escala 10 μ m

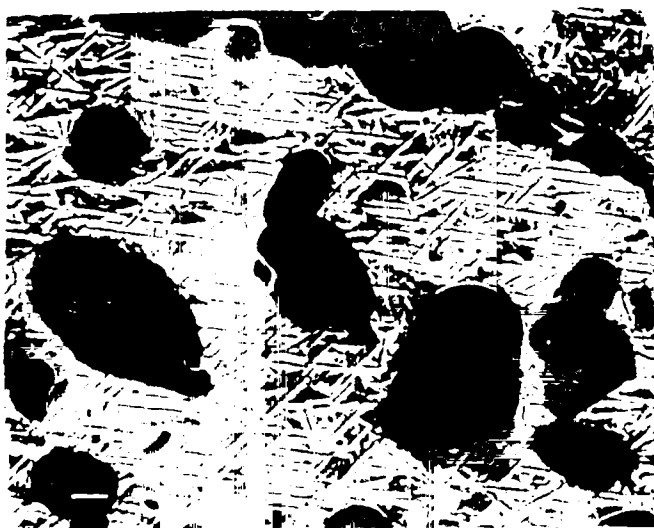


Figura 28:

Aleación 12, 750 hs. a 1100°C.

Superficie de la probeta templada.

Se observa que el líquido percoló quedando el compuesto intermetálico expuesto. Escala 10μm.



Figura 29:

Aleación 12, 750 hs. a 1100°C.

Se destacan los cristales facetados

Escala 10μm.



Figura 30:

Aleación 12, 750 hs. a 1100°C.

Imagen de aproximación del monocristal.

Escala 10μm



Dada la condición de polvo de la muestra 10 al ser térmicamente tratada a 1100°C, sólo pudo aplicarse la difracción de Rayos X para realizar la caracterización de las fases presentes. Se tomó un espectro más refinado barriendo entre $2\theta=20^\circ$ y $2\theta=80^\circ$ con un paso de 0.02° y con 1 o 2 segundos por paso. Se utilizó, además, el método de Rietveld para el análisis del espectro complejo obtenido.

El espectro correspondiente a la aleación 10 tratada a 1100°C se presenta en la Figura 31. Se incluye el espectro de fases propuestas, simulado por el método de Rietveld.

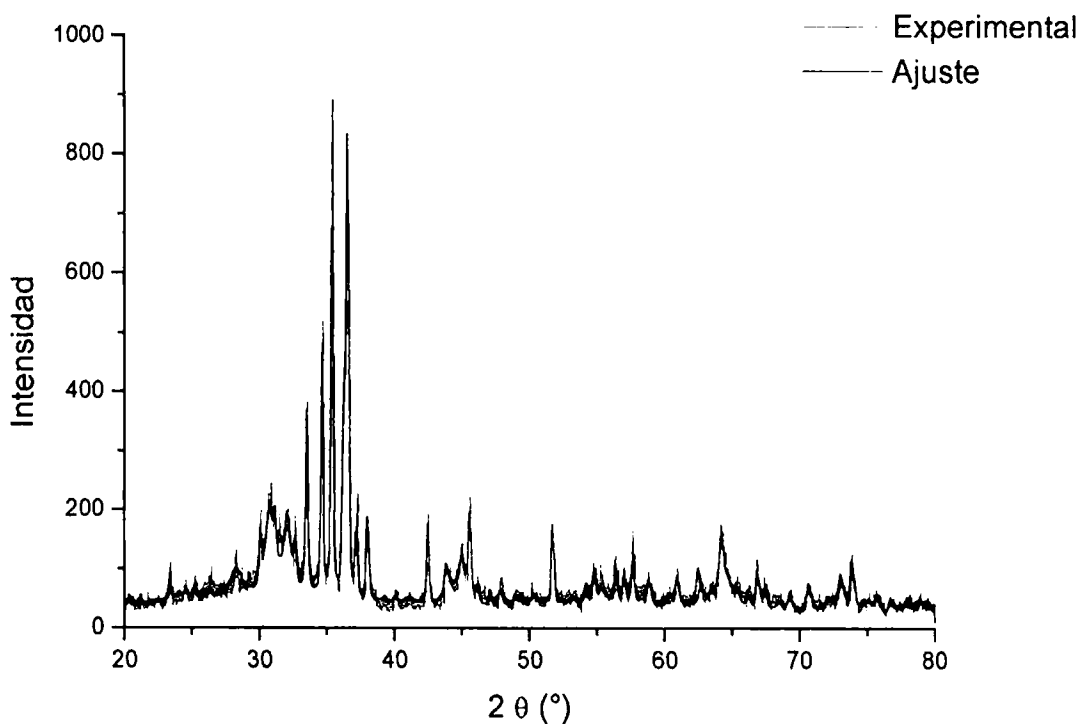


Figura 31: Espectro de difracción de rayos X y simulación por método de Rietveld.

Las fases que se incluyen en el diagrama simulado son: Zr_5Sn_3 ; Zr_5Sn_4 ; βSn ; $ZrSn_2$ y ZrO_2 .

En la Tabla 6 se presentan los parámetros de red experimentales calculados para cada fase identificada en la aleación 10 a 1100°C y se comparan con los publicados en la revisión del sistema binario Zr-Sn [9].

Las fracciones en volumen de cada fase son aproximadas y provenientes del ajuste impuesto, el error es del orden del 5%.

Tabla 6: Parámetros de red de las fases presentes en la aleación 10 a 1100°C

Fases	%Vol.	Parám. red (Å)	otros autores	este trabajo	diferencia(%)
Zr ₅ Sn ₃	13	a	8,462	8,384 ± 0,001	-0,92
		c	5,797	5,742 ± 0,001	-0,95
Zr ₅ Sn ₄	31	a	8,759	8,794 ± 0,001	0,40
		c	5,916	5,945 ± 0,001	0,50
βSn	16	a	5,8317	5,822 ± 0,002	-0,17
		c	3,1813	3,180 ± 0,002	-0,04
ZrSn ₂	11	a	9,573	9,577 ± 0,001	0,04
		b	5,644	5,644 ± 0,001	0
		c	9,927	9,936 ± 0,002	0,09

La circonia (ZrO₂) no se incluye en la Tabla 6 porque hay un único pico que ajusta nítidamente.

Los picos correspondientes al βSn son muy anchos, indicando un tamaño de partículas muy pequeño o un nivel alto de microdeformaciones.

Existen muy pocos picos de menor intensidad en el diagrama experimental que no son fácilmente atribuibles a alguna de las fases propuestas.

Las fases indicadas son las que mejor ajustan teniendo en cuenta distintas variantes propuestas, pero no se puede concluir, a partir solamente del análisis del diagrama de difracción de Rayos X, que éstas sean las fases presentes en la aleación 10 a 1100°C. Se necesitan otras evidencias.

De confirmarse la presencia de estas cuatro fases, se puede asegurar que no se alcanzó el equilibrio final en esta muestra.

3.3 MICROANÁLISIS CUANTITATIVO

3.3.1 POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA

Esta técnica se aplicó en algunas aleaciones en las primeras etapas del trabajo para verificar la concordancia entre los resultados extraídos de esta técnica semicuantitativa y los brindados por

la microsonda electrónica (que es la técnica principal de análisis cuantitativo utilizada en este trabajo).

Los resultados permiten concluir que en el sistema Zr-Ti-Sn los elementos prácticamente no interfieren entre sí al cuantificarlos por el método de dispersión por energía de emisiones características (EDS).

En las Tabla 7 y Tabla 8 se presentan resultados que corresponden a las aleaciones tratadas isotérmicamente a 900 y 1100°C durante 750 hs.

Tabla 7: Composición de las fases a 900°C por EDS

Aleación	Fase	% en átomos		
		Zr	Ti	Sn
1	β^t (Zr,Ti) ₅ Sn ₃	65,1 ± 0,8	27,6 ± 0,7	7,3 ± 0,3
		57,6 ± 0,6	4,1 ± 0,5	38,3 ± 1,0
2	(Zr,Ti) ₅ Sn ₃ β^t	53,7 ± 1,3	6,8 ± 1,0	39,5 ± 1,4
		42,7 ± 2,0	50,0 ± 1,6	7,3 ± 0,6
3	β^t (Zr,Ti) ₅ Sn ₃	31,9 ± 1,5	62,5 ± 1,5	5,6 ± 0,3
		50,8 ± 2,6	11,7 ± 2,5	37,5 ± 2,2
4	β^t (Zr,Ti) ₅ Sn ₃	9,6 ± 1,1	78,6 ± 0,9	11,8 ± 0,8
		43,2 ± 0,7	19,3 ± 0,8	37,5 ± 0,6
5	Ti ₃ Sn (Zr,Ti) ₅ Sn ₃	3,5 ± 1,0	73,8 ± 1,2	22,7 ± 1,2
		20,1 ± 0,9	45,0 ± 1,5	34,9 ± 1,4
6	β^t	7,6 ± 2,0	84,3 ± 1,7	8,1 ± 0,6
	Ti ₃ Sn	10,3 ± 2,0	72,2 ± 2,0	17,5 ± 0,6
	(Zr,Ti) ₅ Sn ₃	37,9 ± 2,5	23,5 ± 2,5	38,6 ± 1,2

Si bien se pudieron obtener mediciones de todas las fases presentes en los distintos equilibrios, la dispersión en los valores obtenidos, propia de los métodos semicuantitativos, dificulta el análisis. Por esta razón, en el desarrollo de la tesis, se utiliza el análisis en composición por microsonda electrónica como técnica principal del microanálisis cuantitativo.

En las mediciones correspondientes a la aleación 6 no se incluyen resultados del compuesto (Zr,Ti)₅Sn₃ porque no se observó la fase en la probeta.Es decir, luego de 750 hs a 1100°C no alcanzó el equilibrio. Este es alcanzado cuando la muestra es tratada durante más tiempo (1500 hs).

Tabla 8: Composición de las fases a 1100°C por EDS

Aleación	Fase	% en átomos		
		Zr	Ti	Sn
1	β' (Zr,Ti) ₅ Sn ₃	66,7 ± 0,8	24,9 ± 0,8	8,4 ± 0,5
		60,3 ± 1,0	4,9 ± 0,3	34,8 ± 1,1
2	(Zr,Ti) ₅ Sn ₃ β'	56,6 ± 1,3	8,3 ± 1,0	35,1 ± 0,6
		47,9 ± 1,2	44,2 ± 1,3	7,9 ± 0,5
3	β' (Zr,Ti) ₅ Sn ₃	33,1 ± 1,1	59,7 ± 0,9	7,2 ± 0,8
		52,0 ± 1,1	12,5 ± 0,6	35,5 ± 0,7
4	β' (Zr,Ti) ₅ Sn ₃	10,0 ± 1,5	81,3 ± 1,3	8,7 ± 0,5
		41,4 ± 1,4	25,0 ± 1,8	33,6 ± 0,8
5	Ti ₃ Sn (Zr,Ti) ₅ Sn ₃	2,1 ± 0,7	78,0 ± 0,9	19,9 ± 0,3
		17,6 ± 1,8	50,2 ± 1,2	32,2 ± 0,8
6	β' Ti ₃ Sn	6,4 ± 1,8	81,9 ± 2,0	11,7 ± 0,3
		8,5 ± 0,7	69,0 ± 0,9	22,5 ± 0,3
7	Ti ₃ Sn	1,3 ± 1,2	75,6 ± 1,9	23,1 ± 2,2
	(Zr,Ti) ₅ Sn ₃	6,6 ± 1,2	58,9 ± 1,1	34,5 ± 1,0
	Ti ₂ Sn	2,9 ± 0,9	67,0 ± 0,8	30,1 ± 0,6
8	Ti ₃ Sn (Zr,Ti) ₅ Sn ₃	4,7 ± 0,8	74,4 ± 0,8	20,9 ± 0,4
		29,5 ± 2,0	36,3 ± 1,1	34,2 ± 1,2
9	β'	80,7 ± 0,4	10,7 ± 0,6	8,6 ± 0,5
	Zr ₄ Sn	73,1 ± 0,9	4,9 ± 0,8	22,0 ± 0,7
	(Zr,Ti) ₅ Sn ₃	57,6 ± 0,8	1,9 ± 0,6	40,5 ± 0,8

3.3.2 POR DISPERSIÓN EN LONGITUD DE ONDA

Se tomaron al menos treinta mediciones puntuales en cada una de las fases presentes en cada muestra analizada.

Los errores de las composiciones de cada elemento presente en una determinada fase se deben principalmente a la dispersión de los valores medidos en distintos puntos de la muestra.

La superficie mínima sobre la que se midió era de un micrón cuadrado.

En la Tabla 9 se presentan las composiciones medidas de todas las fases identificadas en la estructura de fundición de las diferentes aleaciones.

De los resultados obtenidos se destaca que:

- En las aleaciones 1, 6 y 9 se identificó una única fase (β') cuya composición equivale a la composición global de la aleación.

Tabla 9: Composición de las fases en especímenes con estructura de fundición

Aleación	Fase	% en átomos		
		Zr	Ti	Sn
1	β^t	$69,7 \pm 0,3$	$15,1 \pm 0,3$	$15,2 \pm 0,5$
2	$(Zr,Ti)_5Sn_3$	$56,5 \pm 0,4$	$6,0 \pm 0,6$	$37,5 \pm 0,4$
	β^t	$56,0 \pm 0,4$	$34,0 \pm 0,6$	$10,0 \pm 0,7$
3	β^t	$43,0 \pm 0,5$	$45,4 \pm 0,6$	$11,6 \pm 0,7$
	$(Zr,Ti)_5Sn_3$	$52,2 \pm 0,4$	$11,3 \pm 0,8$	$36,5 \pm 0,6$
4	β^t	$15,1 \pm 0,9$	$73,2 \pm 1,0$	$11,7 \pm 0,5$
	$(Zr,Ti)_5Sn_3$	$40,7 \pm 0,6$	$22,7 \pm 0,7$	$36,5 \pm 0,5$
5	Ti_3Sn	$5,1 \pm 0,4$	$69,8 \pm 0,3$	$25,1 \pm 0,3$
	$(Zr,Ti)_5Sn_3$	$22,3 \pm 0,6$	$40,5 \pm 0,4$	$37,2 \pm 0,4$
6	β^t	$10,4 \pm 0,4$	$74,7 \pm 0,8$	$14,9 \pm 0,6$
7	Ti_3Sn	$1,7 \pm 0,3$	$72,8 \pm 0,3$	$25,4 \pm 0,4$
	Ti_2Sn	$3,0 \pm 0,5$	$64,2 \pm 0,7$	$32,8 \pm 0,4$
8	Ti_3Sn	$6,3 \pm 0,8$	$68,5 \pm 0,9$	$25,2 \pm 0,3$
	$(Zr,Ti)_5Sn_3$	$23,3 \pm 0,7$	$39,7 \pm 0,8$	$37,0 \pm 0,6$
9	β^t	$83,2 \pm 0,5$	$5,0 \pm 0,5$	$11,8 \pm 0,7$
10	Zr_5Sn_4	$52,8 \pm 0,6$	$2,8 \pm 0,5$	$44,4 \pm 0,6$
	$(Zr,Ti)_5Sn_3$	$58,2 \pm 0,5$	$1,8 \pm 0,7$	$40,0 \pm 0,9$
11	Zr_5Sn_4	$32,0 \pm 0,7$	$22,0 \pm 0,7$	$46,0 \pm 0,6$
	$(Zr,Ti)_5Sn_3$	$40,0 \pm 0,8$	$18,0 \pm 0,9$	$42,0 \pm 0,7$
	βSn	2,5...	2,5...	95,0...
12	Zr_5Sn_4	$11,0 \pm 1,0$	$44,0 \pm 1,2$	$45,0 \pm 0,8$
	$(Zr,Ti)_5Sn_3$	$13,0 \pm 0,5$	$45,0 \pm 0,7$	$42,0 \pm 0,4$
	βSn	0	0	100
13	Zr_5Sn_4	$35,0 \pm 0,7$	$19,0 \pm 0,8$	$46,0 \pm 0,6$
	βSn	0	0	100
	$(Zr,Ti)_5Sn_3$	$35,8 \pm 0,5$	$25,7 \pm 0,7$	$38,5 \pm 0,6$

- En la fase β^t , se midieron concentraciones de Sn entre 10,0 y 15,2 % at. para diferentes concentraciones globales de aleaciones.
- En el compuesto $(Zr,Ti)_5Sn_3$ la concentración de Sn varía hasta un máximo de 5,5 % en torno al valor de concentración estequiométrica (37,5 % at.) dependiendo de la aleación en que se midió.
- En la fase Zr_5Sn_4 se observa que el Ti alcanza concentraciones de hasta 44 % at. sustituyendo al Zr. En la aleación 12 se identificaron dos fases que son muy próximas en composición, Zr_5Sn_4 y $(Zr,Ti)_5Sn_3$. Identificar diferentes fases tan próximas en

composición fue una tarea dificultosa. Algo similar ocurre en el sistema Zr-Sn con las fases Zr_5Sn_4 y Zr_5Sn_3 , tema que ya fue discutido en la sección 1.2.1.

En la Tabla 10 se presentan las composiciones de equilibrio (ver sección 3.1) medidas de todas las fases identificadas en las diferentes aleaciones tratadas isotérmicamente a 900°C.

Tabla 10: Composición de las fases en equilibrio a 900°C

Aleación	Fase	% en átomos		
		Zr	Ti	Sn
1	β^t	$73,5 \pm 0,3$	$20,3 \pm 0,3$	$6,2 \pm 0,2$
	$(Zr,Ti)_5Sn_3$	$60,4 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,2$	$37,1 \pm 0,3$
2	$(Zr,Ti)_5Sn_3$	$56,7 \pm 0,2$	$5,8 \pm 0,4$	$37,5 \pm 0,3$
	β^t	$55,5 \pm 0,5$	$38,7 \pm 0,3$	$5,8 \pm 0,2$
3	β^t	$38,4 \pm 0,3$	$55,4 \pm 0,2$	$6,2 \pm 0,2$
	$(Zr,Ti)_5Sn_3$	$53,6 \pm 0,3$	$9,7 \pm 0,3$	$36,7 \pm 0,4$
4	β^t	$8,9 \pm 0,3$	$81,8 \pm 0,4$	$9,3 \pm 0,2$
	$(Zr,Ti)_5Sn_3$	$46,8 \pm 0,4$	$16,1 \pm 0,4$	$37,1 \pm 0,3$
5	Ti_3Sn	$0,7 \pm 0,2$	$74,3 \pm 0,2$	$25,0 \pm 0,3$
	$(Zr,Ti)_5Sn_3$	$19,6 \pm 0,3$	$43,0 \pm 0,3$	$37,4 \pm 0,3$
6	β^t	$6,4 \pm 0,5$	$84,4 \pm 0,5$	$9,2 \pm 0,2$
	Ti_3Sn	$9,4 \pm 0,4$	$71,3 \pm 0,4$	$19,3 \pm 0,3$
	$(Zr,Ti)_5Sn_3$	$45,8 \pm 0,4$	$17,2 \pm 0,3$	$37,0 \pm 0,4$
7	Ti_2Sn	$2,9 \pm 0,3$	$64,1 \pm 0,3$	$33,0 \pm 0,3$
	Ti_3Sn	$0,2 \pm 0,2$	$74,8 \pm 0,2$	$25,0 \pm 0,3$
8	Ti_3Sn	$4,9 \pm 0,4$	$70,6 \pm 0,4$	$24,5 \pm 0,3$
	$(Zr,Ti)_5Sn_3$	$39,5 \pm 0,6$	$24,0 \pm 0,7$	$36,5 \pm 0,5$
9	αZr	$88,1 \pm 0,4$	$5,8 \pm 0,5$	$6,1 \pm 0,6$
	Zr_4Sn	$77,0 \pm 0,4$	$3,0 \pm 0,3$	$20,0 \pm 0,2$

El análisis de los resultados presentados para las aleaciones tratadas isotérmicamente a 900°C muestra que:

- En la fase β^t se observa una solubilidad de estaño que varía entre 5,8 y 9,3 % at. La solubilidad de este elemento aumenta cuando disminuye el contenido de Zr en la aleación.
- La concentración de Sn en el compuesto $(Zr,Ti)_5Sn_3$ varía entre 36,5 y 37,5 % at. Solamente en la aleación 2 se midieron algunos puntos con concentración de Sn levemente superior a 37,5 % at.
- En el compuesto Ti_3Sn se puede inferir que si la fase no contiene Zr en solución, la concentración de Sn es de 25 % at. (aleaciones 5 y 7). Si existe Zr en solución (máxima

9,4 % at.), la concentración de Sn disminuye a 19,3 % at. Es decir, el Zr reemplazaría al Sn y al Ti en esta fase.

- El Ti_2Sn presente en la aleación 7 solubiliza hasta un 2,9 % at. Zr.
- El Zr_4Sn solubiliza más de un 3 % at. de Ti a expensas de la concentración de Zr manteniendo una concentración de 20 % at. de Sn.

La Tabla 11 corresponde a los resultados de equilibrio obtenidos de las muestras tratadas a 1100°C.

Tabla 11: Composición de las fases en equilibrio a 1100°C

Aleación	Fase	% en átomos		
		Zr	Ti	Sn
1	β^t (Zr,Ti) ₅ Sn ₃	72,1 ± 0,5	18,3 ± 0,5	9,6 ± 0,1
		60,0 ± 0,3	2,8 ± 0,2	37,2 ± 0,2
2	(Zr,Ti) ₅ Sn ₃ β^t	56,8 ± 0,4	6,1 ± 0,3	37,1 ± 0,3
		56,5 ± 0,3	34,6 ± 0,5	8,9 ± 0,2
3	β^t (Zr,Ti) ₅ Sn ₃	40,8 ± 0,4	49,7 ± 0,3	9,5 ± 0,2
		54,2 ± 0,3	9,6 ± 0,3	36,4 ± 0,4
4	β^t (Zr,Ti) ₅ Sn ₃	12,6 ± 0,3	75,3 ± 0,3	12,1 ± 0,2
		44,8 ± 0,3	18,4 ± 0,3	36,8 ± 0,4
5	Ti ₃ Sn (Zr,Ti) ₅ Sn ₃	1,1 ± 0,2	73,7 ± 0,3	25,2 ± 0,2
		17,8 ± 0,3	44,7 ± 0,3	37,5 ± 0,2
6	β^t	10,0 ± 0,2	78,0 ± 0,2	12,0 ± 0,2
	Ti ₃ Sn	10,7 ± 0,2	67,0 ± 0,2	22,3 ± 0,2
	(Zr,Ti) ₅ Sn ₃	45,0 ± 0,6	18,0 ± 0,7	37,0 ± 0,6
7	Ti ₃ Sn	0,4 ± 0,1	74,3 ± 0,2	25,3 ± 0,2
	(Zr,Ti) ₅ Sn ₃	7,5 ± 0,2	55,1 ± 0,3	37,4 ± 0,3
	Ti ₂ Sn	1,4 ± 0,3	65,5 ± 0,4	33,1 ± 0,4
8	Ti ₃ Sn (Zr,Ti) ₅ Sn ₃	5,1 ± 0,2	70,0 ± 0,2	24,9 ± 0,3
		35,2 ± 0,3	28,0 ± 0,4	36,8 ± 0,3
9	β^t	85,5 ± 0,2	5,7 ± 0,3	8,8 ± 0,2
	Zr ₄ Sn	77,2 ± 0,4	2,7 ± 0,2	20,1 ± 0,2
	(Zr,Ti) ₅ Sn ₃	62,1 ± 0,4	0,9 ± 0,2	37,0 ± 0,3
11	Zr ₅ Sn ₄	32,6 ± 0,4	21,5 ± 0,4	45,9 ± 0,2
	(Zr,Ti) ₅ Sn ₃	39,5 ± 0,3	22,3 ± 0,3	38,2 ± 0,2
12	Zr ₅ Sn ₄	12,9 ± 0,4	41,8 ± 0,3	45,3 ± 0,3
	Ti ₆ Sn ₅	4,6 ± 0,3	50,2 ± 0,2	45,2 ± 0,3
	β Sn(L)	0,3....	1,7	98
13	Zr ₅ Sn ₄	36,5 ± 0,4	17,7 ± 0,4	45,8 ± 0,3
	β Sn(L)	0	0	100
	ZrSn ₂	29,9 ± 0,6	3,1 ± 0,3	67,0 ± 0,4

Comparando los resultados obtenidos entre las aleaciones tratadas a 1100°C se puede argüir que:

- La solubilidad de Sn en la fase β^t varía entre 8,8 y 12,1 % at. Se observa mayor solubilidad con menor contenido de Zr.
- El compuesto $(Zr,Ti)_5Sn_3$ presenta una solubilidad mínima de Sn en la muestra 3 de 36,4 % at. y un máximo en la muestra 11 de 38,2 % at. Entonces, el intervalo de concentración de Sn en el compuesto se redujo de 5,5 % at. en las muestras de fundición al 1,8 % at. en las pertenecientes al tratamiento térmico de 1100°C.
- En el compuesto Ti_3Sn se puede inferir que si no contiene Zr en solución, la concentración de Sn es de 25 % at. (aleaciones 5 y 7). En la aleación 6 se midió la concentración máxima de Zr en solución (10,7 % at.), en este caso además, la concentración de Sn disminuyó a 22,3 % at. Es decir, el Zr reemplazaría tanto al Sn como al Ti en esta fase. Ocurre lo mismo que a 900°C.
- El Ti_2Sn presente en la aleación 7 solubiliza hasta un 1,4 % at. Zr.
- El Zr_4Sn solubiliza un máximo de 2,7 % at. de Ti manteniendo el 20 % at. de Sn.
- En el Zr_5Sn_4 la concentración de Sn varía entre 45,3 y 45,9 % at. El intervalo de composiciones sería, en principio, no mayor al 1 % at.
- El compuesto Ti_6Sn_5 se ubica con una concentración atómica porcentual de 45,2 de Sn. Se observa una concentración de 4,6 % at. de Zr que, en principio, reemplazaría a los átomos de Ti.
- El $ZrSn_2$ contiene alrededor del 3,1 % at. de Ti reemplazando átomos de Zr.
- El líquido reconocido como $\beta Sn(L)$ presenta valores de concentración cercanos al Sn puro. Se estima que el líquido se empobrecería en Zr y Ti al solidificar durante el templado debido a que se observan pequeñas partículas que podrían ser precipitados.

3.4 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

A continuación se discuten los resultados del presente trabajo en su conjunto teniendo en cuenta además, las presentaciones previas relacionadas con este sistema y que fueron ya descriptas en el capítulo 1.

Con el fin de establecer un orden en la discusión, se plantearán detalles para cada fase por separado. Se presentarán diagramas de equilibrio de fases experimentales para cada temperatura y sobre ellos se discutirán los equilibrios establecidos.

3.4.1 LA SOLUCIÓN SÓLIDA αZr

En este trabajo, la fase αZr únicamente está presente en la probeta perteneciente a la aleación 9 tratada isotérmicamente a 900°C . En la metalografía correspondiente a esta aleación tratada térmicamente durante 1500 hs (Figura 26) no se observa la estructura tipo Widmanstätten característica de la fase β^t [28].

Este resultado estaría de acuerdo con los resultados presentados por Gonzalez Camus [24] observables en la Figura 14. El carácter peritectoide de la formación de la fase αZr en el sistema binario Zr-Sn (ver sección 1.2.1) indica que la fase αZr presente a 900°C posee una mayor solubilidad de Sn que la fase β . Las aleaciones más ricas en circonio en el presente trabajo son la aleación 1 y la 9. En ambas la concentración de Sn medida para la única solución sólida presente supera 5,8 % at. La aleación con mayor contenido de Sn (2,2 % at.) del trabajo de Gonzalez Camus [24] y que presenta como única fase a β tiene un contenido de Ti de 13 % at. Por esta razón, se concluye que la solución sólida presente en la aleación 9 (que contiene 5,8 % at. de Sn y 6,1 % at. de Ti) es definitivamente la fase αZr . En la aleación 1, en cambio, la concentración de la única solución sólida presente es de 6,2 % at. de Sn y 20,3 % at. de Ti, indicando que la fase es muy probablemente $\beta(\text{Zr,Ti})$. En el caso de la aleación 1 se observa (Figura 18) que la solución sólida presenta estructura tipo Widmanstätten.

3.4.2 LA SOLUCIÓN SÓLIDA $\beta(\text{Zr,Ti})$

Si se observa el diagrama del sistema binario Zr-Ti (Figura 6), la solución sólida de estructura bcc, $\beta(\text{Zr,Ti})$, se encuentra presente entre 900 y 1100°C .

El objetivo está centrado aquí en determinar la solubilidad de Sn para distintas concentraciones de Zr y Ti y, de ser posible, establecer los dominios bifásicos y trifásicos en los que participa la solución denominada $\beta(\text{Zr,Ti})$.

A 900°C, la solución sólida $\beta(\text{Zr,Ti})$ posee un contenido de Sn que varía entre los 5,8 y los 9,3 % at. incrementando el contenido de Sn hacia concentraciones de Ti mayores (Tabla 10). A 1100°C, la fase $\beta(\text{Zr,Ti})$ solubiliza desde un 8,8 hasta un 12,1 % at. de Sn (Tabla 11). El aumento de la solubilidad de Sn a mayor temperatura es esperable y coincide con los resultados presentados para los sistemas binarios Zr-Sn y Ti-Sn.

Los equilibrios trifásicos en donde participa la fase $\beta(\text{Zr,Ti})$ serán presentados en las secciones siguientes.

3.4.3 EL COMPUESTO Zr_4Sn

Esta fase fue identificada solamente en muestras correspondientes a la aleación 9 tratadas isotérmicamente a 900 y 1100°C.

De las mediciones realizadas con microsonda (Tabla 10 y Tabla 11) se desprende además, que la concentración de Sn en la fase corresponde al valor estequiométrico. Esto indicaría que el Ti sustituiría al Zr en la estructura cristalina.

Los equilibrios reconocidos en la probeta correspondiente al tratamiento de 1100°C permitieron establecer el dominio trifásico compuesto por $\beta(\text{Zr,Ti})$, Zr_4Sn y $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$. Las composiciones de cada fase en dicho dominio son:

- a 1100°C
 - $\beta(\text{Zr,Ti})$: Zr – 5,7 % at. Ti – 8,8 % at. Sn
 - Zr_4Sn : Zr – 2,7 % at. Ti – 20,1 % at. Sn
 - $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$: Zr – 0,9 % at. Ti – 37,0 % at. Sn

En la muestra correspondiente al tratamiento de 900°C el Zr_4Sn se encuentra en equilibrio bifásico con la solución sólida αZr . En este caso, el Zr_4Sn contiene 3 % at. de Ti.

3.4.4 EL COMPUESTO Ti_3Sn

Este compuesto está presente en los equilibrios determinados para las aleaciones 5, 6, 7 y 8 a 900 y 1100°C.

En ambas temperaturas se puede determinar, utilizando los resultados correspondientes a la aleación 6 (Tabla 10 y Tabla 11), el campo trifásico integrado por las fases $\beta(\text{Zr,Ti})$, Ti_3Sn y $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$. Las composiciones de cada fase en los equilibrios enunciados son:

- a 900°C
 - $\beta(\text{Zr,Ti})$: Zr – 84,4 % at. Ti – 9,2 % at. Sn
 - Ti_3Sn : Zr – 71,3 % at. Ti – 19,3 % at. Sn
 - $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$: Zr – 17,2 % at. Ti – 37,0 % at. Sn
- a 1100°C
 - $\beta(\text{Zr,Ti})$: Zr – 78,0 % at. Ti – 12,0 % at. Sn
 - Ti_3Sn : Zr – 67,0 % at. Ti – 22,3 % at. Sn
 - $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$: Zr – 18,0 % at. Ti – 37,0 % at. Sn

De los resultados correspondientes a la aleación 7 se puede determinar otro dominio nulivariante formado por las fases Ti_3Sn , $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$ y Ti_2Sn . Las concentraciones de cada fase en este caso son:

- a 1100°C
 - Ti_3Sn : Zr – 74,3 % at. Ti – 25,3 % at. Sn
 - $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$: Zr – 55,1 % at. Ti – 37,4 % at. Sn
 - Ti_2Sn : Zr – 65,5 % at. Ti – 33,1 % at. Sn

Los restantes equilibrios en que participa el Ti_3Sn corresponden a dominios bifásicos.

La máxima concentración de Zr en el compuesto Ti_3Sn a 900°C se midió en la aleación 6 con un 9,4 % at. A 1100°C el porcentaje de Zr máximo fue de 10,7 % at. y se obtuvo de las mediciones correspondientes a la misma aleación. En ambas temperaturas el aumento de concentración de Zr provoca una disminución en la concentración de Ti y de Sn. Este último resultado parece indicar que los átomos de Zr sustituirían a los átomos de Ti y Sn o que se ubicarían en sitios intersticiales de la red. Este es un aspecto que sería de interés estudiar en trabajos futuros.

3.4.5 EL COMPUESTO Ti_2Sn

Este compuesto fue identificado en las muestras pertenecientes a la aleación 7 tratadas isotérmicamente a 900 y 1100°C.

En la probeta correspondiente al tratamiento de 1100°C, el Ti_2Sn se encuentra formando parte de un equilibrio trifásico que ya fue descrito en la sección 3.4.4.

A 900°C, el Ti_2Sn se encuentra en equilibrio con el Ti_3Sn . Observando los resultados presentados en la Tabla 10 se puede inferir un equilibrio trifásico si se tienen en cuenta que las composiciones medidas para la fase Ti_3Sn en las aleaciones 5 y 7 prácticamente coinciden. Se podría entonces dar una composición aproximada para las fases Ti_3Sn , $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$ y Ti_2Sn que constituyen el equilibrio trifásico propuesto. Las concentraciones de cada fase serían aproximadamente:

- a 900°C
 - Ti_3Sn : Zr – 74 % at. Ti – 25 % at. Sn
 - $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$: Zr – 43 % at. Ti – 37,5 % at. Sn
 - Ti_2Sn : Zr – 64 % at. Ti – 33 % at. Sn

3.4.6 EL COMPUESTO $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$

Los equilibrios trifásicos en los que participa el $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$ ya fueron presentados en las secciones anteriores.

Las mediciones de composición presentadas en la Tabla 11 para la fase $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$ permiten asegurar que existe un estrecho intervalo de concentración de Sn en dicho intermetálico. Observando los resultados de las probetas 1 a 9 se puede definir un mínimo de Sn de 37 % at., si tenemos en cuenta la muestra 11, en cambio, se puede decir que el máximo porcentaje de Sn estaría en 38,5 % at. Es decir, el $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$ tiene una concentración de Sn prácticamente constante alrededor del valor estequiométrico del compuesto.

Con respecto a los parámetros de red, se puede concluir que los resultados obtenidos para el $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$ en la aleación 10 (Tabla 14) se corresponden con los presentados por Nowotny y col. [13] y que se observan en la Tabla 2. En ambos trabajos se obtiene una disminución en los parámetros de red a y c con el aumento de concentración de Ti en la fase.

Los resultados obtenidos para el $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$ confirman los presentados por Nowotny y col. [13] en donde sugieren sustitución total entre átomos de Zr y Ti en todo el intervalo de composiciones.

3.4.7 EL COMPUESTO Zr_5Sn_4

El resultado más importante vinculado con el compuesto Zr_5Sn_4 es la confirmación de su presencia en todas las aleaciones que fueron tratadas isotérmicamente a 1100°C y cuya composición global de Sn supera 37,5 % at. Analizando las mediciones de microsonda en las muestras 11 a 13 (Tabla 11) se observa que la concentración de Sn en el Zr_5Sn_4 es prácticamente la composición estequiométrica del compuesto intermetálico.

Es importante también tener en cuenta que en la aleación 11 se han identificado claramente las fases Zr_5Sn_4 y $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$ en equilibrio bifásico entre ellas. Este resultado es relevante para clarificar aspectos dudosos del sistema Zr-Sn discutidos en el capítulo 1.

En la sección 1.2.1 ha sido desarrollada extensamente una discusión en torno a la existencia de una única fase del tipo $\text{Zr}_5\text{Sn}_{3+x}$ o de los compuestos Zr_5Sn_4 y Zr_5Sn_3 en el diagrama de fases Zr-Sn. Si se observan como varían las composiciones de las fases Zr_5Sn_4 y $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$ en el sistema ternario se puede asegurar que los átomos de Ti solamente sustituyen a los de Zr. Teniendo en cuenta esto es de esperar que al extrapolar a 0% at. de Ti ambas fases sigan coexistiendo. De esta manera se comprobaría que a 1100°C los compuestos Zr_5Sn_4 y Zr_5Sn_3 están presentes en equilibrio en el sistema binario Zr-Sn.

3.4.8 EL COMPUESTO Ti_6Sn_5

Este compuesto fue identificado únicamente en la aleación 12 tratada isotérmicamente a 1100°C en equilibrio con el Zr_5Sn_4 y una fase líquida rica en Sn.

El contenido de Zr, a expensas del Ti, es de 4,6 % at. La concentración de Sn en el compuesto es similar a la del Zr_5Sn_4 .

El compuesto fue identificado con estructura hexagonal. En la revisión presentada por Murray [21] que se incluye en la sección 1.2.3 se lo reconoce como $\beta\text{Ti}_6\text{Sn}_5$

3.4.9 EL COMPUESTO ZrSn_2

Este compuesto ha sido identificado a 1100°C en la muestra correspondiente a la aleación 13 en equilibrio con el Zr_5Sn_4 y una fase líquida rica en Sn.

Se midió una concentración de Ti de 3,1 % at. manteniéndose inalterada la concentración de Sn. La solubilidad de Ti en el compuesto había sido sugerida por Nowotny y col. [13] aunque de sus resultados no se desprenden mediciones cuantitativas.

3.4.10 LA SOLUCIÓN SÓLIDA βSn

Esta fase se presenta en las muestras correspondientes a las aleaciones 12 y 13 tratadas isotérmicamente a 1100°C . Además, se ha encontrado βSn en la muestra correspondiente a la aleación 10 pero su presencia podría deberse a una situación de no equilibrio.

Las mediciones de concentración de Zr y Ti en las muestras 12 y 13 harían suponer que la fase estaría compuesta prácticamente por Sn puro. Sin embargo, la información obtenida de las distintas revisiones de los sistemas binarios Zr-Sn y Ti-Sn sugerirían una solubilidad importante de ambos elementos. Se sabe, que la fase líquida rica en Sn de los diagramas binarios antes mencionados, se concentra en Sn durante el enfriamiento. De igual manera, la fase líquida, en este sistema ternario, se estaría enriqueciendo en Sn durante el proceso de enfriamiento. Es decir, a la temperatura de tratamiento la fase líquida debería tener una mayor concentración de Ti y Zr que la que se mide en la muestra ya templada. Por esta razón, se considerará en la propuesta de corte isotérmico del diagrama de fases Zr-Ti-Sn una concentración de Zr y Ti en la fase líquida que se acomode a las concentraciones de dicha fase en los diagramas binarios a cada temperatura considerada.

3.4.11 CORTE ISOTÉRMICO EXPERIMENTAL A 900°C

En la Figura 32 se representan los distintos equilibrios bifásicos y trifásicos que se reconocen en las aleaciones tratadas isotérmicamente a 900°C . Los resultados se grafican sobre un triángulo de Gibbs en donde se ubican las composiciones (en % atómico) de las aleaciones y las de sus correspondientes fases en equilibrio.

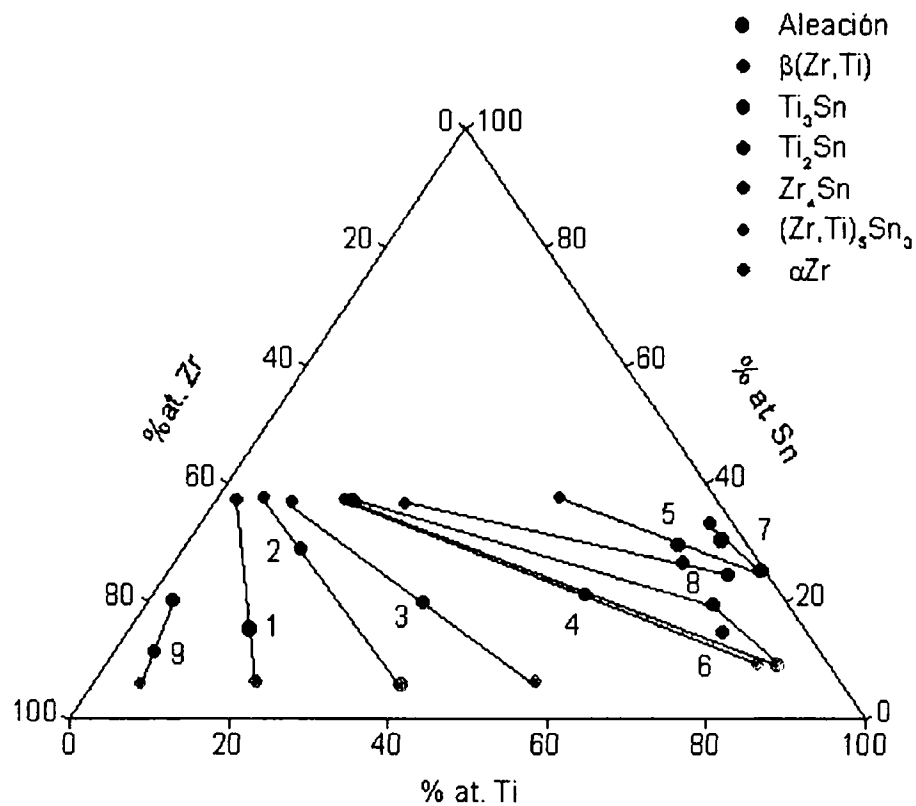


Figura 32: Equilibrios a 900°C

3.4.12 CORTE ISOTÉRMICO EXPERIMENTAL A 1100°C

En la Figura 33 se representan los distintos equilibrios bifásicos y trifásicos que se reconocen en las aleaciones tratadas isotérmicamente a 1100°C. Los resultados se grafican sobre un triángulo de Gibbs en donde se ubican las composiciones (en % atómico) de las aleaciones y las de sus correspondientes fases en equilibrio.

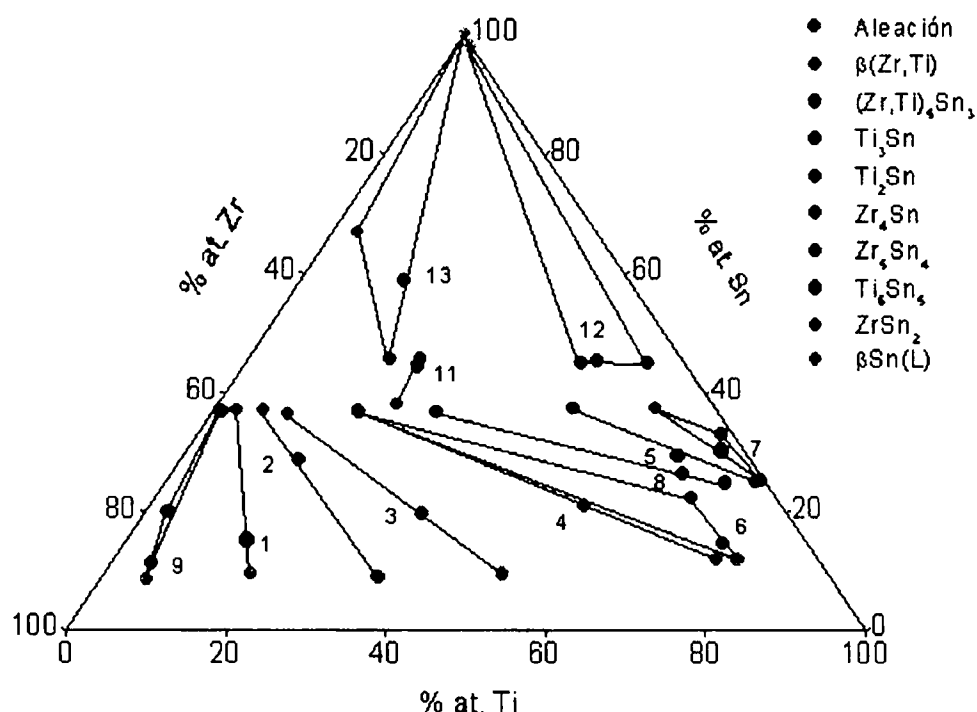


Figura 33: Equilibrios a 1100°C

Los valores medidos de composición de la fase $\beta\text{Sn(L)}$ en las aleaciones 12 y 13 tratadas a 1100°C (Tabla 11 y Figura 33) fueron obtenidos en las muestras templadas (a temperatura ambiente). A 1100°C, el líquido es más rico en Zr y Ti que lo que se mide en la fase $\beta\text{Sn(L)}$ en la muestra templada.

3.5 DIAGRAMA DE EQUILIBRIO PROPUESTO A 900°C

Del análisis de toda la información experimental desarrollada en la presentación de este trabajo, del conocimiento previo de los diagramas binarios directamente relacionados con el sistema Zr-Ti-Sn y de los aportes parciales realizados por distintos autores al conocimiento del

sistema ternario en estudio, surge una propuesta de diagrama de equilibrio para cada temperatura estudiada.

A 900°C se propone el corte isotérmico completo que se presenta en la Figura 34. En él se incluyen los dominios de estabilidad de todas las fases presentes a la temperatura estudiada.

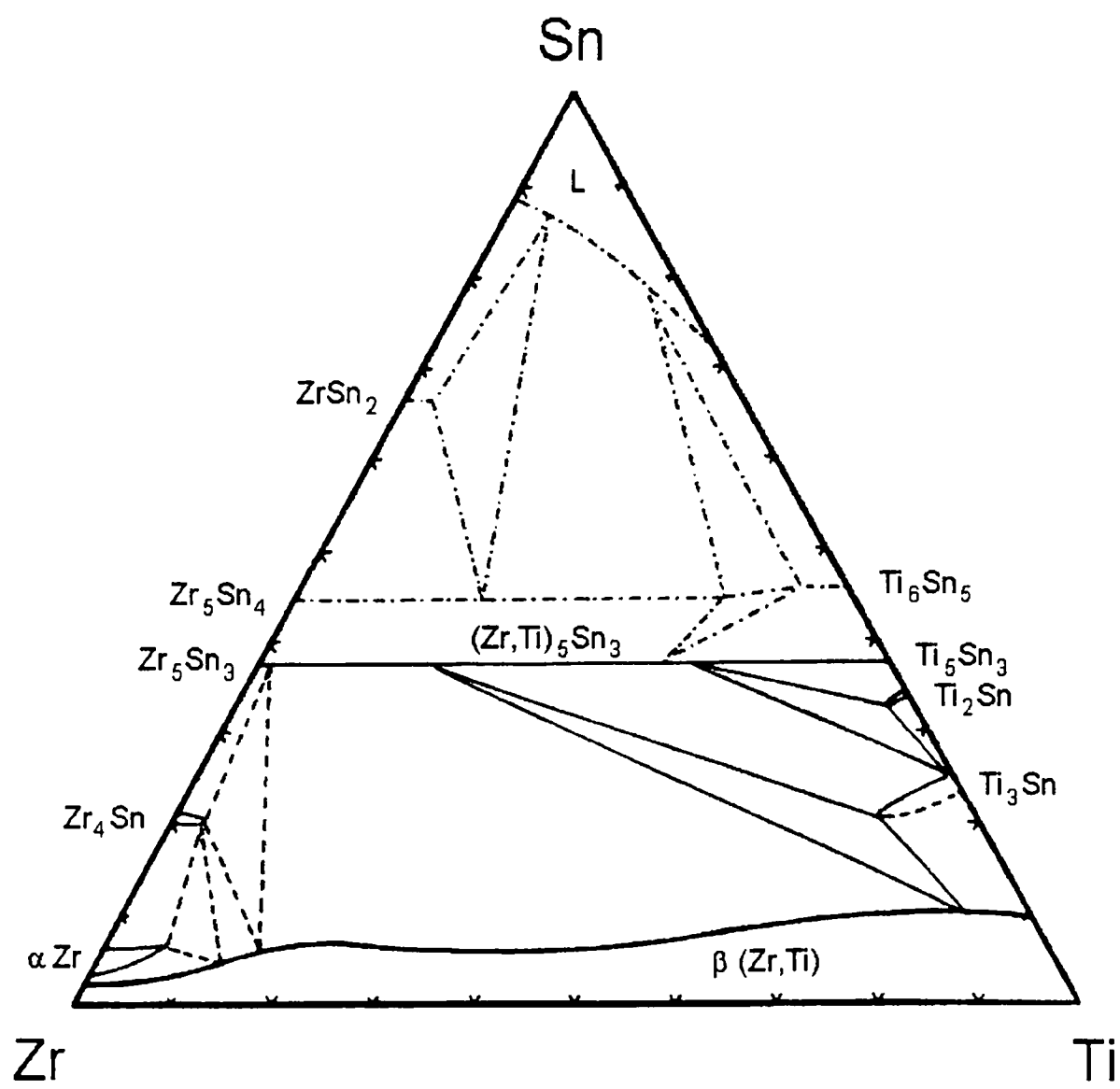


Figura 34: Corte isotérmico propuesto a 900°C

Los dominios de fases propuestos para la región en que la concentración de Sn es superior a 37,5 % at. están basados en los resultados obtenidos para 1100°C, en el conocimiento de los diagramas binarios Zr-Sn y Ti-Sn a 900°C, y en una extrapolación criteriosa especulativa.

Los dominios trifásicos compuestos por $\alpha\text{Zr}+\beta(\text{Zr,Ti})+\text{Zr}_4\text{Sn}$ y $\beta(\text{Zr,Ti})+\text{Zr}_4\text{Sn}+(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$ se infieren teniendo en cuenta resultados de este trabajo y del análisis de resultados presentados por Gonzalez Camus [24].

3.6 DIAGRAMA DE EQUILIBRIO PROPUESTO A 1100°C

A 900°C se propone el corte isotérmico completo que se presenta en la Figura 35. En él se incluyen los dominios de todas las fases presentes a la temperatura estudiada.

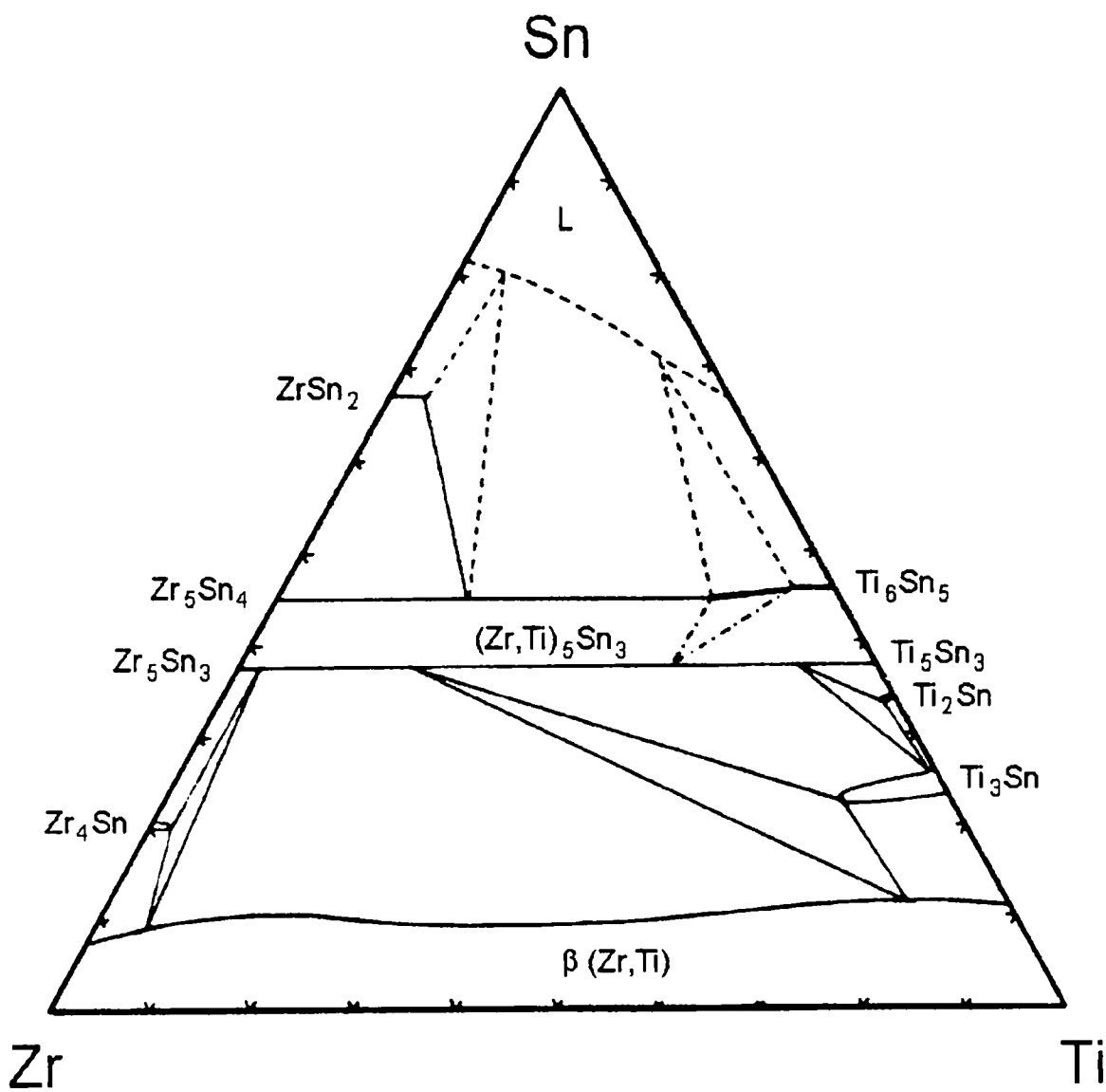


Figura 35: Corte isotérmico propuesto a 1100°C

El campo monofásico correspondiente a la fase líquida (L) se propone con una solubilidad mayor a la determinada experimentalmente y está basado en los diagramas de fases binarios límites Zr-Sn y Ti- Sn tal como fue discutido en la sección anterior.

Los equilibrios trifásicos $Zr_5Sn_4 + ZrSn_2 + L$ y $Zr_5Sn_4 + Ti_6Sn_5 + L$ se establecen respetando las concentraciones de los compuestos intermetálicos medidos pero modificando la solubilidad de Zr y Ti asignada a la fase líquida L de acuerdo a lo anteriormente expresado.

Se establece una concentración tentativa para la fase $(Zr,Ti)_5Sn_3$ en el equilibrio trifásico propuesto, compuesto por las fases Zr_5Sn_4 , Ti_6Sn_5 y $(Zr,Ti)_5Sn_3$. Esta asignación ha sido extrapolada de las mediciones correspondientes al equilibrio bifásico medido en la muestra tratada isotérmicamente a 1100°C de la aleación 11.

4 CONCLUSIONES DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

- Los resultados permiten proponer los cortes isotérmicos completos del diagrama de fases del sistema Zr-Ti-Sn correspondientes a las temperaturas de 900 y 1100°C (Figura 34 y Figura 35)
- A 1100°C, las fases estables del sistema Zr-Ti-Sn son: $\beta(\text{Zr,Ti})$, Zr_4Sn , Ti_3Sn , Ti_2Sn , $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$, Ti_6Sn_5 , Zr_5Sn_4 , ZrSn_2 y una fase líquida rica en Sn. Se pudieron establecer todos los equilibrios bifásicos y trifásicos entre estas fases.
- A 900°C las fases estables en la zona del diagrama estudiado experimentalmente son: $\alpha(\text{Zr,Ti})$, $\beta(\text{Zr,Ti})$, Zr_4Sn , Ti_3Sn , Ti_2Sn y $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$. Si bien no se han estudiado los equilibrios a 900°C para las aleaciones con contenido de Sn mayores a 37,5 % at., es posible predecir que las fases que participan en ellos son las mismas que a 1100°C y los equilibrios son similares.
- Existe una relativa importante concentración de Zr en los compuestos Ti_3Sn y Ti_6Sn_5 y de Ti en el compuesto Zr_5Sn_4 mientras que en los compuestos Ti_2Sn , Zr_4Sn , ZrSn_2 la solubilidad del Zr o del Ti respectivamente es mucho más reducida.
- Se identifica experimentalmente el compuesto denominado Zr_5Sn_4 . El Ti puede intercambiar importantes cantidades de Zr en la red. Este resultado permitiría confirmar la existencia del compuesto en el sistema binario.
- En acuerdo con Nowotny y col. [13] los resultados del trabajo muestran que el titanio y el circonio son totalmente intercambiables en el compuesto intermetálico $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$, es decir, hay sustitución continua y completa de los átomos del elemento de transición, desde Zr_5Sn_3 hasta Ti_5Sn_3 .

TAREAS A REALIZAR EN FUTUROS TRABAJOS

- Estudiar la ubicación de los átomos de Zr en la estructura cristalina del compuesto Ti_3Sn .
- Caracterizar la o las fases que precipitarían al temprar las aleaciones ricas en Sn.
- Estudiar cortes isotérmicos a temperaturas inferiores a 900°C para establecer los posibles equilibrios con las fases TiSn_x [22] y $\alpha\text{Ti}_6\text{Sn}_5$ [21] propuestas como estables en el sistema binario Ti-Sn.

5 CÁLCULO POR PRIMEROS PRINCIPIOS

5.1 INTRODUCCIÓN

La aplicación del método 'ab-initio' denominado TB-LMTO-ASA permite calcular las energías totales de cada estructura posible en un compuesto y conocer las dimensiones cristalinas al efectuar la correspondiente minimización energética. Ambos resultados son de interés cuando se estudian equilibrios, estabilidades y propiedades de fases en sistemas policonstituidos.

En este trabajo se aplica el método en intermetálicos del sistema constituido por circonio, titanio y estaño.

La primera parte del trabajo está centrada en estudiar el sistema pseudobinario Zr_5Sn_3 - Ti_5Sn_3 : el objetivo es calcular como varían los parámetros de red del intermetálico en función de la concentración de Ti y Zr y por intermedio de las energías totales conocer las configuraciones estables para cada concentración. En el binario Ti-Sn se obtienen las energías de equilibrio a $T=0K$ y los parámetros de red de los compuestos Ti_6Sn_5 , Ti_5Sn_3 , Ti_2Sn y Ti_3Sn . Además se calcula con este método la influencia sobre los parámetros de red del Zr_5Sn_3 debida a la incorporación de oxígeno en la red del intermetálico de modo intersticial. Se comparan los resultados con datos experimentales.

5.2 EL MÉTODO TB-LMTO-ASA

El método LMTO (Linear Muffin Tin Orbital) permite calcular la energía total de elementos sólidos cristalinos y compuestos ordenados en el estado fundamental ($T=0 K$)[29][30]. Las siglas se refieren al modelo de potencial propuesto para resolver la ecuación de Schrödinger de un electrón (MT, potencial esférico alrededor de cada núcleo, sin superposición, y constante en los intersticios) y a la solución que se obtiene (LO, una combinación lineal de orbitales atómicos).

Se utilizó en este trabajo la aproximación ASA (Atomic Sphere Aproximation), que establece los radios de las esferas *muffin tin* de manera tal que el volumen de la celda resulte igual a la suma de los volúmenes individuales. Además, utiliza la solución de la ecuación de Laplace en

los intersticios (onda plana). A modo de ejemplo se presenta en la Figura 36 una esquematización del potencial para una red cúbica simple.

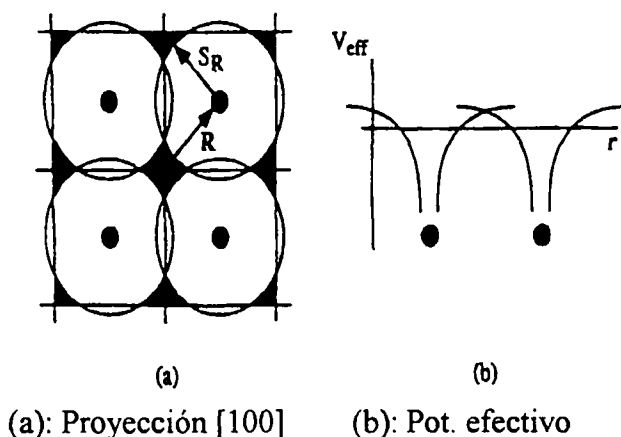


Figura 36: Esquematización del potencial para una red cúbica simple en la aproximación ASA [31].

La corrección Tight Binding (TB) introduce una transformación de *apantallamiento* (screening) que consiste en proponer funciones denominadas MTO-ASA's de corto rango localizadas. Esto permite realizar cálculos de LMTO más precisos en el espacio real [31].

El cálculo por medio del método TB-LMTO-ASA permite obtener pares de valores de energía total (E_{tot}) y dimensiones de la celda para una dada estructura y composición química de elementos intervinientes. La minimización de la energía para un conjunto de estructuras ordenadas obtenidas variando el volumen de la celda, da como resultado la energía del estado fundamental (E_{total} a $T=0$ K). Los parámetros que deben introducirse en el cálculo son: número atómico, estructura electrónica de los elementos puros intervinientes, simetrías de la celda cristalina y ubicación de los átomos. En el apéndice 1 se muestra la planilla con los datos de entrada en las distintas etapas del cálculo.

5.3 CRITERIOS DE CONVERGENCIA

En este trabajo, las funciones de onda correspondientes a los electrones de valencia fueron expandidas en términos de orbitales denominados LMTO's con momento angular máximo $l=3$.

La red de puntos k en el espacio recíproco fue lo suficientemente densa como para garantizar la convergencia en energía en 0.1 mRy/celda [32]. Coherentemente, se exigió al programa una convergencia en energía de 0.1 mRy/celda.

En las fases que presentan simetría cúbica (α Sn, β Ti y β Zr) se buscó la convergencia variando el volumen de la celda sin deformarla en *modo respiración*. Para las fases hexagonales se combinó el modo respiración con el de deformación de la red a volumen constante [33]. Se calcularon un mínimo de siete puntos para trazar cada gráfico garantizándose además, que el apartamiento respecto del volumen de mínima energía sea superior al 10 % relativo.

A modo de ejemplo se presentan los gráficos en la Figura 37 y 38 obtenidos de E_{tot} vs. Vol (modo respiración) y de E_{tot} vs. c/a (a volumen constante) para una fase hexagonal. Las figuras corresponden a la minimización de la energía para el Ti_6Sn_5 .

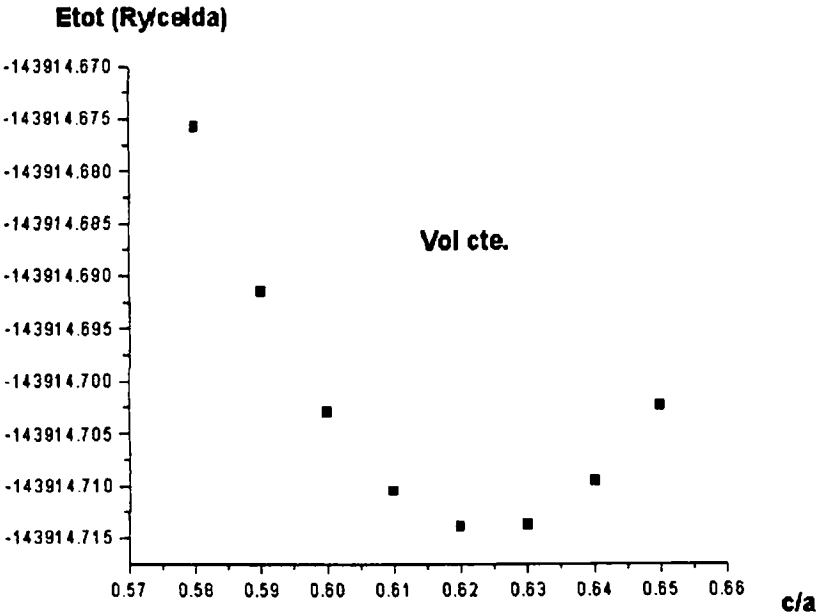


Figura 37: Volumen constante

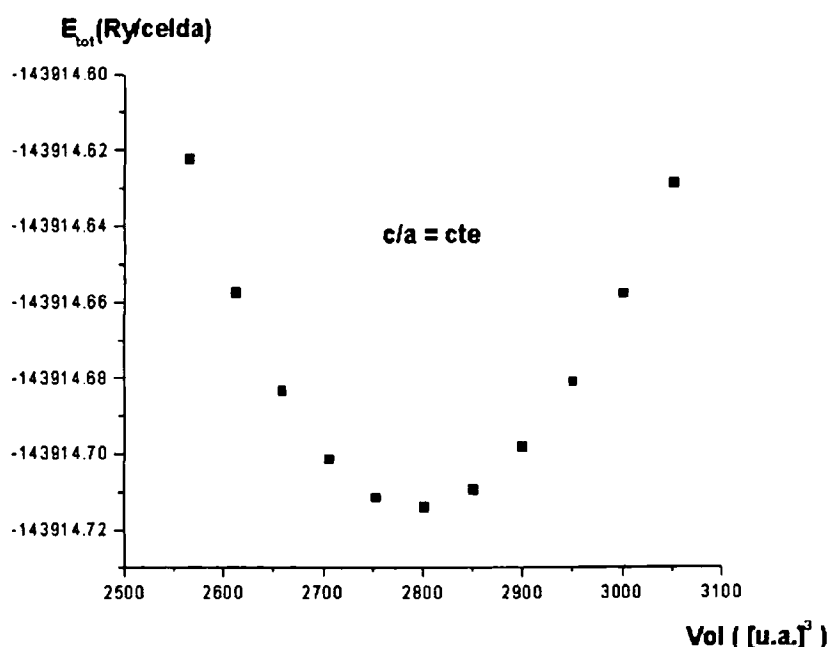


Figura 38: Modo respiración

5.4 FASES Y SISTEMAS ESTUDIADOS

5.4.1 EL COMPUESTO (Zr,Ti)₅Sn₃

Esta fase, compuesto intermetálico estable en los sistemas binarios límites Zr-Sn y Ti-Sn, es presentada en la sección 1.3.1 en la que se describen los resultados del trabajo de Nowotny y col. [13], la sección de interés se titula en el trabajo original “el sistema Zr_5Sn_3 - Ti_5Sn_3 ”. En dicho trabajo se estudian como varían los parámetros de red del compuesto en función de la concentración de Ti y Zr. La fase que está presente en todo el intervalo de concentraciones en donde el Zr es sustituido por el Ti es una fase hexagonal que contiene 16 átomos en su estructura cristalina y se reconoce como tipo Mn_5Si_3 .

Los átomos se ubican dentro de la estructura cristalina del Mn_5Si_3 en tres tipos de sitios diferentes: Ellos son:

- **Mn1**: 4 átomos que ocupan posiciones denominadas 4d
- **Mn2**: 6 átomos que ocupan posiciones denominadas 6g
- **Si**: 6 átomos que ocupan posiciones denominadas 6g

En el compuesto $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$ las posiciones que ocupan los átomos de Sn son siempre las correspondientes a las del Si mientras que las posiciones Mn1 y Mn2 son ocupadas alternativamente por los átomos de Zr y Ti teniendo en cuenta la concentración y estequiometría del compuesto.

En el trabajo de Nowotny y col. [13], mediante resultados de análisis de espectros de difracción de Rayos X, se concluye que los primeros átomos de Zr a ser reemplazados por átomos de Ti en el compuesto Zr_5Sn_3 son los que ocupan posiciones de tipo 4d. Este resultado se discutirá mediante cálculos de primeros principios en este trabajo.

El compuesto $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$ es una solución sólida que va desde el Zr_5Sn_3 hasta Ti_5Sn_3 , es decir es una fase parcialmente desordenada. Para desarrollar el estudio se eligió una serie de composiciones de modo tal que en cada caso coincidan con un número entero de posiciones para cada uno de los elementos intercambiables en la estructura cristalina.

Se estudiaron los 11 valores posibles de concentración que se definen del siguiente modo:

- $\text{Zr}_x\text{Ti}_{10-x}\text{Sn}_6$ con $0 \leq x \leq 10$

De este modo, si se toma el caso $x=1$, lo que se está estudiando es una fase cuya nomenclatura es ZrTi_9Sn_6 y su concentración es: Zr-56,25 % at. Ti-37,5 % at. Sn.

A su vez, para cada concentración (para cada valor de x) existe una o más configuraciones posibles. Por ejemplo, para $\text{Zr}_{10}\text{Sn}_6$ ($x=10$) hay una sola configuración posible (ubicar los 10 átomos de Zr en las posiciones 4d y 6g) pero para $\text{Zr}_9\text{Ti}_1\text{Sn}_6$ ($x=9$) hay dos configuraciones posibles (el único Ti presente puede estar ocupando una posición 4d o una 6g). Para cada valor de x entre 2 y 8 el número de configuraciones no equivalentes varía teniendo en cuenta la diferente ocupación de los sitios de un mismo tipo. Se hace necesario entonces introducir una nomenclatura que los distinga.

Para poder reconocer fácilmente todas las configuraciones que surgen para el estudio se conviene lo siguiente, teniendo en cuenta la Figura 39 donde se muestra un esquema que representa la proyección en el plano basal de la estructura cristalina del compuesto Zr_5Sn_3 .

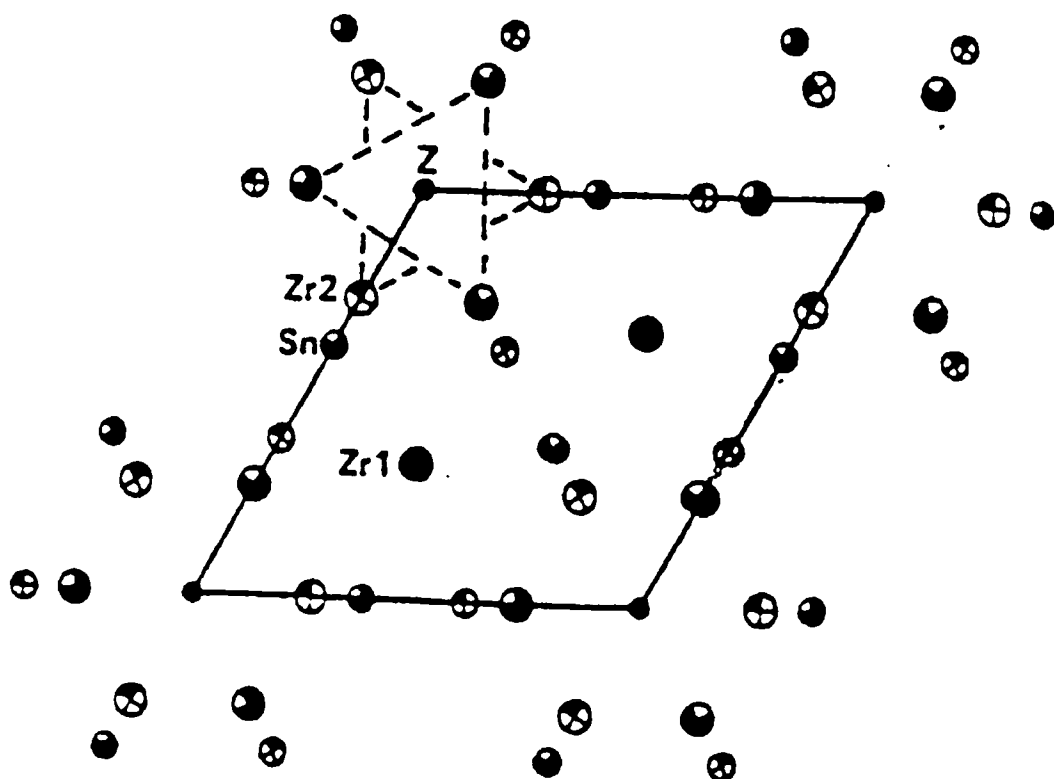


Figura 39: Estructura cristalina del Zr_5Sn_3

Los átomos que ocupan posiciones 4d (Zr1) se ubican de modo que dos de ellos están en la base de la celda ($z=0$) y dos en la mitad ($z=1/2c$). Los átomos que ocupan posiciones 6g (Zr2 y Sn) se ubican en $z=1/4c$ y $z=3/4c$, lo cual se esquematiza en la Figura 39 según el área sombreada del círculo que representa al átomo. La posición Z corresponde a los sitios octaédricos en que Kwon y col. [17] observaron experimentalmente la presencia de átomos de oxígeno de modo intersticial.

Si se nombra cada uno de los sitios de la red (Figura 40) se podrá reconocer cada una de las configuraciones estudiadas con evocar el elemento que ocupa cada sitio de la red cristalina. Las posiciones A4d y B4d corresponden al plano $z=0$ y las denominadas C4d y D4d al plano $z=1/2c$.

El número total de configuraciones distintas teniendo en cuenta las 11 concentraciones elegidas asciende a 111. Aquí se estudiaron aquellas configuraciones que tienen alguna simetría considerando que esas serán las más estables para cada concentración. El número de configuraciones que respetan alguna operación de simetría es 25.

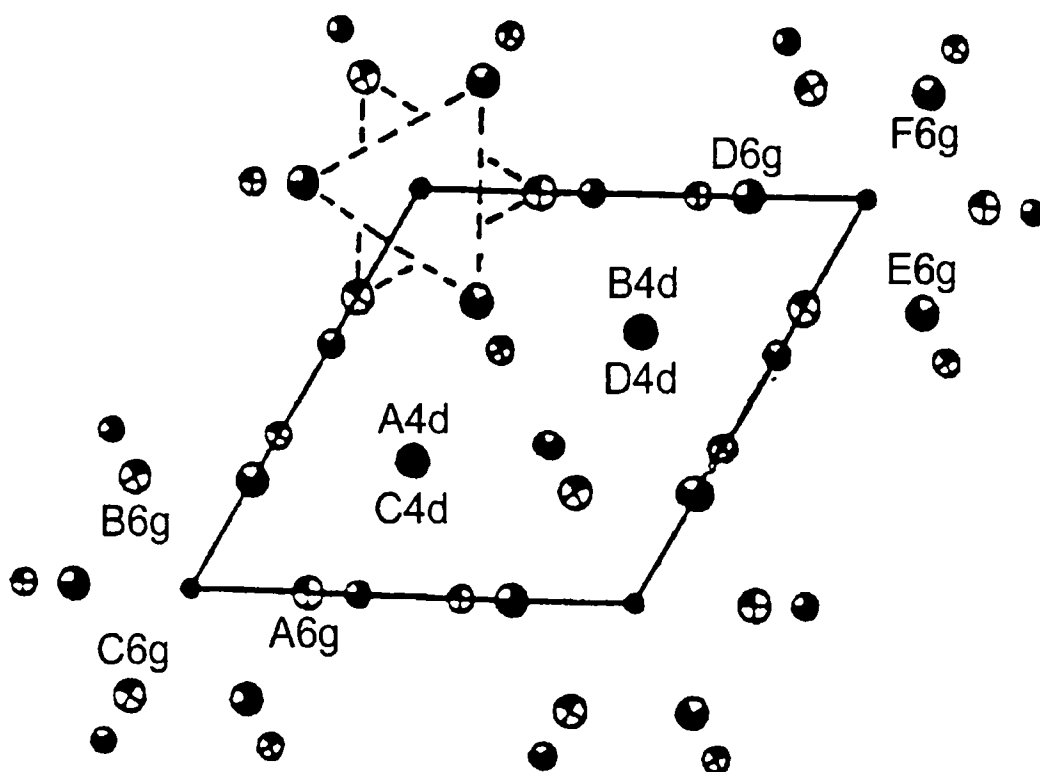


Figura 40: Identificación de los sitios de la red en la estructura cristalina del Zr_5Sn_3

En la Tabla 12 se presentan las características de las 25 configuraciones estudiadas.

De los resultados presentados por Nowotny y col. [13] para los parámetros de red de la fase $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$ (Tabla 2) se puede calcular la razón entre los parámetros a y c (c/a). Se observa que dicha razón no mantiene relación de monotonía con la concentración de Zr y Ti. Esto conduce a pensar que podría ser una constante en todo el intervalo de composición cuyo valor se ubica entre 0,677 y 0,683. Por este motivo se decidió estudiar cada configuración de dos formas:

- permitiendo variar a y c de manera independiente
- manteniendo $c/a=0,68$ constante para todas las concentraciones.

Tabla 12: Configuraciones estudiadas de la fase $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$

Nomenclatura de la configuración	Posición de átomos de Ti	Simetrías*
$\text{Zr}_{10}\text{Sn}_6$	-	R3Z I
$\text{Zr}_9\text{Ti}_1\text{Sn}_6$	un sitio 4d	R3Z
$\text{Zr}_8\text{Ti}_2\text{Sn}_6$ A	A4d B4d	R3Z I
$\text{Zr}_8\text{Ti}_2\text{Sn}_6$ B	A4d C4d	R3Z
$\text{Zr}_8\text{Ti}_2\text{Sn}_6$ C	A4d D4d	R3Z
$\text{Zr}_8\text{Ti}_2\text{Sn}_6$ D	A6g E6g	I
$\text{Zr}_7\text{Ti}_3\text{Sn}_6$ A	A4d B4d C4d	R3Z
$\text{Zr}_7\text{Ti}_3\text{Sn}_6$ B	A6g B6g C6g	R3Z
$\text{Zr}_6\text{Ti}_4\text{Sn}_6$ A	todos los sitios 4d	R3Z I
$\text{Zr}_6\text{Ti}_4\text{Sn}_6$ B	A4d A6g B6g C6g	R3Z
$\text{Zr}_6\text{Ti}_4\text{Sn}_6$ C	A6g B6g D6g E6g	I
$\text{Zr}_5\text{Ti}_5\text{Sn}_6$ A	A4d B4d A6g B6g C6g	R3Z
$\text{Zr}_5\text{Ti}_5\text{Sn}_6$ B	A4d C4d A6g B6g C6g	R3Z
$\text{Zr}_5\text{Ti}_5\text{Sn}_6$ C	A4d D4d A6g B6g C6g	R3Z
$\text{Zr}_4\text{Ti}_6\text{Sn}_6$ A	todos los sitios 6g	R3Z I
$\text{Zr}_4\text{Ti}_6\text{Sn}_6$ B	B4d C4d D4d D6g E6g F6g	R3Z
$\text{Zr}_4\text{Ti}_6\text{Sn}_6$ C	todos 4d C6g F6g	I
$\text{Zr}_3\text{Ti}_7\text{Sn}_6$ A	todos 6g D4d	R3Z
$\text{Zr}_3\text{Ti}_7\text{Sn}_6$ B	todos 4d D6g E6g F6g	R3Z
$\text{Zr}_2\text{Ti}_8\text{Sn}_6$ A	todos 6g C4d D4d	R3Z I
$\text{Zr}_2\text{Ti}_8\text{Sn}_6$ B	todos 6g B4d D4d	R3Z
$\text{Zr}_2\text{Ti}_8\text{Sn}_6$ C	todos 6g B4d C4d	R3Z
$\text{Zr}_2\text{Ti}_8\text{Sn}_6$ D	todos 4d B6g C6g E6g F6g	I
$\text{Zr}_1\text{Ti}_9\text{Sn}_6$	todos salvo un sitio 4d	R3Z
$\text{Ti}_{10}\text{Sn}_6$	todos	R3Z I

*R3Z: rotación alrededor del eje z de orden 3

I: inversión respecto del origen de coordenadas

5.4.2 EL SISTEMA BINARIO Ti-Sn

Se calcularon los parámetros de red de equilibrio correspondientes a las fases presentes en el sistema binario Ti-Sn. Se compararon los resultados obtenidos con los informados por distintos autores y presentados en la revisión del sistema realizada por Murray [21].

Se discute la estabilidad de cada fase en el diagrama binario Ti-Sn calculando y comparando la energía total de cada compuesto que se conoce experimentalmente estable con estructuras alternativas para la misma concentración.

Las fases del sistema Ti-Sn que fueron estudiadas son: α Sn, β Sn, α Ti, β Ti, Ti_2Sn , Ti_3Sn , Ti_5Sn_3 , y Ti_6Sn_5 . Las fases alternativas calculadas son: Sn(hcp), Ti_3Sn (fcc), $TiSn$ (fcc), $TiSn$ (bcc) y Ti (fcc).

Los resultados obtenidos para cada fase son necesarios para el estudio global del equilibrio y la estabilidad de las fases en el sistema binario en toda la extensión de concentraciones.

5.4.3 EL SISTEMA BINARIO Zr-Sn

En este sistema se estudiaron los parámetros de red de equilibrio de fases relacionadas con Zr puro, es decir α Zr, β Zr y una fase Zr(fcc). Los resultados correspondientes al Sn puro fueron presentados en la sección 5.4.2.

Para estudiar la respuesta del programa a la inclusión de elementos en la red de modo intersticial se eligió el compuesto intermetálico Zr_5Sn_3 y se le incorporó oxígeno teniendo en cuenta las experiencias de Kwon y col.[17]. Los parámetros de red obtenidos en este caso se comparan con resultados experimentales.

5.5 RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados correspondientes a los cálculos de primeros principios y se informan siguiendo el orden estipulado en la sección 5.4.

5.5.1 EL COMPUESTO $(Zr,Ti)_5Sn_3$

Se analizarán por separado los resultados obtenidos teniendo en cuenta las hipótesis establecidas en la sección 5.4.1 en cuanto a las condiciones sobre la relación entre los parámetros de red.

5.5.1.1 Manteniendo c/a constante

En la Tabla 13 se presentan los resultados obtenidos para las 25 configuraciones elegidas considerando la relación constante $c/a=0,68$. Se destacan las configuraciones de equilibrio que surgen para cada concentración.

Tabla 13: Resultado para la fase $(Zr,Ti)_5Sn_3$ manteniendo c/a constante

Configuración	Vol. (u.a.) ³	$E_{tot}(Ry/celda)$
$Zr_{10}Sn_6$	2380.53	-145985.9785 *
$Zr_9Ti_1Sn_6$	2334.21	-140499.5754 *
$Zr_8Ti_2Sn_6$ A	2293.74	-135013.1761
$Zr_8Ti_2Sn_6$ B	2298.55	-135013.1842
$Zr_8Ti_2Sn_6$ C	2294.18	-135013.1781
$Zr_8Ti_2Sn_6$ D	2302.94	-135013.2440 *
$Zr_7Ti_3Sn_6$ A	-	-
$Zr_7Ti_3Sn_6$ B	2268.47	-129526.8701 *
$Zr_6Ti_4Sn_6$ A	-	-
$Zr_6Ti_4Sn_6$ B	2228.76	-124040.4863
$Zr_6Ti_4Sn_6$ C	2232.20	-124040.5111 *
$Zr_5Ti_5Sn_6$ A	2181.05	-118554.0934
$Zr_5Ti_5Sn_6$ B	2180.63	-118554.0988 *
$Zr_5Ti_5Sn_6$ C	2181.90	-118554.0944
$Zr_4Ti_6Sn_6$ A	2157.88	-113067.7562 *
$Zr_4Ti_6Sn_6$ B	2135.28	-113067.7284
$Zr_4Ti_6Sn_6$ C	2122.38	-113067.7145
$Zr_3Ti_7Sn_6$ A	2112.43	-107581.3863 *
$Zr_3Ti_7Sn_6$ B	2086.87	-107581.3710
$Zr_2Ti_8Sn_6$ A	2066.81	-102095.0360
$Zr_2Ti_8Sn_6$ B	2063.55	-102095.0331
$Zr_2Ti_8Sn_6$ C	2044.86	-102095.0372 *
$Zr_2Ti_8Sn_6$ D	2044.86	-102095.0334
$Zr_1Ti_9Sn_6$	2017.03	-96608.6889 *
$Ti_{10}Sn_6$	1966.08	-91122.3563 *

* configuración de equilibrio

En las concentraciones que contienen dos o más configuraciones, la energía total de la configuración estable es claramente menor que la energía de las configuraciones restantes. La diferencia es superior al mRy/celda (un orden mayor que el criterio de convergencia establecido).

Las configuraciones $Zr_7Ti_3Sn_6$ A y $Zr_6Ti_4Sn_6$ A no pudieron ser calculadas en las mismas condiciones que las configuraciones restantes, lo que habría sido imprescindible para la correcta comparación. Por ese motivo, no se incluyen los resultados correspondientes a estas dos configuraciones en la Tabla 13.

5.5.1.2 Variando a y c de manera independiente

En la Tabla 14 se presentan los parámetros de red calculados para las 25 configuraciones definidas en la sección 5.4.1. Se señalan las configuraciones de equilibrio para cada composición.

Tabla 14: Resultados para la fase $(Zr,Ti)_5Sn_3$ variando a y c de modo independiente

Configuración	Parámetros de red		E_{tot}
	$a(nm.)$	$c(nm.)$	Ry/celda
$Zr_{10}Sn_6$	8.418	5.758	-145985.9785 *
$Zr_9Ti_1Sn_6$	8.359	5.751	-140499.5755 *
$Zr_8Ti_2Sn_6$ A	8.295	5.740	-135013.1777
$Zr_8Ti_2Sn_6$ B	8.316	5.721	-135013.1844
$Zr_8Ti_2Sn_6$ C	8.296	5.741	-135013.1798
$Zr_8Ti_2Sn_6$ D	8.350	5.678	-135013.2439 *
$Zr_7Ti_3Sn_6$ A	-	-	-
$Zr_7Ti_3Sn_6$ B	8.324	5.627	-129526.8707 *
$Zr_6Ti_4Sn_6$ A	-	-	-
$Zr_6Ti_4Sn_6$ B	8.260	5.616	-124040.4854
$Zr_6Ti_4Sn_6$ C	8.278	5.596	-124040.5112 *
$Zr_5Ti_5Sn_6$ A	8.196	5.582	-118554.0934
$Zr_5Ti_5Sn_6$ B	8.199	5.575	-118554.0989 *
$Zr_5Ti_5Sn_6$ C	8.194	5.589	-118554.0936
$Zr_4Ti_6Sn_6$ A	8.184	5.533	-113067.7565 *
$Zr_4Ti_6Sn_6$ B	8.121	5.571	-113067.7283
$Zr_4Ti_6Sn_6$ C	8.073	5.611	-113067.7166
$Zr_3Ti_7Sn_6$ A	8.104	5.535	-107581.3858 *
$Zr_3Ti_7Sn_6$ B	8.049	5.545	-107581.3724
$Zr_2Ti_8Sn_6$ A	8.023	5.528	-102095.0371
$Zr_2Ti_8Sn_6$ B	8.034	5.503	-102095.0326
$Zr_2Ti_8Sn_6$ C	8.024	5.528	-102095.0374 *
$Zr_2Ti_8Sn_6$ D	7.977	5.536	-102095.0356
$Zr_1Ti_9Sn_6$	7.939	5.518	-96608.6769 *
$Ti_{10}Sn_6$	7.865	5.474	-91122.3598 *

* configuración de equilibrio

Análogamente a lo expresado con respecto al estudio manteniendo c/a fijo, las configuraciones de equilibrio presentan una energía total marcadamente menor que la energía de las configuraciones restantes de la misma concentración. En el caso particular de las configuraciones con estequiometría $Zr_2Ti_8Sn_6$, esta diferencia es de, solamente, 0.3 mRy/celda (diferencia mayor que la establecida en el criterio de convergencia aunque del mismo orden).

La situación planteada en la sección 5.5.1.1 para las configuraciones $Zr_7Ti_3Sn_6$ A y $Zr_6Ti_4Sn_6$ A se repite en este caso.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos para la configuración de equilibrio a cada concentración se grafican en la Figura 41 y la Figura 42 los parámetros de red a y c en función de la concentración de Ti en el compuesto $(Zr,Ti)_5Sn_3$. Se incluyen para su comparación los resultados presentados por Nowotny y col. [13] que han sido enunciados oportunamente en este trabajo en la Tabla 2.

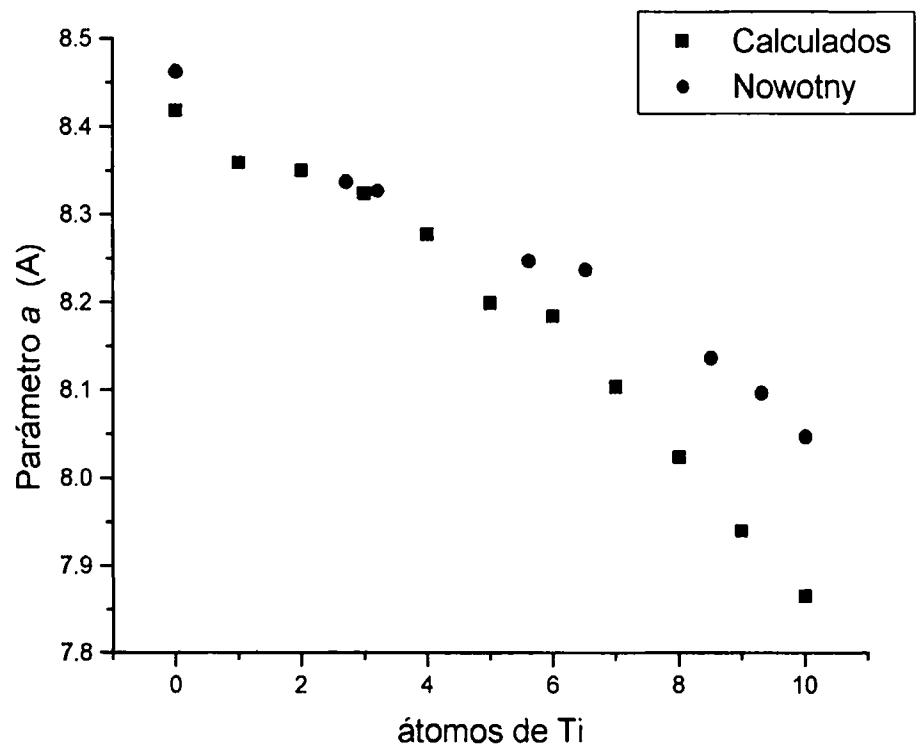


Figura 41: Parámetro de red a en función de la concentración de Ti en el compuesto $(Zr,Ti)_5Sn_3$

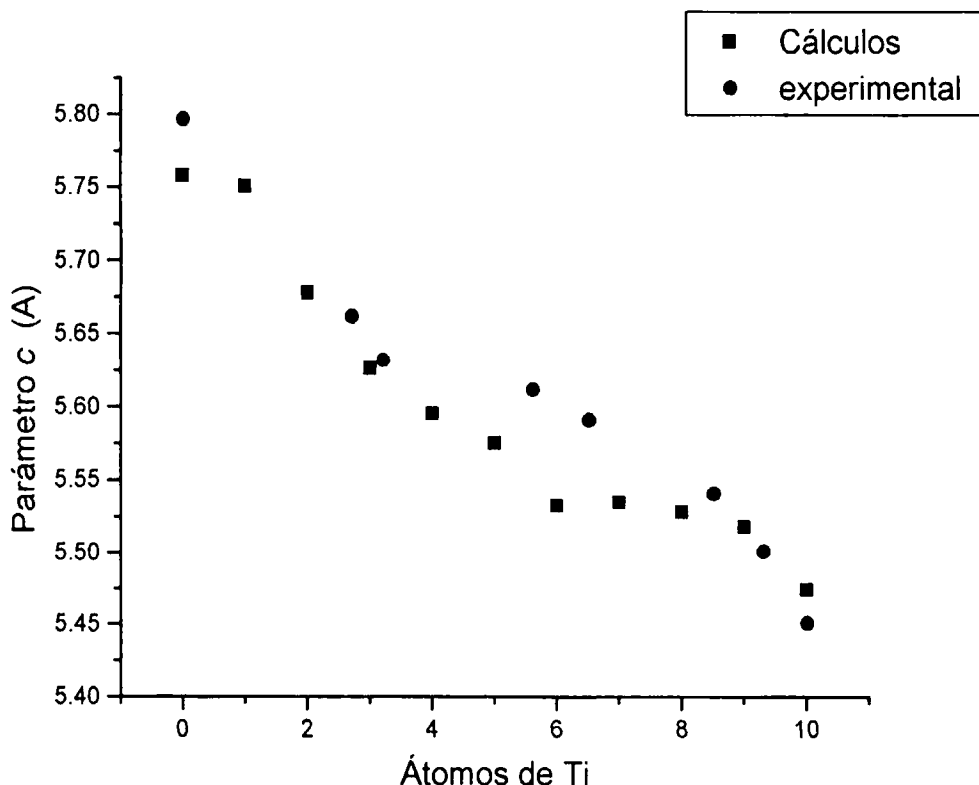


Figura 42 Parámetro de red c en función de la concentración de Ti en el compuesto $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$

Se puede observar la alta correspondencia entre los valores calculados y los experimentales. Los valores de los parámetros de red calculados difieren en todo el intervalo de concentraciones en menos del 3% con respecto a los resultados experimentales. Además, se reproduce fielmente el tipo de monotonía (decreciente con el aumento de concentración de Ti) observado por Nowotny [13].

Las configuraciones de equilibrio obtenidas manteniendo c/a fijo (Tabla 13) y con a y c variando de manera independiente (Tabla 14) son coincidentes para todas las concentraciones estudiadas. Este resultado justifica la hipótesis de mantener c/a fijo durante el estudio. En trabajos futuros, tener en cuenta esta hipótesis acorta enormemente los tiempos de cálculo.

La configuración estable para la concentración de estequiometría $\text{Zr}_8\text{Ti}_2\text{Sn}_6$ es claramente la D, esta configuración es la única que ubica sus átomos de Ti en posiciones del tipo 6g a esta concentración. Este resultado no coincide con los presentados por Nowotny y col. [13], según

quienes los primeros átomos de Zr a ser reemplazados por átomos de Ti en el compuesto Zr_5Sn_3 son los que ocupan posiciones de tipo 4d.

5.5.2 EL SISTEMA BINARIO Ti-Sn

Los parámetros de red obtenidos mediante el cálculo para las distintas fases estudiadas que pertenecen al sistema binario Ti-Sn se presentan en la Tabla 15. Se incluyen resultados experimentales que surgen de la revisión de Murray [21].

Tabla 15: Parámetros de red calculados y experimentales del sistema Ti-Sn

Fase	Parámetros calculados			Parámetros experimentales		
	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>c/a</i>	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>c/a</i>
αTi	3.307	4.179	1.376	2.95	4.73	1.59
βTi	3.207	-	-	3.307	-	-
αSn	6.143	-	-	6.489	-	-
βSn	5.433	2.952	0.543	5.832	3.181	0.545
Ti ₃ Sn	5.841	4.702	0.805	5.916	4.764	0.805
Ti ₂ Sn	4.691	5.530	1.179	4.653	5.70	1.225
Ti ₅ Sn ₃	7.860	5.478	0.697	8.049	5.454	0.678
Ti ₆ Sn ₅	9.169	5.731	0.625	9.22	5.69	0.617

Los compuestos intermetálicos presentan una diferencia entre los parámetros de red calculados y los experimentales inferior al 3 %. La relación *c/a* en dichos compuestos presenta un acuerdo similar mostrando la mayor diferencia en el Ti₂Sn con un 3,8%.

Las fases correspondientes a los elementos puros presentan una diferencia mayor. Las fases cúbicas βTi y αSn presentan una diferencia de 3,1 y 5,4 % respectivamente entre los parámetros experimentales y los calculados por el método TB-LMTO-ASA.

La mayor diferencia la presentan los resultados correspondientes a la fase αTi en donde el parámetro *a* calculado es mayor que el experimental en un 12% mientras que el parámetro *c* es menor en un 12 %. Estos resultados conducen a una diferencia en la relación *c/a* de la fase αTi del 13,5%.

En la Tabla 16 se presentan las energías totales y los volúmenes de celda calculados para las fases pertenecientes al sistema binario Ti-Sn. Se incluyen resultados presentados por Sigalas y col.[34] pertenecientes a calculos realizados con el mismo código.

Tabla 16: Energías y volúmenes de celda para las distintas fases del sistema Ti-Sn

Fase	Presente trabajo		Otros autores	
	E_{tot}	Vol^*	E_{tot}	Vol^*
	Ry/átomo	(u.a.) ³	Ry/átomo	(u.a.) ³
αTi	-1704.7639	112.09	-	-
βTi	-1704.7604	110.73	-1703.9670	107.54
αSn	-12345.8062	194.61	-	-
βSn	-12345.8588	292.59	-	-
Ti_3Sn	-4365.0185	116.62	-	-
Ti_2Sn	-5251.7734	117.95	-	-
Ti_5Sn_3	-5695.1475	123.04	-	-
Ti_6Sn_5	-6541.5779	127.38	-	-
Sn(hcp)	-12345.8538	291.21	-	-
$Ti_3Sn(fcc)$	-4365.0174	116.82	-	-
TiSn(fcc)	-7025.2387	127.04	-	-
TiSn(bcc)	-7025.2326	128.03	-	-
Ti(fcc)	-1704.7584	111.93	-1703.9688	108.04

* volumen por átomo

La fase βTi presenta una diferencia esperable entre los volúmenes de celda calculados en este trabajo y los calculados por Sigalas y col.[34] del orden del 3%. La diferencia importante se encuentra en los valores para la energía total por átomo. Los resultados difieren en 0,8 Ry/átomo. Esta diferencia es dos órdenes de magnitud superior a la energía involucrada en una transformación de fase entre los compuestos puros de Ti que aparecen en la Tabla 16. Este resultado permite afirmar que el método de calculo denominado TB-LMTO-ASA brinda resultados claramente aceptables de parámetros macroscópicos y de menor confiabilidad en los valores de la energía total.

La comparación de las energías para las fases del Ti puro arroja como resultado una mayor estabilidad relativa para la fase αTi . En los resultados presentados por Sigalas y col. [34] la fase relativamente estable es Ti(fcc). Los resultados que se obtuvieron en el presente trabajo acuerdan con los datos experimentales.

Se puede observar en la Tabla 16 que en el caso del compuesto Ti_3Sn la estructura más estable obtenida es la hexagonal, también de acuerdo con lo conocido experimentalmente.

En el caso del Sn puro, la fase relativamente estable es βSn . Dado que este caso no concuerda con los resultados experimentales, sería conveniente, en un trabajo futuro, recalculer estas fases con otro código que brinde resultados más confiables en energía.

En el compuesto TiSn se obtiene que la estructura fcc sería más estable que la bcc. Cabe recordar que ambas fases no están presentes en los diagramas experimentales de equilibrio del sistema Ti-Sn .

5.5.3 EL SISTEMA BINARIO Zr-Sn

Los parámetros de red obtenidos mediante el cálculo para las fases αZr , βZr y Zr_5Sn_3 se presentan en la Tabla 17. Se incluyen resultados del cálculo para el compuesto intermetálico Zr_5Sn_3 con distinto grado de incorporación de oxígeno. Los valores obtenidos se comparan con resultados aportados por distintos autores.

Tabla 17: Parámetros de red obtenidos experimentalmente y por cálculos de primeros principios

Fase	Parámetros calculados			Parámetros experimentales			
	a (Å)	c (Å)	c/a	a (Å)	c (Å)	c/a	Ref.
αZr	3.403	4.580	1.346	3.233	5.147	1.592	[9]
βZr	3.540	-	-	3.616	-	-	[9]
Zr_5Sn_3	8.427	5.739	0.681	8.456	5.779	0.683	[17]
$\text{Zr}_5\text{Sn}_3\text{O}_{0.5}$	8.406	5.691	0.677	8.426	5.763	0.684	[17]
$\text{Zr}_5\text{Sn}_3\text{O}$	8.284	5.824	0.703	-	-	-	-

Los resultados muestran que los parámetros de red de las fases αZr y βZr evolucionan del mismo modo que para las fases αTi y βTi . En αZr el parámetro a calculado es mayor que el experimental en un 5% mientras que el parámetro c es menor en un 11 %. Estos resultados conducen a una diferencia en la relación c/a de la fase αZr del 15,5%. Las fases de estructuras hexagonales compactas (αTi y αZr) son las que presentan mayor diferencia con los parámetros experimentales Una solución propuesta por Sigalas y col. [34] para mejorar los resultados es simular vacancias (huecos) estratégicamente ubicados en la celda unitaria.

Los parámetros de red calculados para el Zr_5Sn_3 y el $Zr_5Sn_3O_{0.5}$ presentan un acuerdo total con los resultados experimentales. La leve disminución en los valores de los parámetros a y c con la incorporación de oxígeno se refleja claramente en los parámetros obtenidos mediante el cálculo. En todos los casos la diferencia es del orden del 1%.

En la Tabla 18 se presentan las energías totales y los volúmenes de celda calculados para las fases αZr , βZr , $Zr(fcc)$. Además se presentan los resultados correspondientes al compuesto Zr_5Sn_3 con y sin oxígeno como intersticial. Se incluyen resultados presentados por Sigalas y col.[34].

Tabla 18: Energías y volúmenes de celda para distintas fases del sistema Zr-Sn

Fase	Presente trabajo		Otros autores	
	E_{tot}	Vol^*	E_{tot}	Vol^*
	Ry/átomo	(u.a.) ³	Ry/átomo	(u.a.) ³
αZr	-7191.1135	154.22	-	-
βZr	-7191.1135	149.04	-7190.3931	144.04
$Zr(fcc)$	-7191.1089	152.45	-7190.3942	146.47
Zr_5Sn_3	-9124.1242	148.16	-	-
$Zr_5Sn_3O_{0.5}$	-8596.2506	137.58	-	-
Zr_5Sn_3O	-8127.0253	129.15	-	-

* volumen por átomo

Los resultados correspondientes a la fase βZr sugieren el mismo tipo de análisis que los valores obtenidos para la fase βTi .

La escasa información encontrada en la literatura sobre cálculo de energías totales de fases en el sistema Zr-Ti-Sn por TB-LMTO-ASA impide comparar eficazmente los resultados obtenidos. Sin embargo encontramos un buen acuerdo entre los resultados de Sigalas [34] y los de este trabajo.

6 CONCLUSIONES DEL CÁLCULO

- Los valores de los parámetros de red calculados para el compuesto $(\text{Zr,Ti})_5\text{Sn}_3$ difieren en todo el intervalo de concentraciones posibles en menos del 3% con respecto a los resultados experimentales. Además, se reproduce fielmente el tipo de monotonía (decreciente con el aumento de concentración de Ti) observado por Nowotny [13]. Se destaca la alta correspondencia entre los parámetros de red calculados y los experimentales.
- La configuración estable para la concentración de estequiometría $\text{Zr}_8\text{Ti}_2\text{Sn}_6$ permite inferir que los primeros átomos de Ti que reemplazarían posiciones ocupadas por átomos de Zr son de tipo 6g. Este resultado no coincide con los presentados por Nowotny y col. [13], según quienes los primeros átomos de Zr a ser reemplazados por átomos de Ti en el compuesto Zr_5Sn_3 son los que ocupan posiciones de tipo 4d.
- Los compuestos intermetálicos estudiados presentan una diferencia inferior al 3 % entre los parámetros de red calculados por el método TB-LMTO-ASA y los experimentales. La mayor diferencia se presenta en la relación c/a de las fases αTi y αZr con 13,5% y 15,5% respectivamente.
- Los resultados permiten afirmar que el método de cálculo denominado TB-LMTO-ASA brinda resultados claramente aceptables de parámetros macroscópicos y de menor versatilidad de los valores de energía total para las fases correspondientes al sistema estudiado.

TAREAS A REALIZAR EN FUTUROS TRABAJOS

- Estudiar la ubicación de los átomos de Zr en la red cristalina del compuesto Ti_3Sn .
- Definir una estrategia y estudiar las fases Zr_5Sn_3 y Zr_5Sn_4 en su conjunto para aportar datos en torno a la estabilidad del Zr_5Sn_4 en el sistema binario Zr-Sn.

APÉNDICE 1

A continuación se presenta una copia de la planilla de entrada utilizada en los programas de cálculo pertenecientes al código TB-LMTO-ASA.

```

HEADER  Zr1 estruc hp16  a=15.95 a.u. c=10.9 a.u.
VERS    LMASA-4
IO      SHOW=F HELP=F VERBOS=30 WKP=F IACTIV=F
OPTIONS NSPIN=1 CCOR=T REL=T ADNF=T BEGATOM=F NITATOM=5 CHARGE=F
        Q=
        (optional quit switch; turn on HELP to see)
BZ      NKABC= 10 10 10  METAL=T TOL=1D-4
STR
SYMGRP  R3Z
STRUC   NBAS=16 NCLASS=3 NL=3
        ALAT=14.98  PLAT= 1.0 0.0 0.0  -0.5 0.866 0.0  0.0 0.0 0.695
CLASS   ATOM=ZR  Z=40  R/W=1.0 LMX=2 CONF=5 5 4  IDXDN=0 0 0
        ATOM=TI  Z=22  R/W=1.0 LMX=2 CONF=4 4 3  IDXDN=0 0 0
        ATOM=SN  Z=50  R/W=1.0 LMX=2 CONF=5 5 5  IDXDN=0 0 0
SITE    ATOM=ZR POS= .0000 .5774 .0000
        ATOM=TI POS= .5000 .2887 .0000
        ATOM=TI POS= .0000 .5774 .3475
        ATOM=TI POS= .5000 .2887 .3475
        ATOM=TI POS= .2359 .0000 .17375
        ATOM=TI POS= -0.1180 .2043 .17375
        ATOM=TI POS= -0.1180 -0.2043 .17375
        ATOM=TI POS= -0.2359 .0000 .52125
        ATOM=TI POS= .1180 -0.2043 .52125
        ATOM=TI POS= .1180 .2043 .52125
        ATOM=SN POS= .5995 .0000 .17375
        ATOM=SN POS= -0.2998 .5192 .17375
        ATOM=SN POS= -0.2998 -0.5192 .17375
        ATOM=SN POS= -0.5995 .0000 .52125
        ATOM=SN POS= .2998 -0.5192 .52125
        ATOM=SN POS= .2998 .5192 .52125
START   NIT=20 BROY=T WC=3. NMIX=2 BETA=1.0 CNVG=1.D-4 CNVGET=1.d-4
        FREE=F
        BEGMOM=T (=T TO BEGIN WITH MOMENTS, =F TO BEGIN WITH BAND-STRUCT
        CNTROL=T (=T TO USE FOLLOWING TO OVERRIDE DISK; =F TO IGNORE FOL
          ATOM=ZR  P=5.8      5.2      4.7
                    Q=2.00    .0       .0
                    .00      .0       .0
                    2.00     .0       .0
          ATOM=TI  P=4.8      4.2      3.7
                    Q=2.00    .0       .0
                    0.00     .0       .0
                    2.00     .0       .0
          ATOM=SN  P=5.5      5.5      5.5
                    Q=2.00    .0       .0
                    2.00     .0       .0
                    0.00     .0       .0
CHARGE   ORIGIN= .0 .0 .0
        R1= .50 .50 .00
        R2= .0 .0 .50
        R3= .0 .0 .00
        NDELR1= 4 NDELR2= 4 NDELR3=0
        LMTODAT= T DENSMAT= 1
HARTREE  ORIGIN= 0. 0. 0.
        R1= .50 .50 .00
        R2= .0 .0 .50
        LT1= 1 LT2= 1 LT3= 1
        NDELR1= 40 NDELR2= 40

```

Los datos particulares que se deben introducir para cada estructura a calcular son: Cantidad de átomos por celda, cantidad de elementos químicos por celda, simetrías de la celda, características

de cada elemento puro presente en la celda y la ubicación de cada átomo en la celda. El resto de los datos a ingresar están relacionados con los criterios de convergencia, información acerca de los potenciales a tener en cuenta, correcciones relativistas, números de puntos K pertenecientes a la red recíproca. Los recursos con que cuenta el programa y distintas variantes a plantear para cada caso se encuentran en el manual del código.

Referencias

-
- [1] Kirk - Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology" - Third Edition, *Zirconium and Zirconium compounds*, Wiley J. & sons, New York, 24 (1983) 863.
 - [2] Alcock C. B., Jacob K. T. y Zador S., Zirconium: Physico-Chemical Properties of Its Compounds and Alloys "*Thermochemical properties*", Kubaschewsky O., Ed., Atomic Energy Review, Special Issue, 6 (1976) 8.
 - [3] Bull. Alloy Phase Diagrams, "Melting Points of the Elements (IPTS68)", 2, 1 (1981) 145.
 - [4] Pascal P., "Nouveau Traité de Chimie Minérale", Vol. IX, *Titane, Zirconium, Hafnium, Thorium*, Masson et Cie. (1963).
 - [5] Barlas J. C., Emeléus H. J., Nyholm R., Trotman-Dickenson A. I., "*Comprehensive Inorganic Chemistry*", Vol. 3, First Edition, Pergamon Press (1973).
 - [6] Murray J., Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys (1987) 340-345.
 - [7] Kirk - Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology" - Third Edition, *Tin and Tin Alloys*, Wiley J. & sons, New York, 23 (1983) 18.
 - [8] Mc. Pherson D. J. y Hansen M., Trans. ASM, 45 (1953) 915.
 - [9] Abriata J., Bolcich J. y Arias D., Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 4, 2 (1983) 147-154.
 - [10] Rossteutscher W. y Schubert K., Z. Metallkd, 56, 11 (1965) 813.
 - [11] Kwon Y. U. y Corbett J. D., Chem. Mater., 2 (1990) 27-33.
 - [12] Roberti L., "Sistema Circonio-Estaño, Diagrama de fases y transformaciones asociadas", Tesis para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas, Universidad de Buenos Aires (1992).
 - [13] Nowotny H., Auer-Welsbach H., Bruss J. y Kohl A., Monatsh. Chem., 90 (1959) 15.
 - [14] Gran G. y Anderson S., Acta Chem. Scand., 14, 4 (1960) 11.
 - [15] Kwon Y. U. y Corbett J. D., Chem. Mater., 4 (1992) 186.
 - [16] Roberti L., Gribaudo L., Arias D., "*Zr-Sn Phase Diagram. Experimental determinations and thermodynamic modelling*", mural presentado en XXVIII Calphad Meeting, Grenoble, Francia (1999).
 - [17] Kwon J. U., and Corbett J. D., Chem. Mater., 4 (1992) 1348-1355.
 - [18] Valishev M., Sidorov O. y Kolesnikov S., Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metally, 4 (1992) 47-50. (traducción al inglés)

-
- [19] de Boer F., Boom R., Nattens W., Miedema A., Niessen A., "Cohesion in Metals-Transition Metal Alloys", North Holland (1988) Amsterdam.
- [20] Dupin N., Ansara I., Servant C., Toffolon C., Lemaignan C., Brachet J. C., Journal of Nuclear Materials, 275 (1999) 287-295.
- [21] Murray J., Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys (1987) 294-299.
- [22] Kuper C., Peng W., Pisch A., Goesmann F., Schmid-Fetzer R., Z. Metallkd., 89, 12 (1998) 855-862.
- [23] Glazova V. V., Kurnakov N. N., Doklady Akademi Nauk SSSR, vol 138, 4 (1961) 835-838.
- [24] González Camus M. C., "Influencia del Estaño en Aleaciones de Zr-Ti", Tesis de Lic. en Ciencias Físicas, Universidad de Buenos Aires (1984).
- [25] "Estructura de aleaciones de circonio", Academia de Ciencias U.R.S.S., Instituto de metalurgia "A. A. Baykov"(1973) 69-70.
- [26] Aricó S. F., "El diagrama de fases circonio-estaño oxígeno (Zr-Sn-O). Zona rica en circonio", Tesis para optar al título de Licenciado en Ciencias Físicas, Universidad de Buenos Aires (1994).
- [27] Aricó S. F., "Sistema circonio-estaño oxígeno (Zr-Sn-O). Determinación del dominio de estabilidad de la fase $\alpha\text{Zr(Sn,O)}$ y los equilibrios circundantes", Tesis para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales, IT, UNSAM (1997).
- [28] Ruch M., "Sistema circonio-titanio. Diagrama de fases y transformaciones asociadas", Tesis para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas, Universidad de Buenos Aires (1981).
- [29] Andersen O. K., Phys. Rev. B, 12 (1975) 3060.
- [30] Skriver H. L., "The LMTO Method", Springer-Verlag, Heidelberg (1984).
- [31] Asta M. D., Ph.D. Dissertation, University of California at Berkeley (1993).
- [32] Becker J.D. and Sanchez J.M., Materials Science and Engineering, A170 (1993) 161-167.
- [33] Erschbaumer H., Podloucky R., Rogl P., Temnitschka G. and Wagner R., Intermetallics, 1 (1993) 99-106.
- [34] Sigalas M., Papaconstantopoulos D. A., Bacalis N. C., Phys. Review B, Third series, 45, 11 (1991) 5777.

Resultados obtenidos durante el desarrollo de esta tesis doctoral han sido utilizados para realizar las siguientes presentaciones:

Trabajos científicos o tecnológicos con referato:

Publicaciones

Aricó S.F., Gribaudo L.M. *"El sistema circonio-titanio-estaño (Zr-Ti-Sn)"*, Actas de la XXVI Reunión anual AATN'99.

Aricó S.F., Gribaudo L.M. *"Equilibrios a 900°C en el sistema Zr-Ti-Sn"*, Anales AFA (1999) (Aceptado para publicar).

S. F. Aricó, L. M. Gribaudo *"Equilibrium phases in the Zr-Ti-Sn system at 1100°C"*, Journal of Alloys and Compounds. (Aceptado para publicar).

Resúmenes extendidos en memorias o similares:

Aricó S., Gribaudo L. *"Equilibrios en el sistema circonio-titanio-estaño (Zr-Ti-Sn)"*, Anales Jornadas SAM'98 Iberomet V, Rosario (1998).

Aricó S., Gribaudo L. *"El sistema circonio-titanio-estaño (Zr-Ti-Sn)"*, Anales Jornadas SAM'98 Iberomet V, Rosario (1998).

Trabajos presentados en Congresos - Encuentros - Jornadas - Simposios:

Agosto 1998 - *"Sección isotérmica a 1100°C en el sistema ternario circonio-titanio-estaño (Zr-Ti-Sn)"* - Autores: Aricó S., Gribaudo L. - 3ª Reunión de Diagrama de Fases - Comité Argentino de Diagrama de Fases - Buenos Aires.

Septiembre 1998 - *"Equilibrios en el sistema circonio-titanio-estaño (Zr-Ti-Sn)"*, *"El sistema circonio-titanio-estaño (Zr-Ti-Sn)"* - Autores: Aricó S., Gribaudo L. - Jornadas SAM'98 Iberomet V - Asociación Argentina de Materiales - Rosario.

Septiembre 1998 - *"Aplicaciones de un método de cálculo "ab-initio" al estudio de la sustitución mutua de Ti y Zr en el compuesto hexagonal tipo Mn_5Si_3 "* - Autores: Aricó S., Gribaudo L. - 83ª Reunión Nacional de Física - Asociación Física Argentina - La Plata.

Abril 1999 - *"Cálculos ab-initio en intermetálicos hexagonales del sistema Zr-Ti-Sn"* - Autores: Aricó S., Gribaudo L. - XI Congreso Argentino de Fisicoquímica I Congreso de Fisicoquímica del Mercosur - Asociación Argentina de Investigación Fisicoquímica - Santa Fe.

Mayo 1999 - *"Some experimental results related to the Zr-Sn-X ternary system (X=O, Fe, Ti, Nb)"* - Autores: Arias D., Aricó S., Canay M., Gribaudo L., Nieva N. - XXVIII Calphad Meeting - Grenoble - Francia.

Junio 1999 - *"Nuevos equilibrios en el sistema circonio-titanio-estaño (Zr-Ti-Sn)"* - Autores: Aricó S., Gribaudo L. - Jornadas SAM'99 - Asociación Argentina de Materiales - Rafaela.

Agosto 1999 - *"El sistema $Zr_3Sn_7Ti_5Sn_3-Sn$ "* - Autores: Aricó S., Gribaudo L. - 4ª Reunión de Diagrama de Fases - Comité Argentino de Diagrama de Fases - Buenos Aires.

Septiembre 1999 - *"Equilibrios a 900°C en el sistema Zr-Ti-Sn"* - Autores: Aricó S., Gribaudo L. - 84ª Reunión Nacional de Física - Asociación Física Argentina - S. M. de Tucumán.

Noviembre 1999 - *"El sistema circonio-titanio-estaño (Zr-Ti-Sn)"* - Autores: Aricó S., Gribaudo L. - XXVI Reunión anual AATN'99 - Asociación Argentina de Tecnología Nuclear - San Carlos de Bariloche.

Marzo 2000