

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

**Fases y transformaciones de fases asociadas al
sistema Zr-Sn-Fe ^(*)**

por Magíster Nicolás Nieva

Director

Dra. Delia Arias

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

República Argentina

Año 2003

Quiero dedicar este trabajo.....

A Gabriela, Sofía, Alejo y Valentina, mis amores, por hacer soportable la levedad del ser.

A mis Padres, Nicolás y Azucena.

A mi Tía, Beba.

INDICE

	Página
Resumen	1
Abstract	2
Introducción	3
Capítulo 1: ANTECEDENTES	6
1.1 El sistema circonio-estaño-hierro. Elementos constitutivos	6
1.1.1- El circonio	6
1.1.2- El estaño	6
1.1.3- El hierro	6
1.2- Sistemas binarios	7
1.2.1- Sistema Zr-Fe	7
1.2.2- Sistema Zr-Sn	9
1.2.3- Sistema Fe-Sn	12
1.3- Sistema ternario Zr-Sn-Fe	14
Capítulo 2: METODOS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES	16
2.1- Procedimientos experimentales	16
2.1.1- Diseño de la composición de las aleaciones	16
2.1.2- Fabricación de las aleaciones. Materiales de partida y técnica de fabricación de las aleaciones	17
2.1.3- Tratamientos térmicos	17
2.1.4- Preparación de las muestras para su análisis	21
2.1.5- Análisis y caracterización de las muestras	21
2.1.5.1- Microsonda electrónica (ME)	22
2.1.5.2- Microscopio electrónico de barrido (MEB) con EDS	23
2.1.5.3- Resistencia eléctrica	23
2.1.5.4- Difracción de rayos X	24
2.1.5.5- Análisis metalográfico	25
2.2- Método desarrollado para la determinación de los límites de fases con ME	25
2.2.1- Descripción del método TALF	26
2.2.1.1- Etapa de preparación y medición	26
2.2.1.2- Etapa de procesamiento de datos	27
2.2.1.3- Etapa de interpretación de resultados	27
2.3- Trazado de los diagramas de fases	35

	Página
Capítulo 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
3.1- SECTOR 1 – Tratamientos térmicos a 800°C	36
3.1.1- Aleaciones del sector: m01, m02, m03, m04, m10, m20	36
3.1.2- Análisis de las muestras m01-800, m02-800, m03-800, m04-800, m10-800, m20-800	37
3.1.3- Diagrama de fases parcial para el corte isotérmico de 800°C	45
3.2- SECTOR 2 - Tratamientos térmicos a 800°C	46
3.2.1- Aleaciones m08, m09, m11, m12, m21	46
3.2.2- Análisis de las muestras m08-800 y m09-800	46
3.2.3- Análisis de las muestras m11-800 y m12-800	50
3.2.4- Breve discusión de resultados del Sector 2	53
3.2.5- Análisis de la muestra m21-800	55
3.2.6- Zona rica en zirconio	56
3.3- SECTOR 3 – Tratamientos térmicos a 800°C	58
3.3.1- Aleaciones del sector: m13, m14, m19	58
3.3.2- Análisis de las muestras m13-800, m14-800, m19-800	58
3.3.3- Diagrama de fases parcial para el corte isotérmico de 800°C	62
3.4- SECTOR 4 – Tratamientos térmicos a 800°C	63
3.4.1- Aleaciones del sector: m05, m06, m07, m15, m16, m17, m18	63
3.4.2- Análisis de las muestras m05-800, m06-800 y m07-800	63
3.4.3- Análisis de las muestras m16-800, m17-800 y m18-800	67
3.4.4- Análisis de la muestra m15-800	71
3.4.5- Discusión y conclusiones de los resultados del Sector 4 a 800°C	73
3.4.6- Diagrama de fases para el corte isotérmico de 800°C	75
3.5- SECTOR 1 – Tratamiento térmico a 900 °C	77
3.5.1- Aleaciones del sector: m01, m02, m03, m04, m10, m20	77
3.5.2- Análisis de las muestras m01-900, m02-900, m03-900, m04-900, m10-900, m20-900	77
3.5.3- Diagrama de fases parcial para el corte isotérmico de 900°C	86
3.6- SECTOR 2 - Tratamientos térmicos a 900°C	87
3.6.1- Aleaciones m08, m09, m11, m12, m21	87
3.6.2- Análisis de las muestras m08-900 y m09-900	87
3.6.3- Análisis de las muestras m11-900 y m12-900	92
3.6.4- Breve discusión de los resultados del sector	96
3.6.5- Aleación m21 - Zona rica en zirconio – Diagrama de fases parcial 900 °C	96

	Página
3.7- SECTOR 3 - Tratamientos térmicos a 900°C	98
3.7.1- Aleaciones del sector: m13, m14, m19	98
3.7.2- Análisis de las muestras m13-900, m14-900, m19-00	98
3.7.3- Diagrama de fases parcial para el corte isotérmico de 900°C	102
3.8- SECTOR 4 – Tratamientos térmicos a 900°C	103
3.8.1- Aleaciones del sector: m05, m06, m07, m15, m16, m17, m18	103
3.8.2- Análisis de las muestras m05-900, m06-900 y m07-900	103
3.8.3- Muestras m16-900, m17-900 y m18-900	105
3.8.4- Análisis de la muestra m15-900	110
3.8.5- Discusión y conclusiones de los resultados del Sector 4 a 900°C	112
3.8.6- Diagrama de fases para el corte isotérmico de 900°C	112
 Capítulo 4: CONCLUSIONES	 114
4.1- Breves comentarios previos a las conclusiones	114
4.2- Conclusiones	115
4.3- Diagramas ternarios resultantes	117
 APÉNDICE 1: Definiciones relacionadas a diagramas de fases	 120
APÉNDICE 2: Horno de arco para la fabricación de aleaciones - Técnica de resistividad eléctrica	128
APÉNDICE 3: Diagramas de rayos-X	131
REFERENCIAS	153
AGRADECIMIENTOS	155
TRABAJOS PUBLICADOS – PRESENTACIONES A CONGRESOS	157

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos del estudio experimental del diagrama de fases ternario del sistema metalúrgico circonio-estaño-hierro (Zr-Sn-Fe). Se analizan las fases presentes y sus relaciones de equilibrio en una amplia superficie del triángulo de Gibbs del sistema para los cortes isotérmicos de 800 y 900 °C. Se parte del conocimiento de los diagramas binarios Zr-Fe, Zr-Sn y Fe-Sn.

Para realizar el trabajo experimental se diseñaron y fabricaron un conjunto de aleaciones ternarias las cuales se examinaron con distintas técnicas complementarias: microanálisis cuantitativo con microsonda electrónica, microanálisis cualitativo con microscopio electrónico de barrido y espectrometría EDS, difracción de rayos-X y observación metalográfica (con microscopía óptica y electrónica). Se investigaron también, con técnicas de medición de la resistencia eléctrica en función de la temperatura, transformaciones de fases asociadas al sistema en la zona rica en Zr.

También se propone, se desarrolla y se valida experimentalmente un procedimiento para la medición, interpretación y presentación de los datos experimentales aplicado a diagramas de fases ternarios, utilizando la microsonda electrónica.

Se exponen finalmente los diagramas de fases resultantes del sistema, cubriendo gran parte de los cortes isotérmicos de las dos temperaturas antes mencionadas. Se informa y discute sobre dos nuevas fases ternarias encontradas.

ABSTRACT

In the present work, results of the experimental study of the phase diagram of the zirconium-tin-iron ternary system are exposed. The existing phases and their equilibrium relationships in a wide extension of the Gibbs' triangle surface, for 800 a 900 °C isothermal sections, are analysed. The work starts from the knowledge of the Zr-Fe, Zr-Sn and Fe-Sn binary diagrams.

For the experimental work, a set of ternary alloys was designed, produced and examined by different complementary techniques: quantitative analysis with electron microprobe, qualitative analysis with electron scanning microscopy and X-ray energy dispersive spectrometry (EDS), X-ray diffraction and metallographic examination (with optic and electronic microscopy). Phase transformations associated to the Zr- rich region of the system were investigated with electrical resistance vs. temperature measurements.

In addition, a procedure for the measurement, interpretation and presentation of the experimental data, applied to ternary phase diagrams employing electron microprobe analysis, is proposed, developed and experimentally validated.

At last, the resultant ternary phase diagrams of the system are exposed, covering an extended surface of the 800 and 900 °C isothermal sections. Two new ternary phases of the system are reported.

INTRODUCCIÓN

Los diagramas de fases representan las relaciones entre la estructura, la composición y las cantidades de fases en equilibrio. Aunque en cualquier sistema real se producirán apartamientos del equilibrio, el conocimiento del estado de equilibrio es el punto de partida para entender la mayoría de los procesos.

Los diagramas de fases más familiares en metalurgia son aquellos en los que son variables la composición y temperatura, y se mantiene constante la presión. El estudio del diagrama de equilibrio de fases y de las transformaciones de fases es fundamental en casi todas las ramas de la metalurgia y la ciencia y tecnología de materiales. Por ejemplo, el uso de los diagramas de fases permite que la investigación, el desarrollo y la producción puedan ser hechos en forma más eficiente y a menor costo en las siguientes cuatro áreas de la tecnología: (1) en el desarrollo de nuevas aleaciones para usos específicos, (2) en los procesos de fabricación de estas aleaciones, (3) en el diseño y control de los tratamientos térmicos, para obtener las propiedades físicas, químicas y mecánicas requeridas de estas aleaciones, y (4) en la solución a problemas que surjan de la aplicación comercial de las aleaciones, mejorando de esta manera la predicción de fallas del producto.

La seguridad es vital para materiales con funciones nucleares. Una forma importante para abordar este aspecto es lograr un completo conocimiento, tanto de la metalurgia física de los materiales como de los procesos metalúrgicos involucrados en la elaboración final del producto tecnológico. En este sentido, para una correcta, segura y eficiente utilización del producto, es necesario conocer las temperaturas asociadas a las transformaciones de fases para poder elegir las variables termomecánicas vinculadas a los procesos de fabricación y condiciones de funcionamiento de los mismos. Por otro lado, las revisiones críticas de los diagramas de fases basadas en resultados experimentales, análisis de los antecedentes en el sistema de interés, y comparación con sistemas similares, resultan en una actualización permanente del conocimiento de los mismos. El análisis de los resultados en conjunto permite formular criterios o propuestas de cambios en los métodos de fabricación, y avanzar en el diseño de nuevas aleaciones.

Las aleaciones basadas en el circonio son de gran aplicación en la industria nuclear. Se utilizan principalmente en la fabricación de vainas para los elementos combustibles, y en materiales estructurales en los reactores nucleares refrigerados con agua liviana o pesada. Son

usadas debido a tres de sus características: buenas propiedades mecánicas, baja sección de absorción de neutrones y buena resistencia a la corrosión.

El interés del circonio para su uso nuclear comienza en la década de 1950. Desde entonces mucho trabajo se ha realizado en el estudio físico-químico del circonio y sus aleaciones, buscando un mayor conocimiento de las mismas y el desarrollo de nuevos productos, ante la demanda de una industria que cada vez más requiere materiales adecuados y específicos.

Un tipo de aleaciones usadas con frecuencia en el campo nuclear son las llamadas Zircaloy. La composición química básica de estas aleaciones se expone en la tabla A (los valores están expresados en porcentajes en peso).

	Zircaloy-2	Zircaloy-4
Sn	1.2 – 1.7 %	1.2 – 1.7 %
Fe	0.07 – 0.2 %	0.18 – 0.24 %
Cr	0.05 – 0.15 %	0.07 – 0.13 %
Ni	0.03 – 0.08 %	
O	0.14 %	

Tabla A- Composición química de las aleaciones Zircaloy-2 y Zircaloy-4 (% en peso).

En el proceso de fabricación de aleaciones tecnológicas de este tipo el estaño se agrega en forma de una liga madre de circonio-estaño-hierro (Zr-Sn-Fe). Esta liga madre se caracteriza por tener un elevado contenido de Sn en su composición (del orden del 75 % en peso). Como se verá más adelante en el desarrollo del trabajo, existe escasa información sobre resultados experimentales de diagramas de fases del sistema ternario de los elementos mencionados. De las regiones del diagrama de fases más enriquecidas en Sn, prácticamente los antecedentes son nulos.

El objetivo del presente trabajo es realizar un estudio experimental del diagrama de fases del sistema ternario Zr-Sn-Fe, y estudiar ciertas transformaciones de fases asociadas al mismo sistema. Concretamente se propone la determinación experimental de los dominios de fases estables y los equilibrios que se establecen entre ellas para los cortes isotérmicos de 800 y 900 °C del diagrama de fases. Para ello se fabricaron un total de veintiuna aleaciones, las cuales fueron tratadas térmicamente y analizadas a través de un conjunto de técnicas experimentales complementarias. De las técnicas usadas, la de mayor preponderancia en el presente trabajo fue el microanálisis cuantitativo con microsonda electrónica.

El trabajo se ha dividido en cuatro capítulos y tres apéndices. Los temas desarrollados en los capítulos son los siguientes:

- En el Capítulo 1 se presentan los elementos Zr, Sn y Fe, y se exponen los antecedentes de los diagramas binarios Zr-Fe, Zr-Sn y Fe-Sn, y del diagrama ternario Zr-Sn-Fe.
- En el Capítulo 2 se exponen los métodos y procedimientos experimentales que se emplearon para la construcción de los diagramas de fases ternarios.
- En el Capítulo 3 se exponen los resultados obtenidos y se procede a una discusión inmediata de los mismos.
- En el Capítulo 4 se presentan las conclusiones finales de los resultados experimentales.

Los temas desarrollados en los apéndices son los siguientes:

- En el Apéndice 1 se presentan, en una breve exposición, definiciones y conceptos básicos relacionados a los diagramas de fases binarios y ternarios.
- En el Apéndice 2 se presentan algunos detalles referidos, por un lado al proceso de fabricación de las aleaciones, y por otro lado a la técnica de caracterización de muestras por medio de la variación de la resistencia eléctrica en función de la temperatura.
- En el Apéndice 3 se presentan los resultados de rayos-X obtenidos en todas las muestras.

Capítulo 1

ANTECEDENTES

En el **Apéndice 1** se exponen una serie de definiciones y conceptos referidas a los diagramas de fases binarios y ternarios.

1.1 El sistema circonio-estaño-hierro. Elementos constitutivos.

1.1.1- El circonio

El circonio (símbolo químico: Zr) es un elemento de transición que pertenece al grupo IVB de la tabla periódica. Comparte este grupo con el titanio y el hafnio. Presenta una transformación alotrópica a 863 °C. Por debajo de esta temperatura tiene una estructura cristalina hexagonal compacta (hcp, siglas en inglés), tipo Mg, con parámetros de red $a = 0.3232$ nm y $c = 0.5148$ nm, denominada Zr(α). Por arriba de 863 °C tiene una estructura cúbica centrada el cuerpo (bcc, siglas en inglés), tipo W, con parámetro de red $a = 0.3609$ nm, denominada Zr(β). La temperatura de fusión del Zr es 1855 °C (a presión atmosférica, p.atm.)

1.1.2- El estaño

El estaño (símbolo químico: Sn) pertenece al grupo IVA de la tabla periódica, junto con el carbono (C), el silicio (Si), el germanio (Ge) y el plomo (Pb). Presenta una transformación alotrópica a los 13 °C. Por debajo de esta temperatura tiene una estructura cúbica tipo diamante de parámetro de red $a = 0.64892$, denominada Sn(α) (también conocida como estaño gris). Por arriba de 13 °C presenta una estructura tetragonal centrada en el cuerpo (bct, siglas en inglés), con parámetros de red $a = 0.58316$ nm y $c = 0.31815$ nm, denominada Sn(β) (también conocida como estaño blanco). La temperatura de fusión del Sn es 232 °C (a p.atm.).

1.1.3- El hierro

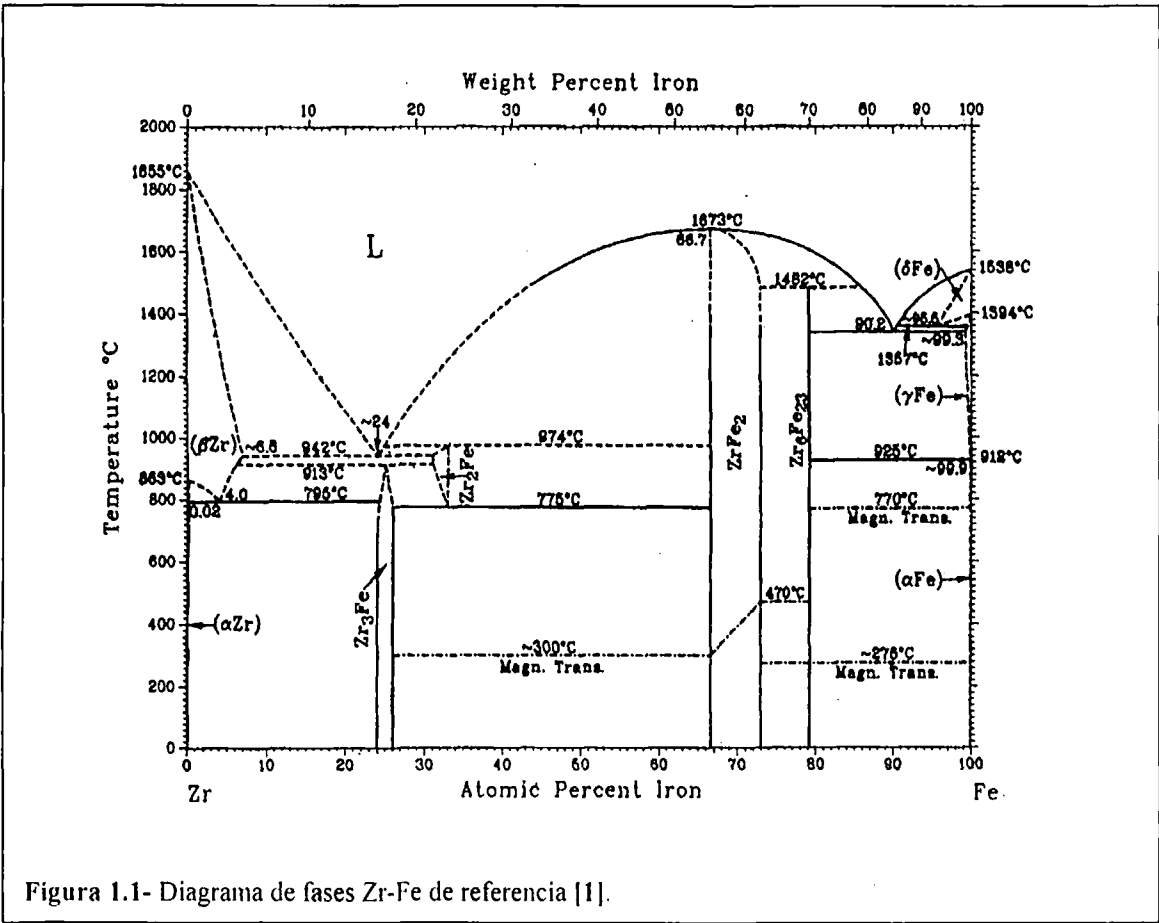
El hierro (símbolo químico: Fe) es un elemento de transición del grupo VIII de la tabla periódica. Presenta dos transformaciones alotrópicas, una a 912 °C y otra a 1394 °C. Por debajo de 912 °C tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc), tipo W, de parámetro de red $a = 0.2866$ nm, denominada Fe(α). Entre 912 y 1394 °C tiene una estructura

cúbica centrada en las caras (fcc, siglas en inglés), tipo Cu, con parámetro de red $a = 0.3647$ nm, denominada Fe(γ). Por arriba de 1394 °C tiene una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (bcc), tipo W, con parámetro de red $a = 0.2931$ nm, denominada Fe(δ). La temperatura de fusión del Fe es 1538 °C (a p.atm.).

1.2- Sistemas binarios

1.2.1- Sistema Zr-Fe

Se toma como referencia principal para el diagrama de fases de este binario la revisión realizada por Arias y col. [1]. En la **figura 1.1** se presenta el diagrama de fases presentado en esa revisión. En él se indican, con línea llena los límites de fases evaluados, y con líneas de puntos los límites predichos o probables.



Este sistema tiene las siguientes principales características:

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

Soluciones sólidas terminales:

Zr(β), solución sólida de alta temperatura, con solubilidad máxima de ≈ 6.8 % at. de Fe a 942 °C, temperatura a la que se produce la reacción eutéctica: $L \rightleftharpoons Zr(\beta) + Zr_2Fe$. Estructura cristalina: cúbica centrada en el cuerpo (bcc).

Zr(α), solución sólida de baja temperatura, con solubilidad máxima de ≈ 0.02 % at. de Fe a 795 °C, temperatura a la que se produce la reacción eutectoide: $Zr(\beta) \rightleftharpoons Zr(\alpha) + Zr_3Fe$. Estructura cristalina: hexagonal compacta (hcp).

Fe(δ), solución sólida de alta temperatura, con solubilidad máxima de ≈ 4.5 % at. de Zr a 1357 °C, temperatura a la que ocurre la reacción catatética: $Fe(\delta) \rightleftharpoons L + Fe(\gamma)$. Estructura cristalina: cúbica centrada en el cuerpo (bcc).

Fe(γ), con solubilidad máxima de ≈ 0.7 % at. de Zr a 1337 °C, temperatura a la que ocurre la reacción eutéctica: $L \rightleftharpoons Fe(\gamma) + Zr_6Fe_{23}$. Estructura cristalina: cúbica centrada en las caras (fcc).

Fe(α), solución sólida de baja temperatura, con solubilidad máxima estimada de 0.1 % at. de Zr a 925 °C, temperatura a la cual se produce la reacción peritectoide: $Fe(\alpha) \rightleftharpoons Zr_6Fe_{23} + Fe(\gamma)$. Estructura cristalina: cúbica centrada en el cuerpo (bcc).

Fases intermedias:

Zr₃Fe, compuesto con estructura cristalina ortorrómbica, tipo BRe₃. Parámetros de red $a = 0.3324$ nm, $b = 1.0990$ nm y $c = 0.8810$ nm. Se forma a partir de la reacción peritectoide $Zr(\beta) + Zr_2Fe \rightleftharpoons Zr_3Fe$. Su rango de existencia en composición se encuentra entre 24.0 y 26.8 % at. de Fe.

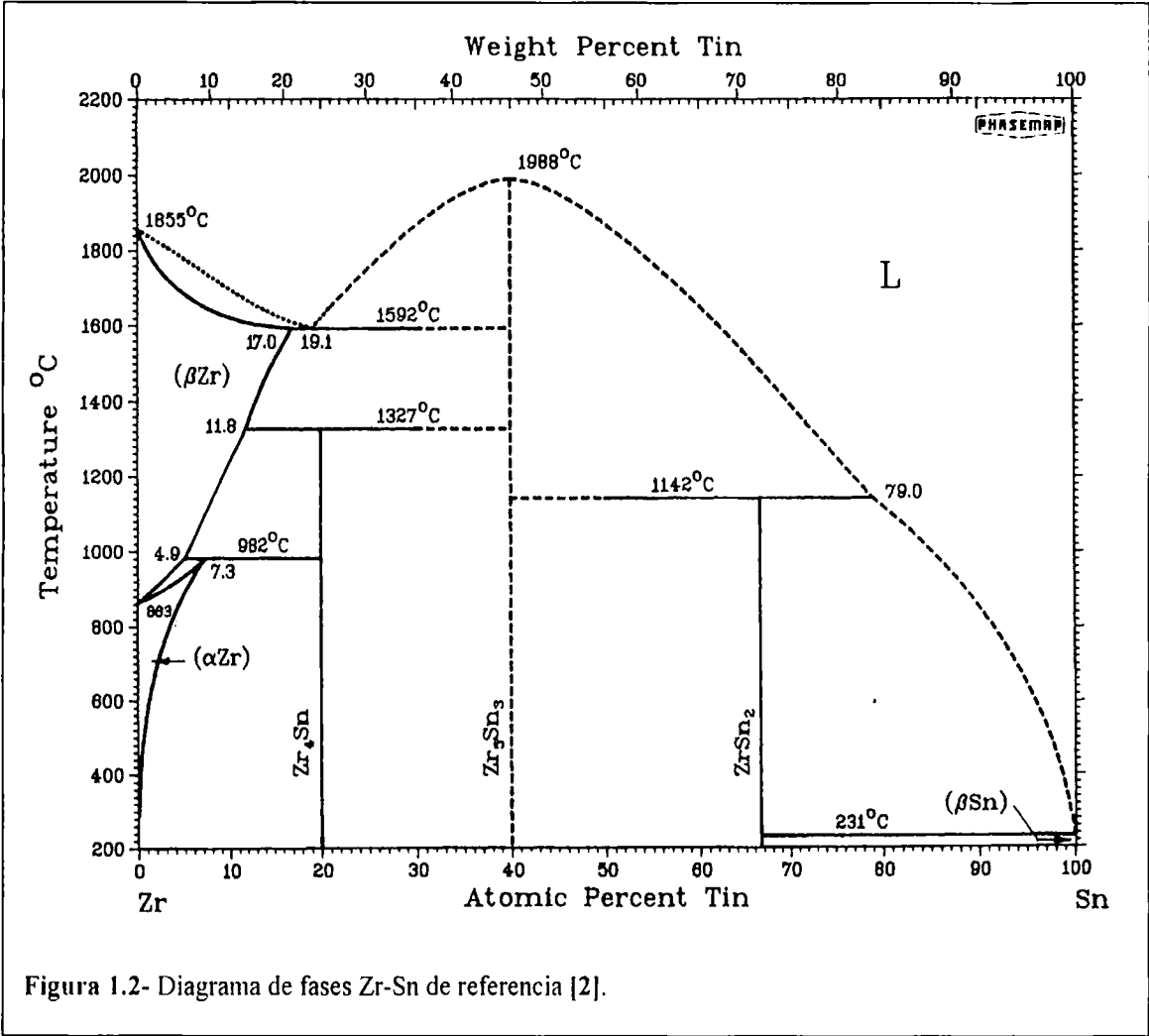
Zr₂Fe, compuesto con estructura tetragonal centrada en el cuerpo (bct), tipo Al₂Cu, con parámetros de red $a = 0.6385$ nm y $c = 0.5596$ nm. Su rango de existencia en temperatura se ha verificado entre los 974 °C, donde se forma a través del peritético $L + ZrFe_2 \rightleftharpoons Zr_2Fe$, y los 775 °C en donde desaparece debido a la transformación eutectoide $Zr_2Fe \rightleftharpoons Zr_3Fe + ZrFe_2$. Dentro de este rango de temperaturas su composición varía entre 31.0 y 33.3 % at. de Fe.

ZrFe₂, fase cúbica de Laves (C15), tipo MgCu₂ con parámetro de red $a = 0.704$ nm. Funde congruentemente a 1673 °C en la composición estequiométrica. Es estable en un rango de composición comprendido entre 66.0 y 73.0 % at. de Fe.

Zr₆Fe₂₃, compuesto con estructura cúbica, tipo Th₆Mn₂₃, con parámetro de red $a = 1.1691$ nm. Se forma por la reacción peritética $ZrFe_2 + L \rightleftharpoons Zr_6Fe_{23}$, a 1482 °C. Existe en la composición de su estequiometría, 79 % at. de Fe.

1.2.2- Sistema Zr-Sn

Se toma como referencia principal para el diagrama de fases de este binario la revisión realizada por Abriata y col. [2]. En la **figura 1.2** se presenta el diagrama de fases presentado en esta revisión.



Este sistema tiene las siguientes principales características:

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

Soluciones sólidas terminales:

Zr(β), solución sólida de alta temperatura, con solubilidad máxima de ≈ 17.0 % at. de Sn a 1592 °C, temperatura a la que se produce la reacción eutéctica: $L \rightleftharpoons Zr(\beta) + Zr_5Sn_3$. Estructura cristalina: cúbica centrada en el cuerpo (bcc).

Zr(α), solución sólida de baja temperatura, con solubilidad máxima de ≈ 7.3 % at. de Sn a 982 °C, temperatura a la que se produce la reacción peritectoide: $Zr(\beta) + Zr_4Sn \rightleftharpoons Zr(\alpha)$. Estructura cristalina hexagonal compacta (hcp).

Sn(β), solución sólida solubilidad Zr despreciable hasta los 232 °C, temperatura a la que ocurre una reacción eutéctica o peritética. Estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo (bct).

Sn(α), variedad alotrópica del Sn (estable por debajo de los 13 °C), de solubilidad de Zr prácticamente nula. Estructura cristalina cúbica tipo diamante.

Fases intermedias:

Zr₄Sn, compuesto con estructura cúbica tipo A15, tipo Cr₃Si, con parámetro de red $a = 0.5631$ nm. Se forma a los 1327 °C a través de la reacción peritectoide: $\text{Zr}(\beta) + \text{Zr}_5\text{Sn}_3 \rightleftharpoons \text{Zr}_4\text{Sn}$. Está ubicado en el 20 % at. de Sn.

Zr₅Sn₃, compuesto de estructura cristalina hexagonal, tipo Mn₅Si₃, con parámetros de red $a = 0.8460$ nm y $c = 0.5780$ nm. Funde congruentemente a los 1988 °C. Según Abriata y col. está ubicado en el 40 % at. de Sn.

ZrSn₂, compuesto con estructura ortorrómbica centrada en las caras, tipo TiSi₂, con parámetros de red $a = 0.9573$ nm, $b = 0.5644$ nm y $c = 0.9927$ nm. Se forma a los 1142 °C por la reacción peritética $\text{Zr}_5\text{Sn}_3 + \text{L} \rightleftharpoons \text{ZrSn}_2$. Está ubicado en el 66.7 % at. de Sn.

Modificaciones al diagrama Zr-Sn

Abriata y col. mencionan una probable fase adicional, el compuesto **Zr₅Sn₄**, informada por primera vez por Rossteutscher y col. [3]. Según estos últimos autores esta fase intermedia tiene una concentración aproximada al 45 % at. de Sn, y le adjudican una estructura cristalina hexagonal tipo Ti₅Ga₄ (perteneciente al mismo grupo espacial que Zr₅Sn₃), con parámetros de red $a = 0.8759$ nm y $c = 0.5916$ nm.

En 1990 Kwon y col. [4] presentan un estudio experimental de la zona del diagrama de fases Zr-Sn comprendido entre los compuestos Zr₅Sn₃ y Zr₅Sn₄. En este trabajo logran mejores resultados de rayos-X utilizando muestras sinterizadas frente a muestras fundidas, confirman la estructura cristalina del Zr₅Sn₄ dada por Rossteutscher y col., y trazan un diagrama de fases provisional del sistema Zr-Sn, modificando el presentado por Abriata y col. al incluir la fase intermedia Zr₅Sn₄ (**figura 1.3**). En este diagrama Kwon y col. proponen a los dos compuestos Zr₅Sn₃ y Zr₅Sn₄ como compuestos lineales estequiométricos (Zr₅Sn₃ con 37.5 %at. de Sn, y Zr₅Sn₄ con 44.4 % at. de Sn) ordenados a baja temperatura, y una solución sólida del tipo Zr₅Sn_{3+x} a alta temperatura. Sin embargo, al no conocerse transformaciones de este tipo, se recomienda continuar el trabajo experimental de esta región del diagrama.

En 1992 Roberti [5] propone una serie de modificaciones al diagrama de fases en la región más rica en Zr. Estas modificaciones se muestran en el diagrama de la **figura 1.4**.

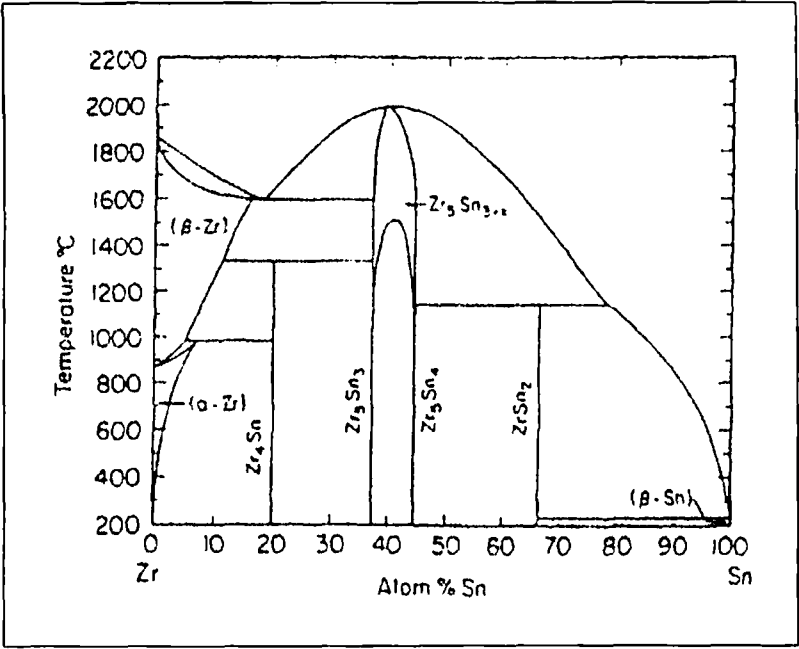


Figura 1.3- Diagrama de fases Zr-Sn de referencia [4].

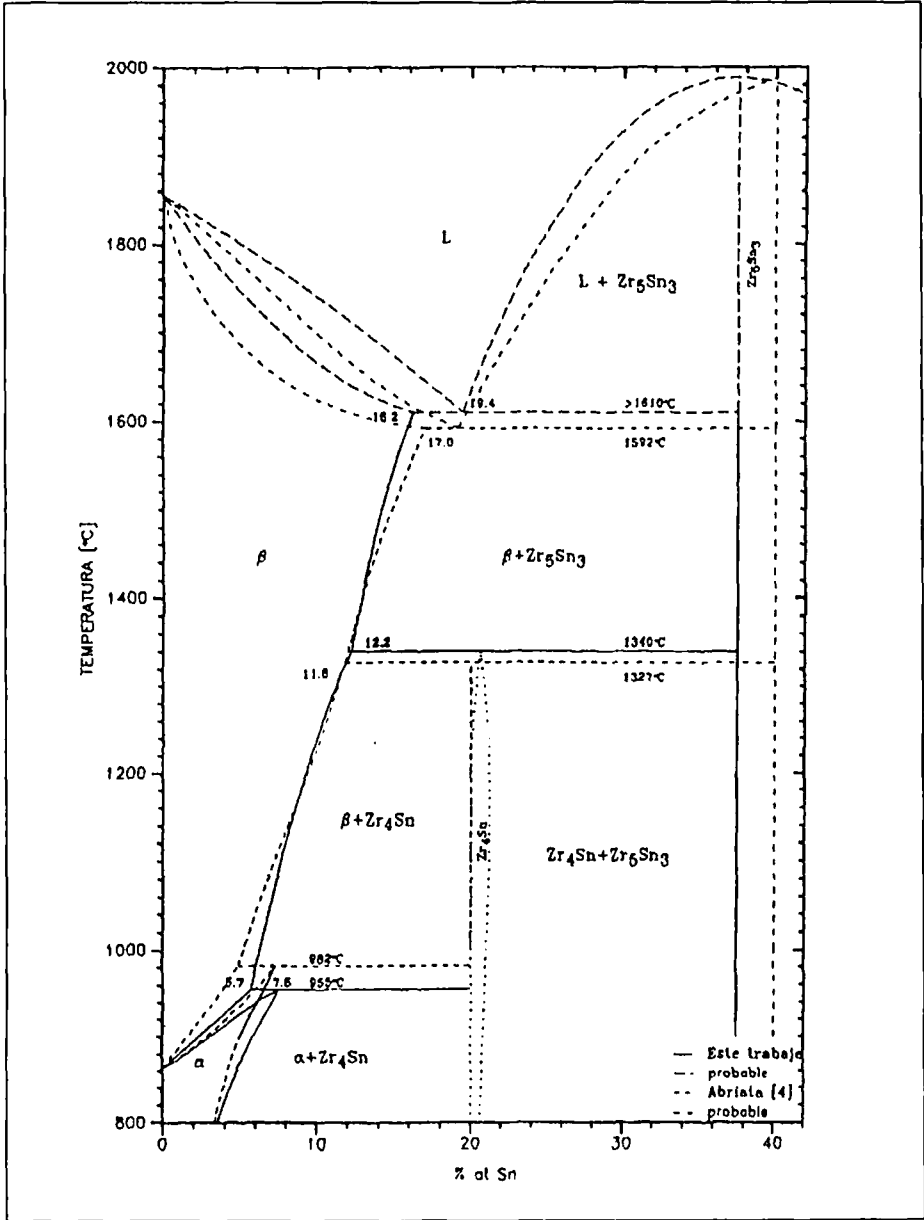


Figura 1.4- Modificaciones al diagrama de fases Zr-Sn propuestos por Roberti [5].

Estas modificaciones se pueden resumir en los siguientes párrafos (entre paréntesis se indican los valores de Abriata y col.):

- La solubilidad máxima de Sn en $Zr(\beta)$ se produce a los 1610 °C (1592 °C) y es de 16.2 % (17.0 %) at. de Sn.
- La solubilidad máxima de Sn en $Zr(\alpha)$ se produce los 955 °C (982 °C) y es de 7.5 % (7.3 %) at. de Sn.
- La reacción eutéctica $L \rightleftharpoons Zr(\beta) + Zr_5Sn_3$ se produce a una temperatura mayor a 1610 °C (1592 °C), y para una composición de 19.4 % (19.1 %) at. de Sn.
- La reacción peritectoide $Zr(\beta) + Zr_5Sn_3 \rightleftharpoons Zr_4Sn$ se produce a una temperatura de 1340 °C (1327 °C), y para una composición de 20.0 % at. (20 %) de Sn.
- La reacción peritectoide $Zr(\beta) + Zr_4Sn \rightleftharpoons Zr(\alpha)$ se produce a una temperatura de 955 °C (982 °C), y para una composición de 7.5 % at. (7.3 %) de Sn.

En este mismo trabajo Roberti sitúa al compuesto Zr_5Sn_3 en el diagrama de fases en su composición estequiométrica (37.5 % de Sn).

1.2.3- Sistema Fe-Sn

Se toma como referencia principal para el diagrama de fases de este binario la revisión realizada por Okamoto [6]. En la **figura 1.5** se presenta el diagrama de fases presentado en esta revisión.

Este sistema tiene las siguientes principales características:

Fase líquida L: Existe una fase líquida L, rodeando un “gap” de miscibilidad, con una reacción monotéctica: $L_1 \rightleftharpoons Zr(\alpha) + L_2$ a 1130 °C .

Soluciones sólidas terminales:

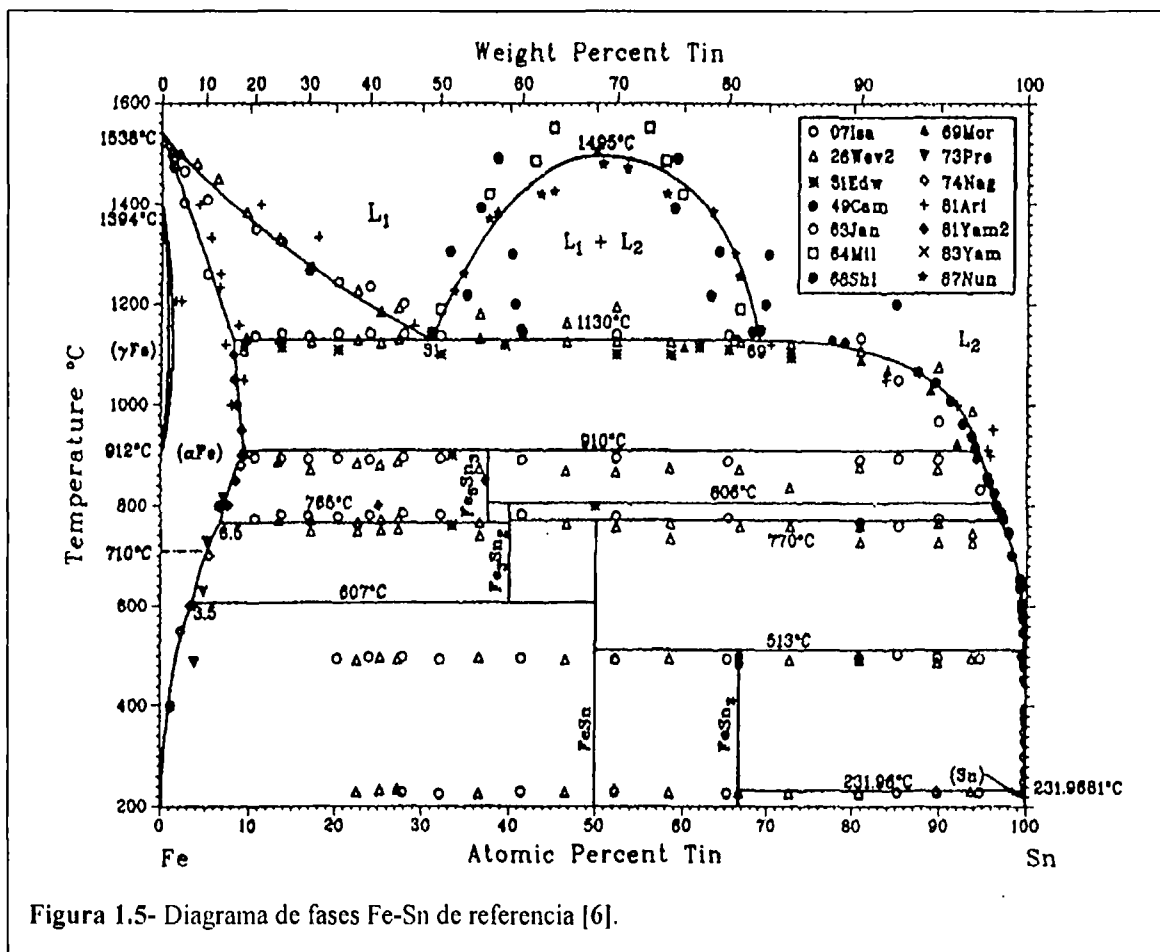
Fe(α), solución sólida de baja temperatura, con solubilidad máxima estimada de 9.2 % at. de Sn a 910 °C, temperatura a la cual se produce la reacción peritética: $Fe(\alpha) + L \rightleftharpoons Fe_5Sn_3$. La composición del líquido en esta reacción es de 94.5 % at. de Sn. Estructura cristalina: cúbica centrada en el cuerpo (bcc).

Fe(γ), esta solución sólida forma un arco o “loop” dentro del diagrama, con una solubilidad máxima aproximada entre 0.7 % y 0.9 % at. de Sn. Estructura cristalina: cúbica centrada en las caras (fcc).

Fe(δ), solución sólida de alta temperatura que en este caso forma un campo de fase continuo con la fase Fe(α) rodeando y encerrando a la fase Fe(γ). Estructura cristalina: cúbica centrada en el cuerpo (bcc).

Sn(β), solución sólida, con solubilidad de Fe despreciable hasta los 232 °C, temperatura a la que ocurre una reacción eutéctica. Estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo.

Sn(α), variedad alotrópica del Sn (estable por de bajo de los 13 °C), de solubilidad de Fe prácticamente nula. Estructura cristalina cúbica tipo diamante.

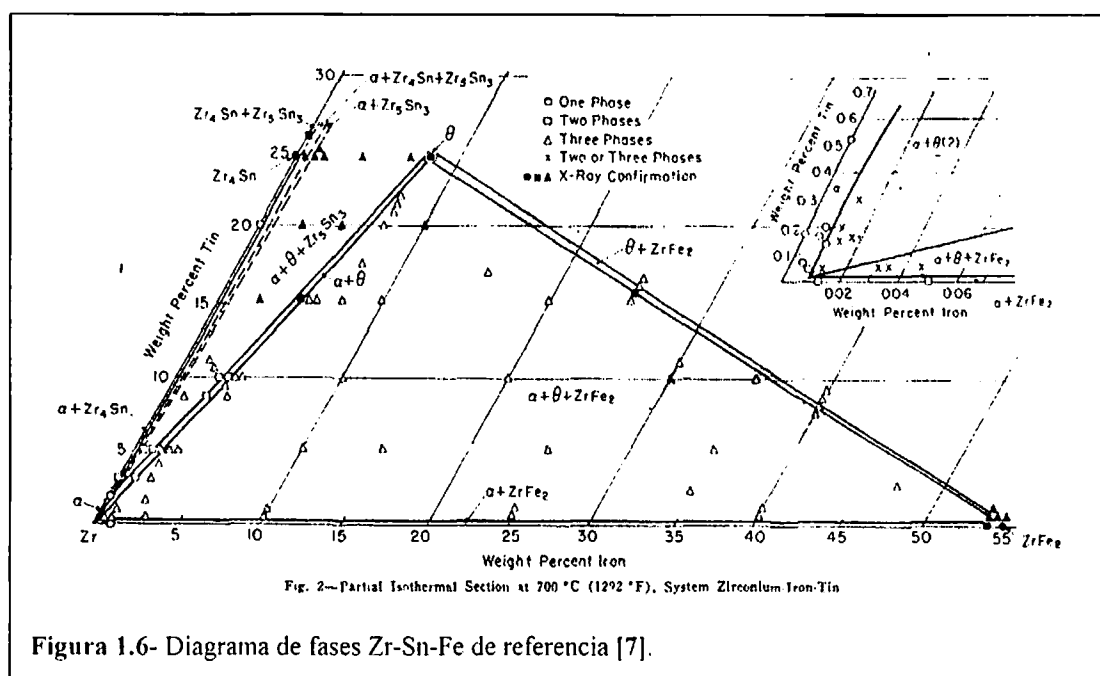


FeSn, compuesto con estructura hexagonal tipo CoSn con parámetros de red $a = 0.5303 \text{ nm}$ y $c = 0.4449 \text{ nm}$. Se forma a los $770 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a través de la reacción peritética $\text{Fe}_3\text{Sn}_2 + \text{L} \rightleftharpoons \text{FeSn}$ (composición del líquido: 97.5 % at de Sn). Está ubicado en el 50 % at. de Sn.

FeSn₂, compuesto de estructura tetragonal tipo Al₂Cu con parámetros de red $a = 0.6533$ nm y $c = 0.5323$ nm. Se forma a los 513 °C a través de la reacción peritética $\text{FeSn} + \text{L} \rightleftharpoons \text{FeSn}_2$ (composición del líquido: 99.76 % at de Sn). Está ubicado en el 66.7 % at. de Sn.

1.3- Sistema ternario Zr-Sn-Fe

Sobre el sistema Zr-Sn-Fe existen escasos trabajos como antecedente en la bibliografía. En el primero de ellos, del año 1960, Tanner y col. [7] estudian el diagrama Zr-Sn-Fe en la región comprendida entre el Zr puro, el compuesto Zr_4Sn y el compuesto $ZrFe_2$, entre las temperaturas 200 °C y 1100 °C. En los diagramas ternarios que presentan no reconocen la presencia de los intermetálicos Zr_3Fe y Zr_2Fe (se basan en un diagrama binario Zr-Fe establecido en 1951 por Hayes y col. [8]). Reportan la existencia de una fase ternaria, a la que llaman Θ (tita), de composición puntual: Zr (68.6%), Sn (19.0%), Fe (12.4%), en porcentajes atómicos. Destacan además la influencia del Fe en la desestabilización de la fase Zr_4Sn . En la **figura 1.6** se presenta el diagrama de fases para el corte isotérmico de 700 °C propuesto por Tanner y col. (las composiciones están en porcentajes atómicos).

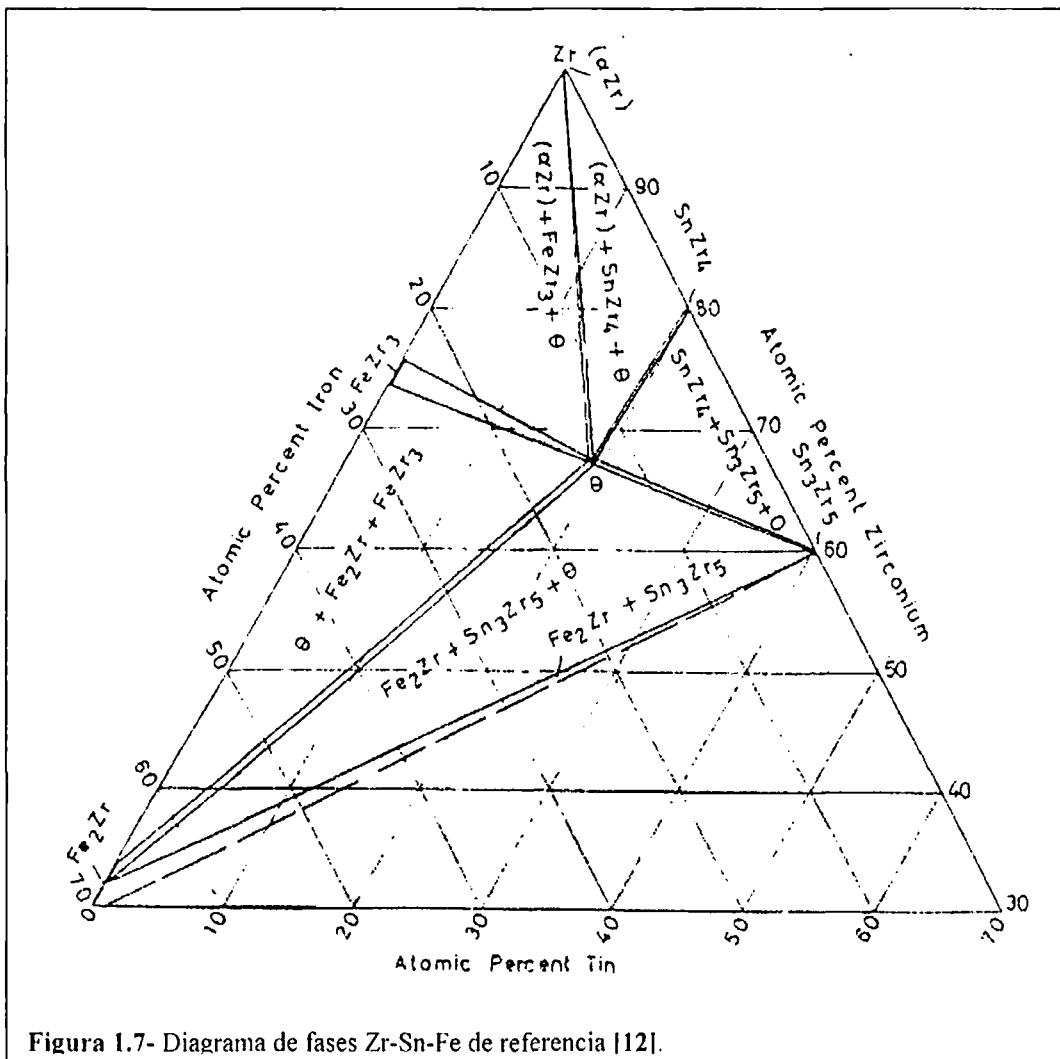


Merecen mencionarse también otros tres trabajos, uno de ellos realizado por Kudriatsev y col. [9] en 1968, en donde se analiza la región rica en Zr de este sistema a partir de estudios de microestructura, y mediciones de dureza y microdureza. En sus resultados, Kudriatsev y col. no registran la presencia de la fase ternaria Θ . En otro trabajo, Korotkova [10] en 1990,

basándose en el trabajo de Tanner y col. y con número adicional limitado de datos experimentales, estudia el corte $\text{Zr}(90\%)\text{-Fe}((10\text{-}x)\%)\text{-Sn}(x\%)$ con $0 < x < 10\%$ (porcentajes atómicos) del diagrama ternario Zr-Sn-Fe y propone una secuencia de reacciones para la región comprendida entre el Zr puro y los intermetálicos Zr_5Sn_3 y ZrFe_2 . El tercer trabajo que puede citarse es aquel en el cual Kwon y col. [11] determinan la estructura cristalográfica de la fase Θ . En este trabajo, al igual que Tanner y col. [7] y Korotkova [10], los autores señalan que esta fase es un compuesto de composición puntual, denominándolo $\text{Zr}_6\text{Sn}_2\text{Fe}$. Indican que es un compuesto de estructura hexagonal, tipo $\text{Zr}_6\text{Al}_2\text{Co}$, con parámetros de red $a = 0.7967 \text{ nm}$ y $c = 0.3486 \text{ nm}$.

Una revisión realizada por el Instituto Indio de Metales [12] de 1992 sobre el ternario Zr-Sn-Fe se basa principalmente en los resultados de Tanner y col., de Kudriatsev y col., y de Korotkova. Construyen un corte isotérmico tentativo de 700 °C basado en el esquema de reacciones de Korotkova. El mismo se presenta en la **figura 1.7**.

No se han encontrado antecedentes de estudio del diagrama de fases en la región comprendida entre el Fe puro, el Sn puro y el pseudo-binario $\text{ZrFe}_2\text{-Zr}_5\text{Sn}_3$.



Capítulo 2

MÉTODOS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

Introducción

Para la realización del trabajo experimental se fabricaron una serie de muestras con composiciones cubriendo una importante área del triángulo de Gibbs del sistema Zr-Sn-Fe. En el presente capítulo se trata sobre la metodología y técnicas empleadas para la fabricación de las aleaciones, para la realización de los tratamientos térmicos, para la caracterización de las muestras y para el trazado de los diagramas de fases.

2.1- Procedimientos experimentales

Los procedimientos generales empleados se pueden dividir en las siguientes etapas:

- 1- Diseño de la composición de las aleaciones.
- 2- Fabricación de las aleaciones.
- 3- Tratamientos térmicos.
- 4- Preparación de las muestras para su análisis.
- 5- Análisis y caracterización de las muestras.

2.1.1- Diseño de la composición de las aleaciones

La etapa de diseño consistió básicamente en elegir y determinar la composición química de las aleaciones a fabricar. La pauta principal de diseño fue la de cubrir una importante superficie del triángulo de Gibbs utilizando un número reducido de aleaciones. Para cumplir con esta pauta se utilizaron los antecedentes conocidos del sistema metalúrgico (fundamentalmente antecedentes de los sistemas binarios Zr-Fe y Zr-Sn, y la ubicación en composición de la fase ternaria Θ). El trabajo de diseño también tuvo en cuenta la secuencia de resultados que se fueron obteniendo durante el desarrollo del trabajo. No todas las aleaciones estuvieron planificadas de antemano, sino que la obtención de resultados generó la necesidad de diseñar y fabricar nuevas aleaciones.

Se fabricaron un total de veintiuna aleaciones. Para un tratamiento organizado de los resultados finales, el total de aleaciones fabricadas se dividió en cuatro conjuntos. Estos cuatro conjuntos de aleaciones se encuentran dentro de cuatro regiones o sectores respectivos del triángulo de Gibbs del sistema Zr-Sn-Fe, y cubren gran parte de la superficie del mismo.

En la **figura 2.1** se representa dicho triángulo. Se indican en el mismo: los cuatro sectores antes mencionados, los compuestos binarios de interés de los subsistemas Zr-Sn y Zr-Fe, el compuesto ternario Θ , y la ubicación de las aleaciones fabricadas.

Las tablas 2.1 a 2.4 indican el conjunto de muestras fabricadas que corresponde a cada sector. En las tablas se dan las denominaciones de las aleaciones y el contenido, en porcentaje atómico, de los elementos constituyentes de las aleaciones.

2.1.2- Fabricación de las aleaciones. Materiales de partida y técnica de fabricación de las aleaciones.

Los materiales de partida empleados para la fabricación de las aleaciones fueron: circonio (99.9% - 600 ppm Fe - 200 ppm O, en peso), estaño (99.999% en peso) y hierro (99.95% en peso). La aleación m21 se fabricó con circonio (99.95% en peso) y los otros dos elementos de igual pureza a lo previamente indicado.

Las muestras (botones de aproximadamente 8 gr) se fabricaron en un horno de arco con electrodo de tungsteno no consumible y crisol de cobre refrigerado con agua, con presión de argón de alta pureza (99.999%). Con el objeto de homogeneizar la muestra se realizaron cuatro fusiones consecutivas sobre cada muestra. En el **Apéndice 2** se exponen más detalles del horno y del proceso de fabricación de las aleaciones.

2.1.3- Tratamientos térmicos

Cada muestra, luego de fundida se dividió en tres fragmentos. Con uno de ellos se realizó el tratamiento térmico a 800 °C, con otro fragmento el tratamiento térmico a 900 °C. El fragmento restante se utilizó para la caracterización de la muestra recién fundida.

Para la realización de los tratamientos térmicos los fragmentos fueron cuidadosamente limpiados con éter, envueltos en láminas de tantalio y colocados en tubos de vidrio de sílice, también previamente limpiados y secados en mufla. Los tubos se purgaron con argón de alta pureza y se sellaron manteniendo presión interna de argón: para los tratamientos de 800 °C, 220 mmHg, y para los tratamientos de 900 °C, 200 mmHg.

Los tratamientos térmicos se realizaron en hornos tubulares con control de temperatura automático. En todos los casos, para finalizar los tratamientos térmicos, los tubos fueron retirados del horno y templados en agua.

En las tablas 2.5 a 2.8 se indican las composiciones, en porcentaje atómico y porcentaje en peso de los elementos constituyentes de las aleaciones fabricadas. Se indican en las mismas tablas la temperatura, el tiempo de duración de los tratamientos térmicos y la denominación asignada a las muestras así tratadas.

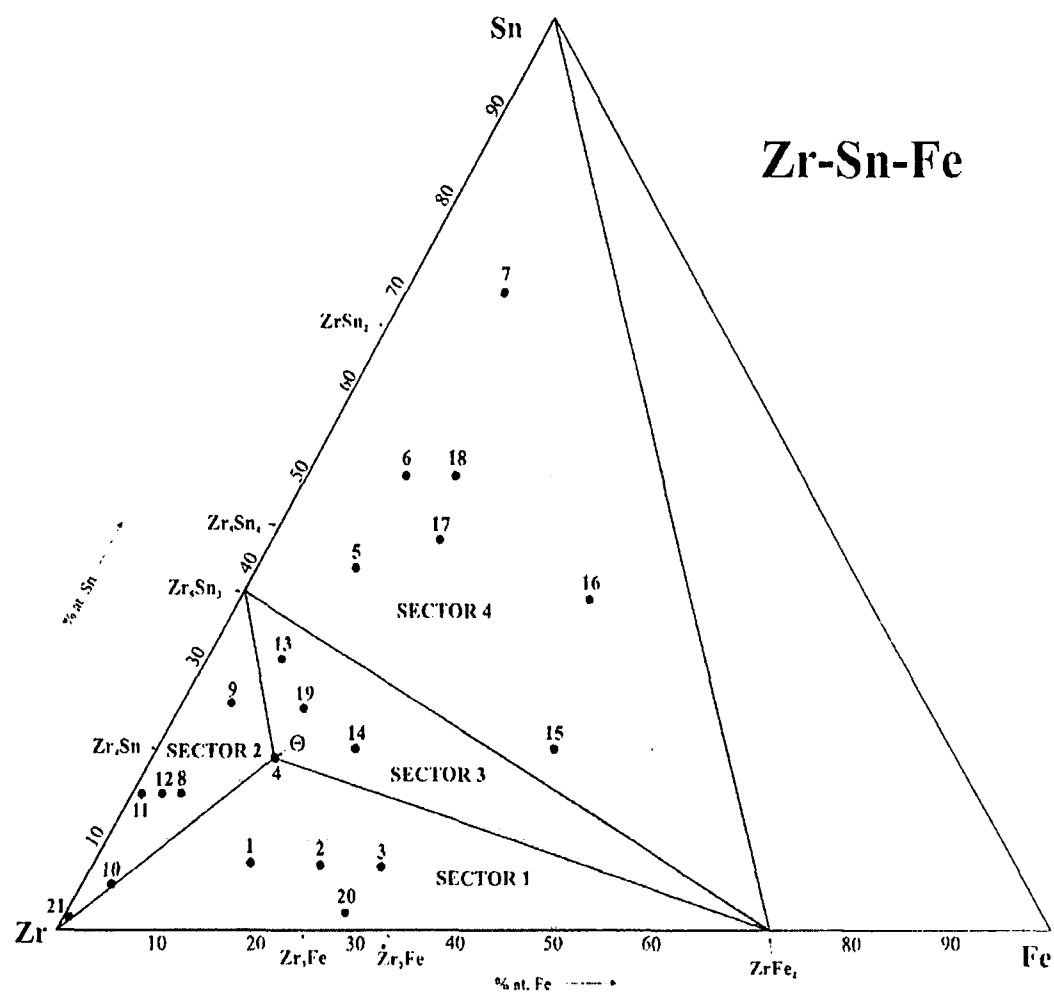


Figura 2.1. Triángulo de Gibbs del sistema Zr-Sn-Fe. Están indicados los cuatro sectores a analizar, y la ubicación de los compuestos binarios de interés de los subsistemas Zr-Sn y Zr-Fe, del compuesto ternario Θ, y de las veintiuna aleaciones fabricadas y estudiadas (puntos numerados del 1 al 21).

Sector 1 Muestra	Composición [% atómico]		
	Zr	Sn	Fe
m01	76.9	7.4	15.7
m02	70.0	7.2	22.8
m03	63.4	7.0	29.6
m04	68.6	19.0	12.4
m10	92.0	5.0	3.0
m20	70.0	2.0	28.0

Tabla 2.1- Aleaciones del Sector 1.

Sector 2 Muestra	Composición [% atómico]		
	Zr	Sn	Fe
m08	80.0	15.0	5.0
m09	70.0	25.0	5.0
m11	84.0	15.0	1.0
m12	82.0	15.0	3.0
m21	98.0	1.5	0.5

Tabla 2.2- Aleaciones del Sector 2.

Sector 3 Muestra	Composición [% atómico]		
	Zr	Sn	Fe
m13	62.5	30.0	7.5
m14	60.0	20.0	20.0
m19	62.5	25.0	12.5

Tabla 2.3- Aleaciones del Sector 3.

Sector 4 Muestra	Composición [% atómico]		
	Zr	Sn	Fe
m05	50.0	40.0	10.0
m06	40.0	50.0	10.0
m07	20.0	70.0	10.0
m15	40.0	20.0	40.0
m16	27.9	36.6	35.5
m17	40.0	43.0	17.0
m18	35.0	50.0	15.0

Tabla 2.4- Aleaciones del Sector 4.

Sector 1 muestra	Composición [% atómico]			Composición [% peso]			Tratamiento térmico	
	Zr	Sn	Fe	Zr	Sn	Fe	T [°C]	t [hs.]
m01	76.9	7.4	15.7	80.0	10.0	10.0		
m01-800							800	680
m01-900							900	432
m02	70.0	7.2	22.8	75.0	10.0	15.0		
m02-800							800	680
m02-900							900	432
m03	63.4	7.0	29.6	70.0	10.0	20.0		
m03-800							800	680
m03-900							900	432
m04	68.6	19.0	12.4	68.0	24.5	7.5		
m04-800							800	680
m04-900							900	432
m10	92.0	5.0	3.0	91.7	6.5	1.8		
m10-800							800	2107
m10-900							900	1411
m20	70.0	2.0	28.0	78.0	2.9	19.1		
m20-800							800	2000
m20-900							900	1293

Tabla 2.5- Aleaciones del Sector 1. Tratamientos térmicos.

Sector 2 muestra	Composición [% atómico]			Composición [% peso]			Tratamiento térmico	
	Zr	Sn	Fe	Zr	Sn	Fe	T [°C]	t [hs.]
m08	80.0	15.0	5.0	78.0	19.0	3.0		
m08-800							800	680
m08-900							900	432
m09	70.0	25.0	5.0	66.3	30.8	2.9		
m09-800							800	680
m09-900							900	432
m11	84.0	15.0	1.0	80.7	18.7	0.6		
m11-800							800	2107
m11-900							900	1411
m12	82.0	15.0	3.0	79.3	18.9	1.8		
m12-800							800	2107
m12-900							900	1411
m21	98.0	1.5	0.5	97.7	1.9	0.3		
m21-800							800	2000
m21-900							900	1293

Tabla 2.6- Aleaciones del Sector 2. Tratamientos térmicos.

Sector 3 muestra	Composición [% atómico]			Composición [% peso]			Tratamiento térmico	
	Zr	Sn	Fe	Zr	Sn	Fe	T [°C]	t [hs.]
m13	62.5	30.0	7.5	58.9	36.8	4.5		
m13-800							800	2107
m13-900							900	1411
m14	60.0	20.0	20.0	61.1	26.5	12.5		
m14-800							800	2000
m14-900							900	1293
m19	62.5	25.0	12.5	60.9	31.7	7.5		
m19-800							800	2000
m19-900							900	1293

Tabla 2.7- Aleaciones del Sector 3. Tratamientos térmicos.

Sector 4 muestra	Composición [% atómico]			Composición [% peso]			Tratamiento térmico	
	Zr	Sn	Fe	Zr	Sn	Fe	T [°C]	t [hs.]
m05	50.0	40.0	10.0	46.2	48.1	5.7		
m05-800							800	680
m05-900							900	432
m06	40.0	50.0	10.0	36.0	58.5	5.5		
m06-800							800	680
m06-900							900	432
m07	20.0	70.0	10.0	17.1	77.7	5.2		
m07-800							800	680
m07-900							900	432
m15	40	20	40	44.2	28.7	27.1		
m15-800							800	2000
m15-900							900	1293
m16	27.9	36.6	35.5	28.69	48.96	22.35		
m16-800							800	2000
m16-900							900	1293
m17	40.0	43.0	17.0	37.6	52.6	9.8		
m17-800							800	2000
m17-900							900	1293
m18	35.0	50.0	15.0	32.0	59.6	8.4		
m18-800							800	2000
m18-900							900	1293

Tabla 2.8- Aleaciones del Sector 4. Tratamientos térmicos.

2.1.4- Preparación de las muestras para su análisis

Para ser sometidas a las diferentes técnicas de análisis, las muestras fueron debidamente preparadas. Para realizar los análisis de composición química con microsonda electrónica (ME) las superficies elegidas de las muestras se pulieron consecutivamente con papel de carburo de silicio (desde papel granulometría 200 hasta papel granulometría 1000) y con pasta de diamante de hasta $\frac{1}{4}$ de micrómetro. Para realizar estos análisis, las muestras no fueron atacadas químicamente.

Para la inspección metalográfica con microestructura “revelada”, además de ser pulidas mecánicamente con la misma secuencia que la indicada para el análisis con ME, las muestras se atacaron con una solución acuosa de ácido nítrico y ácido fluorhídrico. El tiempo de ataque químico fue variable según la muestra analizada. Para realizar los análisis cuali-cuantitativos con microscopio electrónico de barrido (MEB) con espectrómetro EDS, las superficies de las muestras también fueron atacadas químicamente luego del pulido mecánico.

Los diagramas de rayos-X se realizaron por el método de difracción de polvos. Los mismos fueron preparados cortando pequeños pedazos de muestra y moliendo los fragmentos en mortero de ágata.

2.1.5- Análisis y caracterización de las muestras

Se utilizaron diferentes técnicas experimentales complementarias para la identificación y determinación de las fases presentes en las muestras analizadas. A saber:

1- para el análisis de composición química de las fases presentes se utilizó una microsonda electrónica (ME);

2- para el análisis cuali-cuantitativo de los compuestos químicos presentes en las muestras se utilizó un microscopio electrónico de barrido (MEB) con espectrómetro EDS;

3- para la determinación de las temperaturas de transición de fases en la alación de mayor contenido de Zr (m21) se utilizó la técnica de medición de la resistencia eléctrica en función de la temperatura.

4- para la determinación de las estructuras cristalinas de los compuestos presentes se utilizó la técnica de difracción de rayos-X en polvos;

5- para el análisis metalográfico se utilizaron microscopio óptico y microscopio electrónico de barrido (MEB). Los máximos aumentos empleados con estos instrumentos fueron: 1000x con el microscopio óptico, y 12500x con el MEB.

Para la caracterización de las muestras se siguió una secuencia básica de análisis usando estas técnicas. En general, una vez terminado el tratamiento térmico se extrajo una porción de

muestra para la difracción de rayos-X. Luego se realizó el pulido mecánico y el análisis con ME. Después se realizó el ataque químico, la observación metalográfica y las mediciones cuali-cuantitativas con microscopio electrónico de barrido y espectrómetro EDS.

A continuación se hará una breve descripción de las principales características de las técnicas experimentales antes expuestas.

2.1.5.1- Microsonda electrónica (ME)

Este instrumento basa su funcionamiento en la generación de rayos-X característicos por medio de la incidencia de un haz de electrones sobre la materia. La identificación de los elementos presentes en la muestra se basa en la determinación, por medio de técnicas de difracción, de las longitudes de onda de la radiación X emitida. Este sistema se denomina Microanálisis Dispersivo en Longitud de Onda, o WDS por sus siglas en inglés (Wavelength Dispersive Spectroscopy).

El instrumento consiste básicamente de un cañón de electrones, de un sistema de dispositivos de concentración y movimiento del haz, de un portamuestras y de un conjunto de detectores. Todo el sistema se encuentra en vacío.

El sistema de concentración o enfoque hace que el haz incida sobre la muestra en una superficie de 100 nm x 100 nm, o menor. Los electrones penetran en la materia en forma de una gota cuyas dimensiones dependen de la energía de los electrones y de la densidad del material, entre otros factores. El volumen de esta gota es del orden de $1 \mu\text{m}^3$. Dentro de este volumen, que es el que actúa como la fuente de rayos-X, los electrones se mueven sufriendo colisiones dando lugar a las ionizaciones de los átomos con que interactúa, además de otros procesos, hasta que pierden su energía. Este volumen de interacción ha sido simulado a través de modelos simples. Casi todos ellos arriban a las mismas conclusiones: el volumen depende del voltaje acelerador del haz de electrones y del tipo de muestra que está siendo irradiada (su número atómico, su densidad y su peso atómico).

Los electrones de una determinada energía penetran en regiones de aproximadamente igual masa en diferentes materiales. Esto es debido a que los electrones incidentes pierden su energía principalmente a través de su interacción con los electrones de los átomos del material, y el número de estos es aproximadamente proporcional a la masa atómica en el volumen de interacción. Este hecho provee las bases para cuantificar la concentración de una especie química en una muestra a partir de las intensidades de las líneas de rayos-X característicos, contrastadas con las intensidades tomadas de una muestra patrón de referencia [13]. Para realizar el análisis cuantitativo en las distintas aleaciones de Zr-Sn-Fe del presente

trabajo se realizaron calibraciones previas del instrumento sobre patrones de alta pureza de los tres elementos químicos.

La ME toma de la muestra la composición en porcentaje de peso de los elementos presentes dentro del volumen de la gota.

El instrumento utilizado en el presente trabajo fue una microsonda marca CAMECA modelo SX-50. El instrumento utilizado se encuentra en el Departamento de Materiales del CAC. Se trabajó con un voltaje acelerador de 20 KV.

2.1.5.2- Microscopio electrónico de barrido (MEB) con EDS

El microscopio electrónico de barrido (MEB) permite la visualización de las superficies de las muestras con una magnificación de hasta 50000x. Basa su funcionamiento en la generación de señales desde la superficie analizada al ser barrida por un haz de electrones de alta energía (10-50Kev). Estas señales debidamente detectadas, amplificadas y procesadas modulan la intensidad del haz de un tubo de rayos catódicos. La señal detectada corresponde a los electrones secundarios emitidos por la superficie de la muestra. La variación de intensidad sobre la pantalla da una imagen de la topografía de la superficie analizada. Permite una gran profundidad de foco.

En el presente trabajo las muestras fueron observadas en un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca Philips PSEM-500 que tiene adosado un analizador EDS (EDAX-PHILIPS). Este equipo se encuentra en el Departamento de Materiales del CAC. Este instrumento también permite la identificación de especies químicas a través del análisis de los rayos-X característicos emitidos por una muestra alcanzada por un haz de electrones de alta energía. En este caso la identificación se basa en la determinación de la energía de la radiación X emitida por la muestra. Se denomina en este caso Microanálisis Dispersivo en Energía, o EDS por sus siglas en inglés (Energy Dispersive Spectroscopy).

Los rayos-X emitidos son detectados por un sistema que produce pulsos de altura proporcional a la energía emitida, y luego de un adecuado tratamiento y procesamiento los datos son visualizados en un espectro que grafica la cantidad de pulsos en función de la energía característica de cada pulso. Con la medición adicional de la intensidad de los rayos-X característicos y a través de procesos de cálculo adecuados, también es posible analizar en forma cuantitativa la composición química de la zona analizada [14].

2.1.5.3- Resistencia eléctrica

Para la determinación de las temperaturas de transformaciones de fases en la muestra de mayor contenido de Zr (la aleación m21) se utilizó la técnica de medición de la variación de la resistencia eléctrica en función de la temperatura.

Los valores de resistividad de las fases $Zr(\alpha)$ (fase de baja temperatura) y $Zr(\beta)$ (fase de alta temperatura) son muy diferentes, y las discontinuidades del gráfico de Resistencia vs. Temperatura, permiten determinar las temperaturas de transición de fases $Zr(\alpha) \rightleftharpoons Zr(\alpha) + Zr(\beta)$, y $Zr(\alpha) + Zr(\beta) \rightleftharpoons Zr(\beta)$ (ver diagrama Zr-Fe de figura 1.1, página 7). La forma en que se usó esta información en los diagramas de fases se verá más adelante, en el desarrollo del trabajo.

Una descripción más detallada de esta técnica se desarrolla en el Apéndice 2.

2.1.5.4- Difracción de rayos X

La difracción de rayos-X se utilizó como técnica complementaria para determinar la estructura cristalina de las fases presentes en las distintas muestras analizadas.

La descripción de los principios físicos de esta técnica se obviará en el presente trabajo. Existe abundante bibliografía general sobre el tema y textos de referencia específicos clásicos, por ejemplo ver referencia [15]. Se describirán los procedimientos y herramientas empleadas para la identificación de las fases cristalinas.

Las muestras analizadas son policristales en forma de polvos, con tamaño de partícula lo suficientemente pequeño como para que exista un número grande de planos de difracción en el volumen irradiado.

Se utilizó la técnica de difracción. Para esto se dispuso de un difractómetro automático marca Philips, tipo PW1810, con radiación de Co ($K\alpha$), sito en el Departamento de Materiales del CAC. El detector del instrumento “barrió”, para casi todas las muestras, un período angular preestablecido en 2Θ de 20° a 120° .

El material utilizado para su irradiación fue desprendido de las muestras a través de un limado muy fino con lima diamantada. El tamaño de las limaduras fue reducido en la mayoría de los casos con molienda en mortero de ágata. Al cubrir un amplio rango de composiciones con las aleaciones, se encontraron distintos grados de dureza en las diferentes muestras. Hubo muestras blandas o dúctiles, como la de alto contenido de Sn (m07), en la cual no se pudo realizar molienda. Hubo muestras muy frágiles y hubo muestras que se degradaron a gran velocidad. También se tuvo cuidado con el aspecto pirofórico de las muestras de alto contenido de Zr.

Los polvos ya procesados fueron depositados en finas capas sobre cintas de doble faz adhesiva, y colocadas en el portamuestra del difractómetro.

La identificación de las fases cristalinas se hizo por comparación de los diagramas de difracción generados experimentalmente con diagramas de difracción patrón generados por un programa de computación específico (PowderCell2.3). Este programa, a través de una planilla de ingreso, permite introducir una serie de parámetros cristalográficos de los compuestos conocidos del sistema metalúrgico. Los parámetros fueron obtenidos de un manual de datos cristalográficos [16], y de las revisiones y trabajos de Arias y col. [1], Abriata y col. [2], Kwon y col. [4], y Roberti [5].

Más detalles sobre la aplicación de los procedimientos empleados para esta técnica, así como la forma de presentación de resultados se exponen en el **Apéndice 3**.

2.1.5.5- Análisis metalográfico

Mediante los análisis microscópicos se puede definir claramente la microestructura de las muestras. Se puede conocer, entre otras cosas, la forma, el número y distribución de las fases, el tamaño de grano, etc. Para realizar estos análisis se contó con dos tipos de microscopios: microscopio óptico (OLYMPUS BX-60M) con diferentes accesorios (campo oscuro, polarización, regulación de la profundidad de foco), y microscopio electrónico (el MEB antes descripto). El microscopio óptico con accesorios utilizado fue el del Laboratorio de Física del Sólido de la UNT.

Fue valioso en ambos casos, tener la posibilidad de obtener imágenes de los sectores más representativos de la microestructura de las distintas muestras. En el caso del MEB se obtuvieron imágenes a través de películas gráficas AGFA PAN (100 asas), y a través de adquisición digital de imagen en formato de extensión BMP. En el caso del microscopio óptico se tomaron imágenes digitales a través de un sistema de video SONY y una tarjeta de adquisición de imágenes digitales marca CORECO.

2.2- Método desarrollado para la determinación de los límites de fases con ME

La microsonda electrónica es una poderosa herramienta para la determinación de composiciones químicas en materiales. Su valor como técnica de microanálisis reside en la gran precisión que se obtiene en las mediciones (el error se puede considerar entre 0.1 y 0.2% en el contenido en porcentaje atómico de un elemento químico). Como se dijo antes, se considera que el volumen de interacción del haz electrónico con la muestra es del orden de $1\text{ }\mu\text{m}^3$ con la forma típica de una gota. Debido a esta importante concentración del haz, este instrumento permite determinar composiciones químicas en precipitados muy pequeños, de dimensiones del orden de los micrones. Es de gran importancia en este caso, el hecho de

contar con un microscopio electrónico de barrido complementario, el que permite visualizar la superficie de la muestra y dirigir el haz de medición con gran precisión.

Para la determinación de diagramas de fases es también de gran utilidad, ya que permite medir las composiciones químicas de las diferentes fases que pudieran estar presentes en una muestra. Sin embargo para poder revelar la microestructura e identificar visualmente las diferentes fases para proceder a su medición, en la mayoría de los casos es necesario realizar un ataque químico sobre la superficie pulida de la muestra. Este ataque químico puede en algunos casos producir mediciones incorrectas de la microsonda electrónica. Ya sea por reprecipitación de algunos elementos sobre la superficie atacada, o por reacciones químicas no previstas que puedan producir modificaciones localizadas de composición química. Por ello es aconsejable, en los casos que sea posible y con el objeto de tener una medición lo más “limpia” posible, no realizar ningún ataque químico sobre la superficie a medir con la microsonda. Es recomendable realizar un buen pulido, con las artes y técnicas adecuadas, y proceder sencillamente a una buena limpieza y secado de la superficie a analizar.

En muchas mediciones realizadas en las primeras etapas del presente trabajo se desechaban mediciones puntuales realizadas con la ME debido a que el valor de composición obtenido no concordaba con ninguna de las fases esperadas. Una paciente revisión y reinterpretación de todos los datos obtenidos permitieron generar una idea sencilla de cómo realizar un aprovechamiento total y correcto de la totalidad de los datos, y de proponer una metodología de medición con ME que permita obtener una rápida visualización de límites de fases en sistemas ternarios. Este método fue nombrado con las siglas TALF, que significan “Trazado Automático de Límites de Fases”.

Este método fue aplicado a la gran mayoría de las mediciones realizadas con ME y fue corroborado y probado con los resultados obtenidos de las técnicas complementarias antes mencionadas (metalografías, EDX, rayos-X). Parte de los resultados obtenidos de la aplicación de este método, así como la discusión de la validez y limitaciones en su aplicación fueron expuestos y publicados por el autor del presente trabajo [17].

2.2.1- Descripción del método TALF

La aplicación del método consiste en la concreción de una serie de etapas de trabajo que comienzan con la preparación misma de la muestra a analizar. Las etapas realizadas para el caso de aplicación, el sistema ternario Zr-Sn-Fe, son las que se describen a continuación.

2.2.1.1- Etapa de preparación y medición

Se divide en las siguientes partes:

- (a) Pulido de una superficie representativa de la muestra hasta paño con pasta de diamante de $\frac{1}{4}$ de μm . No se realiza ataque químico sobre esta superficie.
- (b) “Marcación” de dos o tres líneas rectas del orden de los 100 μm de largo sobre la superficie a barrer con la sonda de electrones. Estas líneas son elegidas sobre la superficie de la muestra con el auxilio visual del microscopio electrónico de la ME.
- (c) Realización de “barridos” automáticos de la ME, sobre las líneas rectas previamente marcadas, tomando mediciones puntuales de los tres elementos químicos cada 1 a 3 μm .

2.2.1.2- Etapa de procesamiento de datos

Se toman y ordenan todos los datos obtenidos de las mediciones, no se desecha ninguno. A estos datos se los denomina “datos crudos”. Estos datos son los porcentajes en peso de cada uno de los elementos del sistema ternario. Es decir, una medición puntual genera un dato compuesto de tres valores.

Los “datos crudos” son procesados de modo tal de generar un mapa de datos experimentales a través de un programa de computación. El programa utilizado es capaz de marcar directamente sobre un triángulo de Gibbs los puntos de composición obtenidos.

2.2.1.3- Etapa de interpretación de resultados

Una vez que se genera el mapa de puntos experimentales en el marco de referencia triangular, resulta sencillo visualizar e identificar la composición química de las fases presentes así como los límites de existencia de estas fases en el diagrama, si se tienen en cuenta las consideraciones e interpretaciones que se desarrollan a continuación.

Al ir “barriendo” con la sonda de electrones, la gota volumétrica que penetra dentro del sólido puede estar afectando a los átomos de un solo tipo de grano o fase, o bien puede estar afectando a los átomos de dos o tres fases conjuntamente.

Esto se puede ver mejor con el ejemplo esquematizado en la secuencia de la figura 2.2.

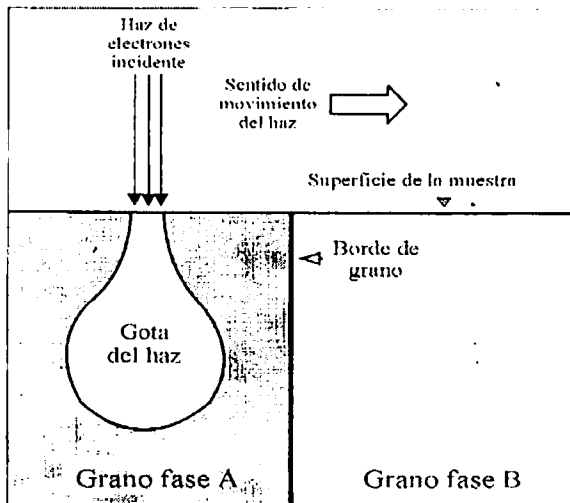


Figura 2.2a

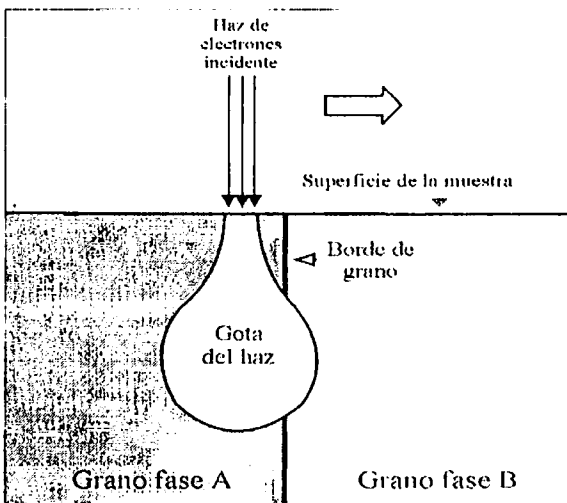
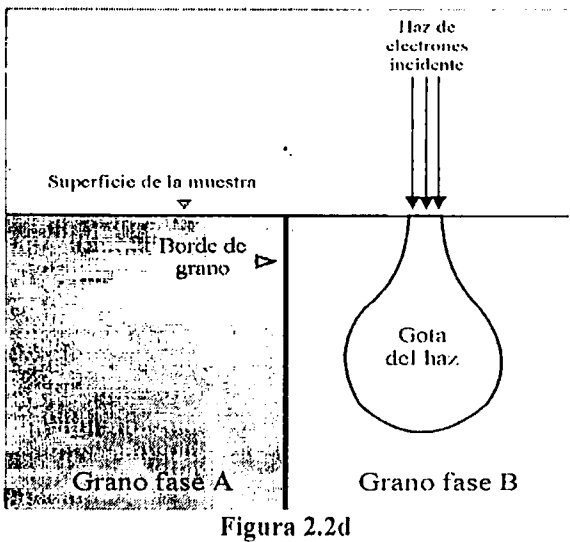
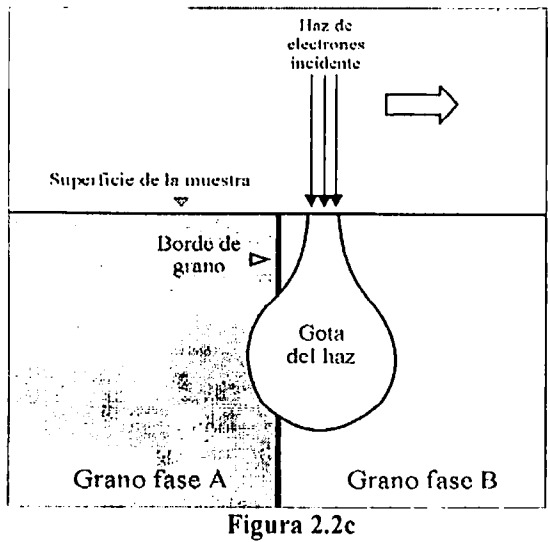


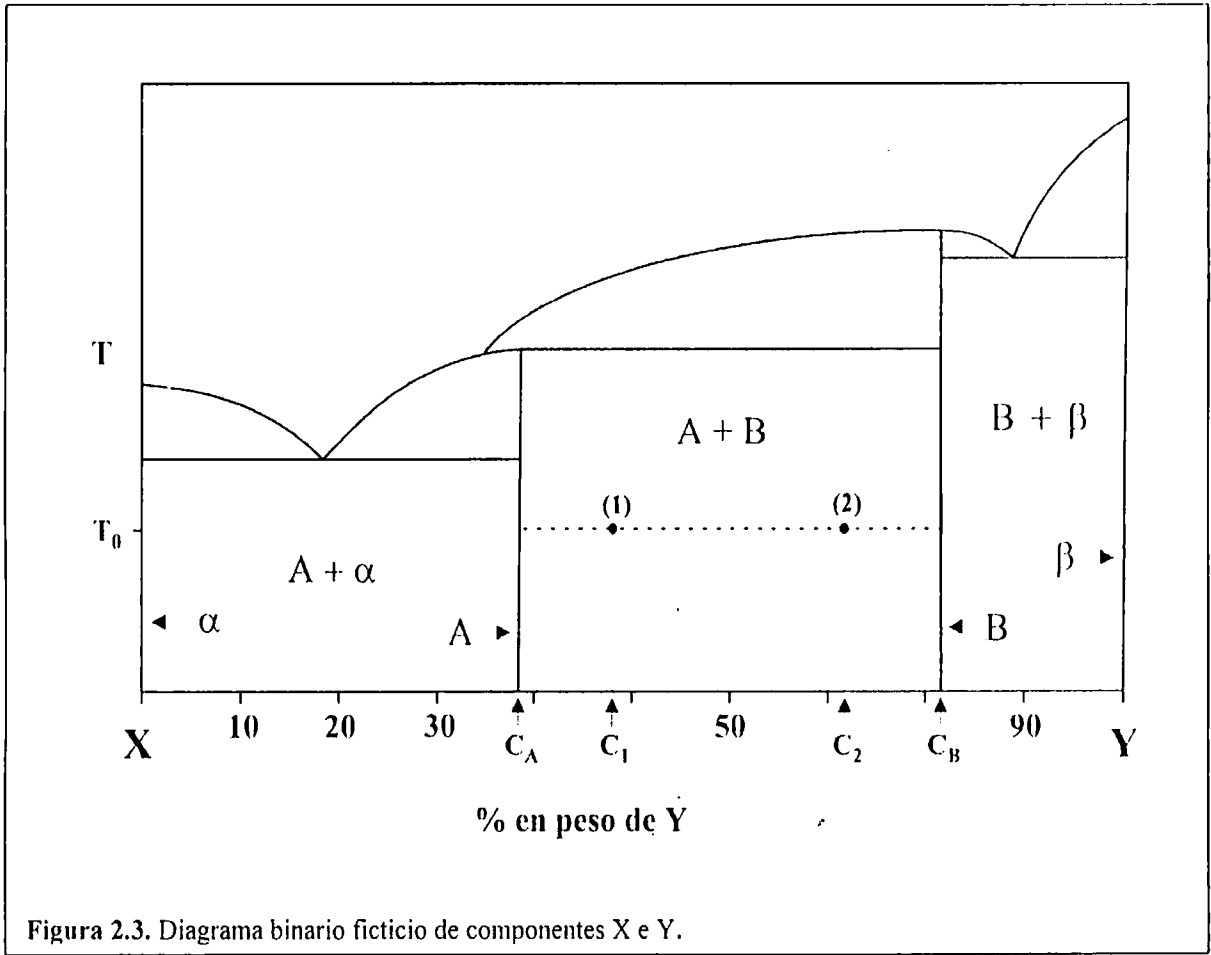
Figura 2.2b

En la **figura 2.2a** el haz de electrones se encuentra incidiendo sobre la superficie de la fase A y la gota está totalmente incluida en el grano que corresponde a esta fase. Se considera por lo tanto que la medición que se está tomando corresponde a la composición química del compuesto que conforma la fase A. En la secuencia de la **figura 2.2b** se puede observar en el esquema que al ir desplazándose el haz y detenerse en este punto para tomar información de la muestra, la gota se encuentra parte (la mayor parte) en el grano que corresponde a la fase A, y parte en el grano que corresponde a la fase B. Si el haz se sigue desplazando en el mismo sentido es posible que se detenga y tome una medición en el lugar indicado en la secuencia de la **figura 2.2c**. En este caso la gota se encuentra mayormente dentro del grano de la fase B, y una porción menor de gota dentro del grano de la fase A. Finalmente en la secuencia de la **figura 2.2d**, la microsonda se encuentra tomando una medición con la gota totalmente dentro del grano de la fase B.



La pregunta que surge es: ¿Qué composición química indica la ME cuando mide puntos como los indicados en las **figuras 2.2b** y **2.2c**? Para contestar esta pregunta consideraremos que nuestro ejemplo corresponde a un sistema de dos componentes ficticios X e Y. Consideremos además que las fases A y B se corresponden con dos compuestos intermetálicos o fases intermedias como los que se indican en el diagrama binario ficticio de la **figura 2.3**. Bajo estas condiciones, se puede probar que las composiciones químicas tomadas en porcentaje en peso por la ME (composición C_1 y composición C_2), en las condiciones indicadas en las **figuras 2.2b** y **2.2c**, son tales que se encuentran sobre la línea que une las composiciones de los compuestos A y B (composiciones C_A y C_B respectivamente) en el diagrama de fases binario (ver **Apéndice 1**). Esto se entiende mejor si se tiene en cuenta que la gota al abarcar dos granos de dos compuestos diferentes lo que está haciendo es medir la composición de una “aleación equivalente” cuya composición se

encuentra en el “camino” entre los valores de composición de las fases A y B. En el caso de la secuencia de la **figura 2.2b** la “aleación equivalente” (1) a la temperatura de tratamiento térmico T_0 se encontrará, sobre la línea de compatibilidad en el diagrama de fases, más cerca de la composición de A que de B. En el caso de la secuencia de la **figura 2.2c** ocurre lo contrario con la “aleación equivalente” (2).



De similar manera se puede probar que en el supuesto de tener un sistema ternario, y dado el caso en que las fases A y B sean compuestos ternarios (o que al menos una de ellas lo sea), las composiciones químicas tomadas según las condiciones indicadas en las secuencias de las **figuras 2.2b** y **2.2c** se encontrarían, dentro del triángulo de Gibbs, sobre el segmento de recta o línea de compatibilidad que una las composiciones químicas de los compuestos que representan las fases A y B.

Para aclarar aun más la aplicación de este método y la interpretación de sus resultados supóngase, a modo de ejemplo, el caso de tener una aleación con una microestructura como la indicada en la **figura 2.4**, que corresponde a un sistema ternario real y en la cual coexisten tres fases en equilibrio. Supóngase además que en este ejemplo la fase A corresponde a un compuesto ternario, la fase B a un intermetálico binario, y la fase C a una solución sólida ternaria. Considérese que la línea recta trazada sobre la superficie de la muestra corresponde

al recorrido de parte de un “barrido” automático lineal con ME, y que sobre esta recta el instrumento realiza una serie de mediciones puntuales.

Se supone que esta línea fue trazada sobre la superficie de la muestra sin que la misma haya sido atacada químicamente, lo cual introduce un cierto factor de azar respecto a las fases que encuentra en su recorrido la sonda de electrones. Es muy probable, por tanto, que en los puntos experimentales medidos estén representadas todas las condiciones de medición indicadas en las cuatro secuencias de la **figura 2.2**. Por ejemplo, en la **figura 2.4** se ve que:

- en el punto de medición (1) la gota abarcaría una sola fase (la fase A);
- en el punto de medición (2), la gota abarcaría dos fases (B y C);
- en el punto de medición (4), la gota abarcaría una sola fase (C);
- en el punto de medición (5), la gota abarcaría una sola fase (B);
- en el punto de medición (6), la gota abarcaría dos fases (A y C);
- en el punto de medición (7), la gota abarcaría dos fases (A y B).

Los puntos de medición (1), (4) y (5) corresponderían al esquema de la gota midiendo en una sola fase (**figura 2.2a** ó **2.2d**). En cambio los puntos de medición (2), (6) y (7) corresponderían al esquema de la gota midiendo en dos fases (**figura 2.2b** ó **2.2c**)

En un sistema ternario como el del ejemplo puede presentarse el caso de que la gota abarque tres fases conjuntamente. Tal es el caso del punto de medición indicado con el número (3) que abarca las fases A, B y C conjuntamente.

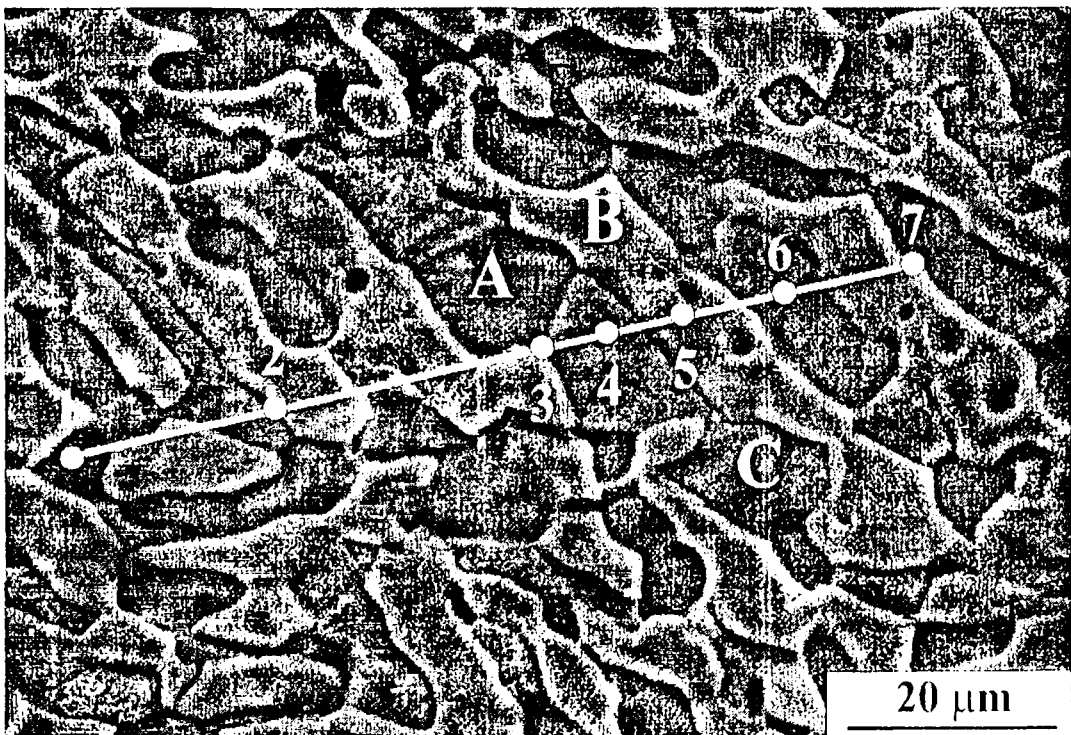
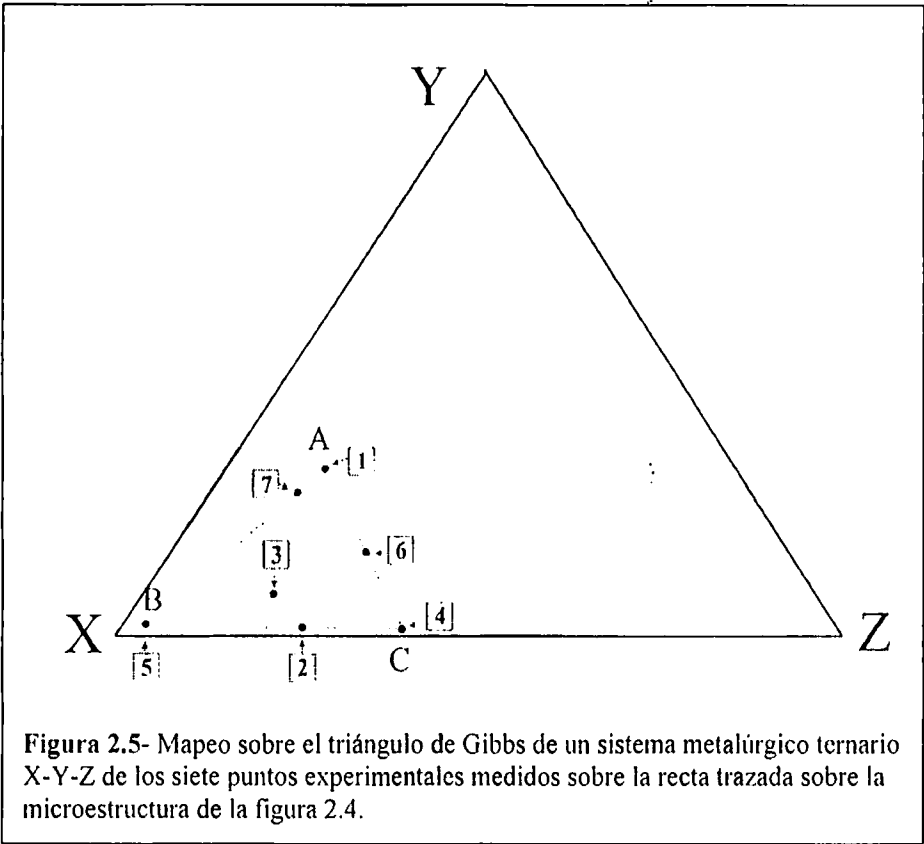


Figura 2.4- Ejemplo de microestructura con tres fases en equilibrio (granos A, B y C). Están indicados siete puntos de medición representativos, numerados del 1 al 7, sobre la recta de barrido lineal de la ME.

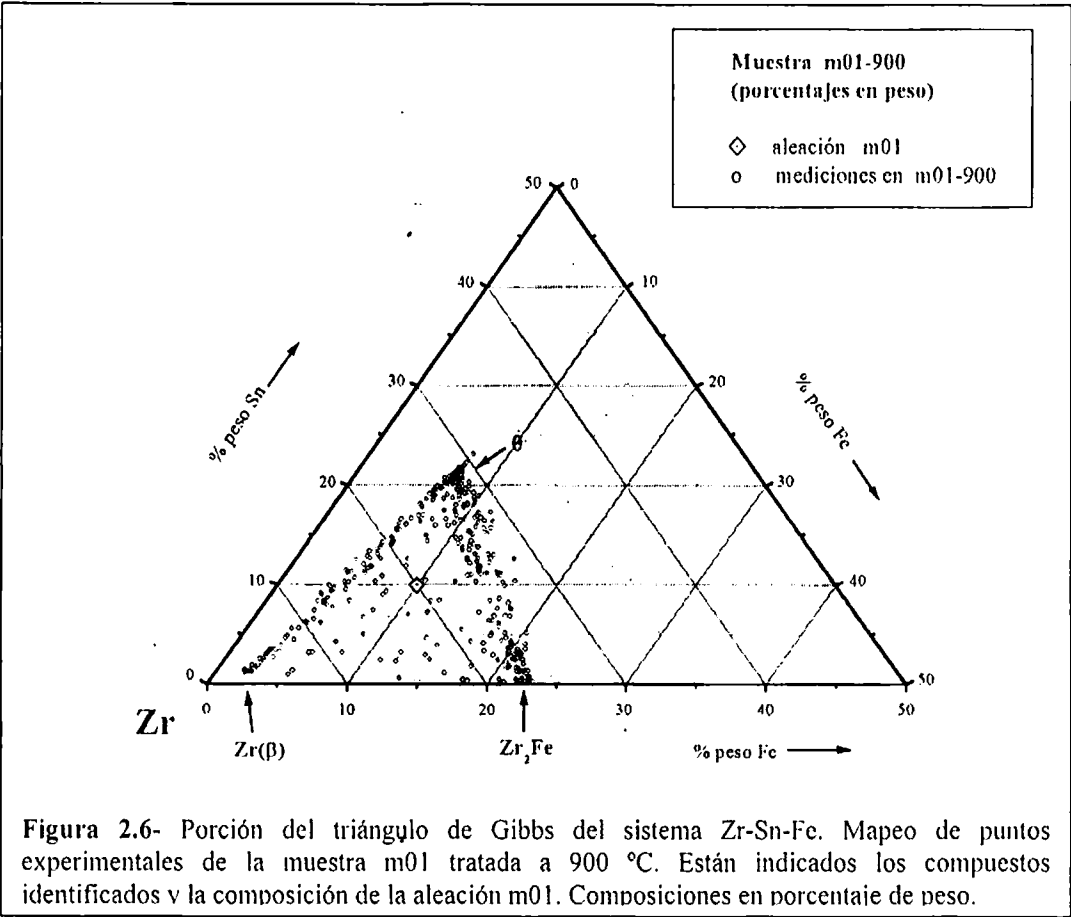
Una línea de barrido como la indicada en la **figura 2.4** generaría según lo postulado por el método TALF un mapa con los siete puntos experimentales sobre el triángulo de Gibbs con la forma que se indica en la **figura 2.5**. En esta figura están indicadas las composiciones de las fases A, B y C, en el triángulo de Gibbs de un sistema hipotético XYZ. Están indicadas además las ubicaciones de las composiciones químicas tomadas supuestamente por la ME en los puntos (1) al (7) de la **figura 2.4**. Como se puede observar, los puntos (1), (4) y (5) determinan las composiciones de las fases A, C y B respectivamente. En cambio el punto (2) se encuentra sobre el lado del triángulo que une las composiciones de las fases B y C; el punto (6) sobre el lado del triángulo que une las composiciones de las fases A y C; y el punto (7) sobre el lado del triángulo que une las composiciones de las fases A y B. El punto 2 se encuentra más cerca de la ubicación de la fase C que de la ubicación de la fase B. Esto indica simplemente que la gota está mayoritariamente dentro del grano de la fase B. Un razonamiento similar se puede aplicar a la posición relativa del punto (7) respecto a las ubicaciones de las fases A y B. Por su parte el punto experimental (3) se encuentra dentro de la superficie del triángulo ABC, cumpliendo con la regla de la palanca dentro de regiones con tres fases en equilibrio.



La línea trazada en la microestructura de la **figura 2.4** mide aproximadamente unos 70 μm . Si a lo largo de esta línea la ME tomara mediciones cada 1 μm se obtendrían alrededor de 70 mediciones de composición química. El método TALF postula que este conjunto de

mediciones generaría un mapeo con la forma de un triángulo cuyos vértices corresponderían a todas las mediciones que se realizan con la gota sobre una sola de las fases. Las mediciones con la gota abarcando dos fases delinearían el trazado de los lados del triángulo. Un conjunto de puntos dentro de la superficie del triángulo correspondería, como se dijo antes, a mediciones con la gota abarcando tres fases.

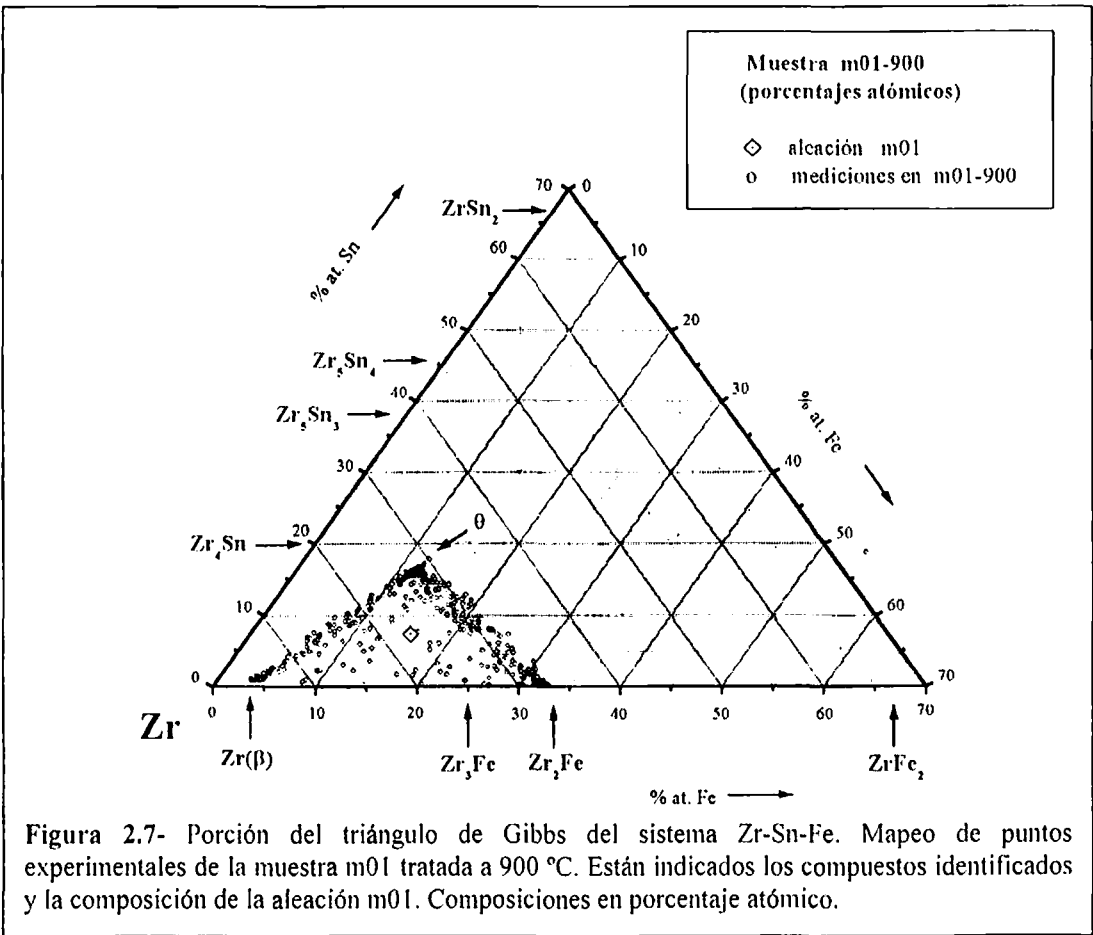
La microestructura de la **figura 2.4** tomada a modo de ejemplo, en realidad corresponde a una de las muestras del presente trabajo. Corresponde a la aleación m01 tratada térmicamente a 900 °C durante 432 horas. Aplicando el método TALF (usando alrededor de 400 puntos experimentales) se obtuvo el mapeo sobre una porción del triángulo de Gibbs del sistema ternario Zr-Sn-Fe que se muestra en la **figura 2.6**. En esta figura se observa que el mapeo genera una figura de claro contorno triangular. Los vértices de este triángulo corresponden a tres compuestos identificados en la misma gráfica: el intermetálico Zr_2Fe (fase indicada con la letra A en la **figura 2.4**), el compuesto ternario Θ (fase indicada con la letra B), y la solución sólida $Zr(\beta)$ (fase indicada con la letra C). También está indicada en la gráfica la ubicación de la aleación m01 dentro del triángulo de compatibilidad de las tres fases en equilibrio.



Una lectura o información adicional que se puede extraer del mapeo generado en el método TALF son consideraciones respecto a la microestructura de la muestra que “barre” la

sonda. Por ejemplo, en el triángulo mapeado de la **figura 2.6** se observa una mayor cantidad de puntos ubicados en los lados que unen las fases (1) Θ - Zr_2Fe y (2) Θ - $Zr(\beta)$, que en lado que une las fases (3) $Zr(\beta)$ - Θ . Esto puede interpretarse simplemente como una mayor presencia de interfases tipo (1) y (2) respecto a interfases tipo (3). También se observan relativamente pocos puntos dentro de la superficie del triángulo. Esto se debe a que existirían relativamente pocos puntos en que se estén en contacto las tres fases en la microestructura.

Todos los datos obtenidos por la ME en porcentaje de peso pueden ser convertidos a porcentaje atómico mediante una sencilla transformación. Por lo tanto, se puede generar también un mapeo de puntos experimentales sobre el triángulo de Gibbs con las composiciones en porcentaje atómico de los elementos componentes. De esta manera es como se presentarán los resultados obtenidos por este método en el presente trabajo. En la **figura 2.7** se presenta el mismo resultado para la muestra que estamos tomando como ejemplo pero esta vez con los valores de composición tomados en porcentaje atómico.

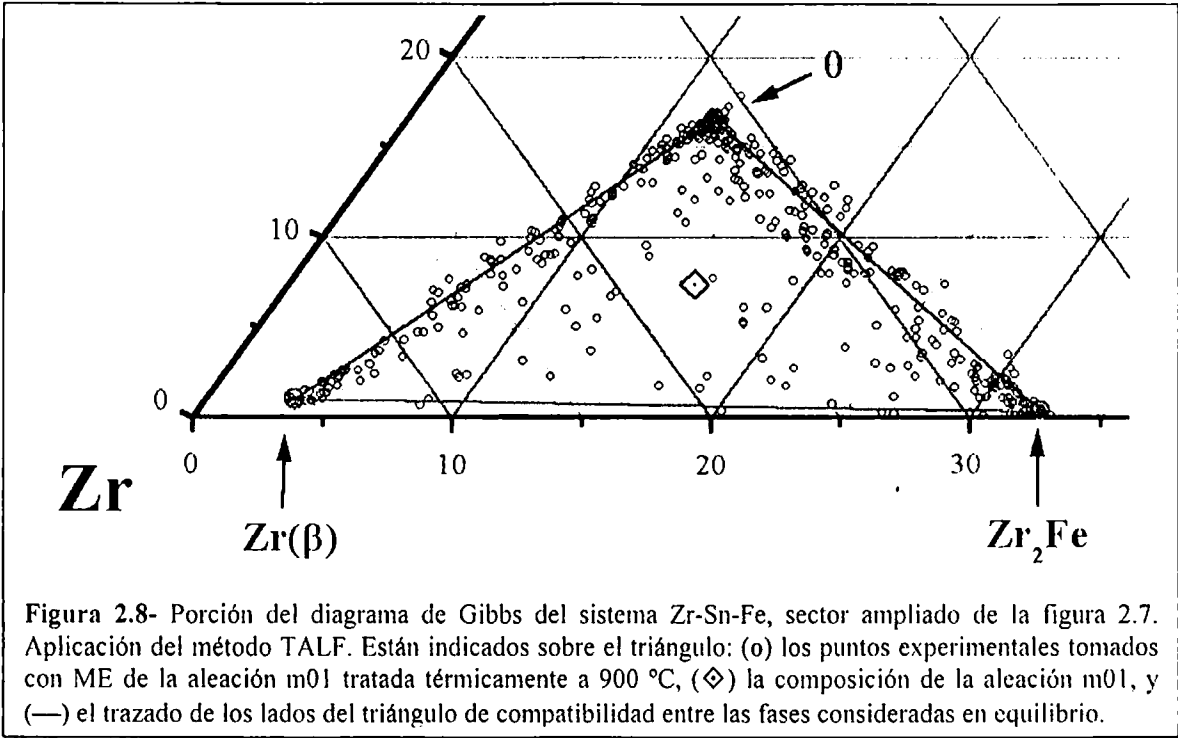


Se puede observar en esta última gráfica que sigue conformándose la figura triangular de la superficie de compatibilidad de las tres fases en equilibrio en la muestra. No hay grandes cambios en cuanto a la lectura e interpretación de la gráfica presentada de esta manera. Vale

prácticamente todo lo dicho anteriormente para el triángulo con composiciones en porcentaje de peso.

Una cuestión que queda por definir es el valor final de composición que se adjudica a las fases que se encuentran en los vértices del triángulo. Como se puede apreciar en la **figura 2.7** existe una pequeña dispersión de puntos experimentales en cada vértice del triángulo mapeado. Para la determinación de la composición química de las fases se utilizará un criterio gráfico siguiendo el siguiente procedimiento: (1) se genera sobre el triángulo de Gibbs un círculo auxiliar con un diámetro aproximado a 1 % at. de composición; (2) el círculo auxiliar se centra aproximadamente en la zona de mayor densidad de puntos experimentales de cada vértice; (3) se trazan los lados del triángulo entre los centros de los círculos auxiliares; (4) se toma finalmente la lectura de composición química que corresponde a la intersección de dichos lados, y se adjudica esta composición a la fase correspondiente.

Siguiendo con el ejemplo de la muestra m01 tratada a 900 °C, se puede ver en la **figura 2.8** la aplicación de este último procedimiento. En esta figura (corresponde a una porción del triángulo de Gibbs mostrado en la anterior figura) están indicados, además de los puntos experimentales, los círculos auxiliares usados en cada vértice y el trazado de los lados del triángulo de compatibilidad de existencia de las tres fases en equilibrio.



La composición química de cada fase tomada de la gráfica, según el punto (4) del procedimiento, se muestra en la tabla 2.9. En ella se indican los compuestos identificados en esta muestra con el porcentaje atómico de cada elemento constituyente.

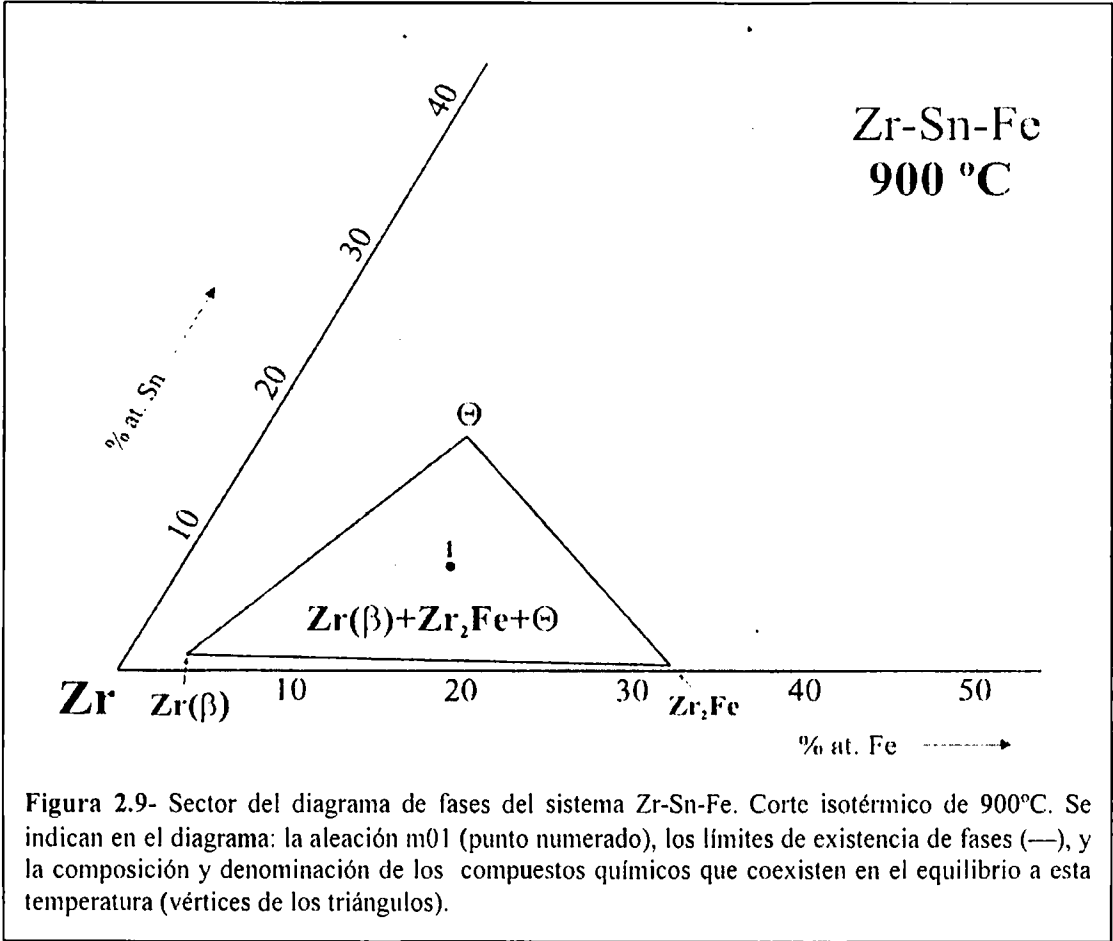
Compuesto identificado	Composición [% atómico]		
	Zr	Sn	Fe
Zr (β)	95.5	1.1	3.4
Zr ₂ Fe	67.2	0.4	32.4
Θ	71.5	16.6	11.9

Tabla 2.9- Composición química de las fases identificadas en m01 tratada a 900 °C.

Las líneas rectas auxiliares trazadas como lados del triángulo de compatibilidad en la figura 2.8 ponen en evidencia una cierta dispersión de los puntos experimentales que “unen” los vértices. Esta dispersión puede ser explicada por el apartamiento de la estequiometría de las fases en equilibrio en la zona de borde de grano.

2.3- Trazado de los diagramas de fases

Con los datos cuantitativos obtenidos con este método, más toda la información experimental complementaria obtenida con las otras técnicas, es posible trasladar e indicar en forma prácticamente directa sobre un diagrama de fases ternario, la composición química de las fases identificadas en cada muestra y trazar los límites de existencia de los campos de una, dos y tres fases. Finalmente, los diagramas ternarios se presentarán en porcentajes atómicos y en el formato que se indica en la figura 2.9. En esta figura se presenta un diagrama parcial correspondiente al solo análisis de la muestra del ejemplo.



Capítulo 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Introducción

En el presente capítulo se exponen los resultados obtenidos en la determinación de las fases presentes en las distintas aleaciones fabricadas y tratadas térmicamente. Se realiza la discusión de los resultados y se propone para cada sector y temperatura el diagrama de fases experimental.

Los resultados se presentan en función de los cuatro sectores o regiones en que fue dividido el triángulo de Gibbs. Primero se exponen, sector por sector, los resultados correspondientes al tratamiento térmico de 800 °C. Posteriormente, los resultados correspondientes a 900 °C.

3.1- SECTOR 1 – Tratamientos térmicos a 800 °C

3.1.1- Aleaciones del sector: m01, m02, m03, m04, m10, m20

Se diseñaron y fabricaron seis aleaciones dentro de este sector. Las composiciones de las mismas se encuentran ubicadas, en el triángulo de Gibbs, dentro de la región comprendida entre el Zr puro, la fase Θ , y el compuesto intermetálico binario $ZrFe_2$ (ver **figura 2.1**, página 18). La composición en porcentaje atómico y en peso de las mismas, así como la duración del tratamiento térmico de 800 °C se reiteran en la tabla 3.1.

Sector 1 muestra	Composición [% atómico]			Composición [% peso]			Tratamiento térmico	
	Zr	Sn	Fe	Zr	Sn	Fe	T [°C]	t [hs]
m01-800	76.9	7.4	15.7	80.0	10.0	10.0	800	680
m02-800	70.0	7.2	22.8	75.0	10.0	15.0	800	680
m03-800	63.4	7.0	29.6	70.0	10.0	20.0	800	680
m04-800	68.6	19.0	12.4	68.0	24.5	7.5	800	680
m10-800	92.0	5.0	3.0	91.7	6.5	1.8	800	2107
m20-800	70.0	2.0	28.0	78.0	2.9	19.1	800	2000

Tabla 3.1- Composición de las muestras del Sector 1. Tratamiento térmico de 800 °C.

3.1.2- Análisis de las muestras m01-800, m02-800, m03-800, m04-800, m10-800, m20-800

Consideraciones previas

(a) La aleación m04 reproduce la composición del compuesto ternario Θ observado por primera vez por Tanner y col. [7]. Estos autores indican una composición única para esta fase (Zr 68.6 % – Sn 19.0 % - Fe 12.4 %, en % atómico) y determinan los espacios interplanares con difracción de rayos-X, pero no resuelven su estructura cristalográfica. Korotkova confirma la existencia de esta fase [10], y le adjudica la composición única, tomada del trabajo de Tanner y col.

(b) En el sistema binario Zr-Fe, a alta temperatura, la solución sólida terminal estable es la fase Zr(β), la cual tiene estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) y admite hasta un 6.8% at. de Fe en solución. La solución sólida terminal estable de baja temperatura es la fase Zr(α), de estructura hexagonal compacta, la cual admite muy poco Fe en solución (máximo 0.02 % at.). Considérese a modo de ejemplo una aleación binaria con 2 % at. de Fe, mantenida durante un periodo de tiempo suficiente a alta temperatura como para estabilizar la fase Zr(β). Cuando se realiza el enfriamiento de esta muestra durante el templado, se produce un proceso de transformación de tipo Widmānstätten vinculada a la muy baja solubilidad del Fe en la fase Zr(α) y a la muy rápida difusión de dicho elemento en el Zr. Se obtiene como resultado una estructura tipo Widmānstätten de forma acicular con zonas pobres en Fe y otras zonas enriquecidas con este elemento. La composición química es inhomogénea debido a este efecto. El conjunto resultante tiene la estructura cristalográfica de la fase Zr(α), pero conserva la composición química promedio de la fase Zr(β) (2 % at. en el ejemplo). Esta fase resultante se denominará en este trabajo Zr(β t) (se lee *circonio beta transformada*).

Análisis de las muestras

La inspección metalográfica, combinada con las otras técnicas de análisis, permite realizar las siguientes apreciaciones:

- en m01-800 (figura 3.1) las dos fases de mayor presencia corresponden a los compuestos Zr_3Fe y Θ . La fase correspondiente al Zr(β t) aparece en menor proporción. El diagrama de rayos-X complementa la información y confirma la presencia de estas tres fases (figura A3.2b del Apéndice 3). Por su parte, el mapeo con el método TALF (descrito en el Capítulo anterior) genera la figura de contorno triangular que se observa en la figura 3.7. Se deduce de toda esta evidencia experimental que en esta muestra coexisten en el equilibrio tres fases: Zr_3Fe , Θ y Zr(β t).

- en **m02-800 (figura 3.2)** las dos fases de mayor presencia son las correspondientes a los compuestos Zr_2Fe y Θ . La tercera fase observada corresponde al compuesto Zr_3Fe . El diagrama de rayos-X es coincidente con esta apreciación (**figura A3.3b** del Ap.3). El mapeo con el método TALF genera la figura de contorno triangular que se observa en la **figura 3.8**. Se deduce de la evidencia experimental que en esta muestra coexisten tres fases: Zr_2Fe , fase Θ y Zr_3Fe .

- en **m03-800 (figura 3.3)** las dos fases de mayor presencia son las mismas que en m02-800, Zr_2Fe y Θ . La tercera fase observada es el compuesto $ZrFe_2$. El diagrama de rayos-X es coincidente con esta apreciación (**figura A3.4b** del Ap.3). El mapeo con el método TALF genera la figura de contorno triangular que se observa en la **figura 3.9**. Se deduce de la evidencia experimental que en esta muestra coexisten tres fases: Zr_2Fe , Θ y $ZrFe_2$.

- en **m04-800 (figura 3.4)** la fase Θ es claramente mayoritaria. En este caso se verificó la estructura cristalográfica de la fase Θ , resultando una estructura hexagonal tipo Zr_6Al_2Co , con parámetros de red: $a = 0.7967$ nm y $c = 0.3486$ nm. Sin embargo, también se detectaron otras fases, correspondientes a los compuestos Zr_5Sn_3 , Zr_3Fe y Zr_2Fe . El diagrama de rayos-X de esta muestra no detecta estas fases secundarias debido a su escasa presencia (**figura A3.5b** del Ap.3). Estas fases son remanentes de reacciones incompletas, provenientes de la muestra recién fundida. En la muestra recién fundida se observó una gran proporción de Zr_5Sn_3 , $Zr(\beta_t)$, Zr_3Fe y Zr_2Fe , frente a la fase Θ que comienza a formarse (ver diagrama de rayos-X de la muestra recién fundida, m04-ac, **figura A3.5a** del Ap.3). En el caso de la m04-800 no se aplicó totalmente el método TALF para las mediciones con ME. El método se utilizó parcialmente para ubicar la composición de las fases medidas con ME sobre el triángulo de Gibbs (**figura 3.10**). Se observó que la composición de la fase Θ no tiene un valor único.

- en **m10-800 (figura 3.5)** se distinguen dos fases: la fase $Zr(\beta)$ y la fase Θ . La primera en mayor proporción que la segunda. El diagrama de rayos-X es coincidente con esta apreciación (**figura A3.6b** del Ap.3, aparece también en $2\theta = 38.7^\circ$ un pico no identificado que se atribuye a una carga mineral presente en la cinta engomada del receptáculo de polvos). El mapeo con el método TALF se presenta en la **figura 3.11**. Este mapeo evidencia que la composición de esta aleación se encuentra sobre una línea de correspondencia entre dos fases. Se deduce que en esta muestra coexisten dos fases en equilibrio: $Zr(\beta_t)$ y Θ .

- en **m20-800** la fase Θ se presenta en forma de pequeños granos sobre una matriz correspondiente a las fases Zr_2Fe (mayoritaria en la matriz) y Zr_3Fe (minoritaria en la matriz) (**figura 3.6**). En el diagrama de rayos-X los picos principales corresponden (en orden decreciente de importancia) a los compuestos Zr_2Fe , Zr_3Fe y Θ (**figura A3.8b** del Ap.3). El

mapeo con el método TALF genera la figura de contorno triangular que se observa en la figura 3.12. Se observa que este triángulo es similar al generado en la muestra m02-800. Se deduce que en ambas muestras coexisten las mismas tres fases: Zr_2Fe , fase Θ y Zr_3Fe .

En las figuras 3.1 a 3.6 se muestran micrografías que exhiben las microestructuras representativas de cada una de las seis muestras descriptas. Se indican en las fotografías las fases identificadas. En las figuras 3.7 a 3.12 se muestran los mapeos realizados con ME para las seis muestras analizadas.

En el presente trabajo la fase Θ fue observada en las seis aleaciones de este sector tratadas térmicamente a 800 °C. Se observaron variaciones en la composición de Θ entre las distintas muestras. Esto indica que este compuesto presenta un campo extenso en composiciones a esta temperatura. Esto se verá confirmado más adelante cuando se analicen los resultados de los otros sectores.

Los resultados obtenidos para estas muestras se resumen en la tabla 3.2. En ella se indican los compuestos identificados en cada una de las muestras, así como la estructura cristalográfica identificada con rayos-X, y el porcentaje atómico de cada elemento constituyente (obtenido con ME, aplicando los criterios expuestos en el Capítulo anterior).

Sector 1 Muestra	Fases identificadas			Composición [% atómico]		
	Fase	Estructura cristalográfica				
			Simetría	Tipo	Zr	Sn
m01-800	Zr (βt)	Hexagonal	Mg	96.3	2.3	1.4
	Zr ₃ Fe	Ortorrómica	BRe ₃	75.3	0.3	24.4
	⊖	Hexagonal	Zr ₆ Al ₂ Co	71.6	16.6	11.8
m02-800	Zr ₃ Fe	Ortorrómica	BRe ₃	75.1	0.3	24.6
	Zr ₂ Fe	Tetragonal	Al ₂ Cu	66.2	0.4	32.8
	⊖	Hexagonal	Zr ₆ Al ₂ Co	71.0	17.0	12.0
m03-800	Zr ₂ Fe	Tetragonal	Al ₂ Cu	66.5	0.4	33.1
	ZrFe ₂	Cúbica	MgCu ₂	35.7	0.3	65.0
	⊖	Hexagonal	Zr ₆ Al ₂ Co	70.2	17.5	12.3
m04-800	⊖	Hexagonal	Zr ₆ Al ₂ Co	70.5	17.9	11.6
m10-800	Zr(βt)	Hexagonal	Mg	96.2	2.5	1.3
	⊖	Hexagonal	Zr ₆ Al ₂ Co	70.4	18.7	10.9
m20-800	Zr ₃ Fe	Ortorrómica	BRe ₃	75.4	0.3	24.3
	Zr ₂ Fe	Tetragonal	Al ₂ Cu	66.1	0.3	32.6
	⊖	Hexagonal	Zr ₆ Al ₂ Co	71.0	17.0	12.0

Tabla 3.2- Fases identificadas en muestras del Sector 1 a 800 °C. Estructura cristalográfica y composición química.

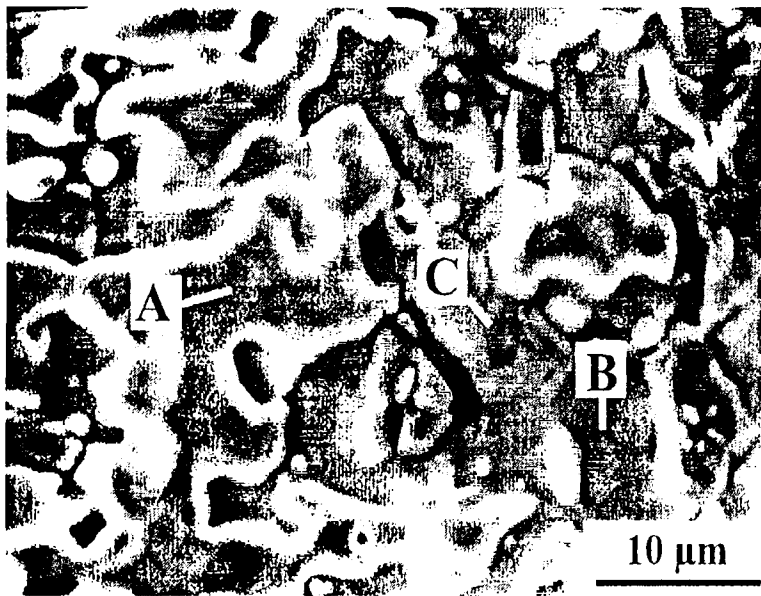


Figura 3.1
m01-800. micrografia (2000x)
tomada con microscopio
electrónico de barrido (MEB).
Fases identificadas: (A) fase Θ , (B)
 Zr_3Fe , (C) $Zr(\beta t)$.

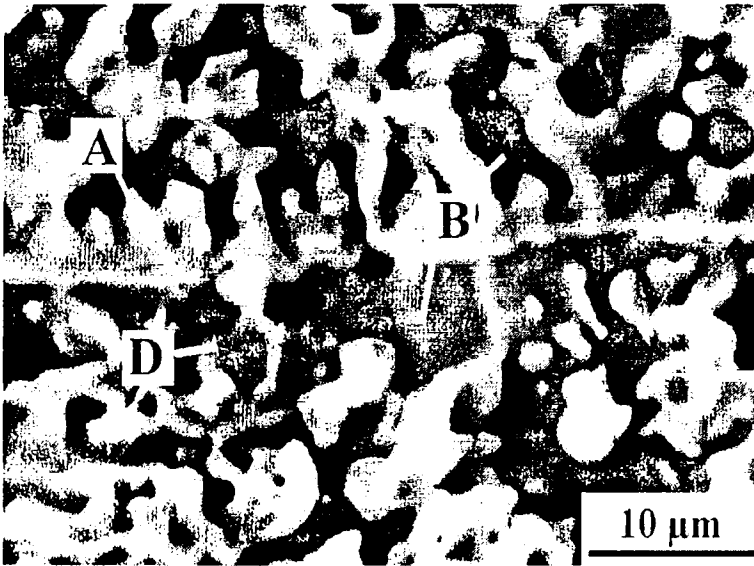


Figura 3.2
m02-800. Micrografia de MEB
(2000x). (A) fase Θ , (B) Zr_3Fe , (D)
 Zr_2Fe .

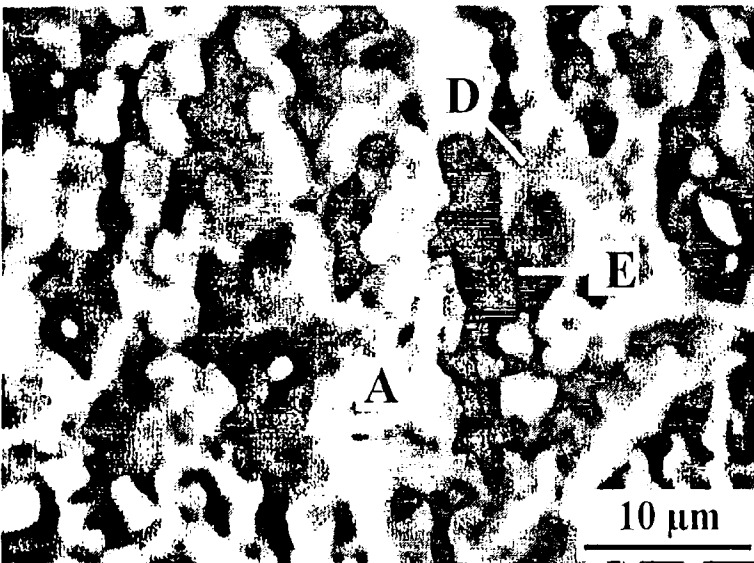


Figura 3.3
m03-800. Micrografia de MEB
(2000x). (A) fase Θ , (D) Zr_2Fe , (E)
 $ZrFe_2$.



Figura 3.4
m04-800. Micrografía tomada con
MEB (3200x). Fase Θ mayoritaria.
Fases secundarias en bordes de
grano de la fase Θ : Zr_5Sn_3 , Zr_3Fe ,
 Zr_2Fe .

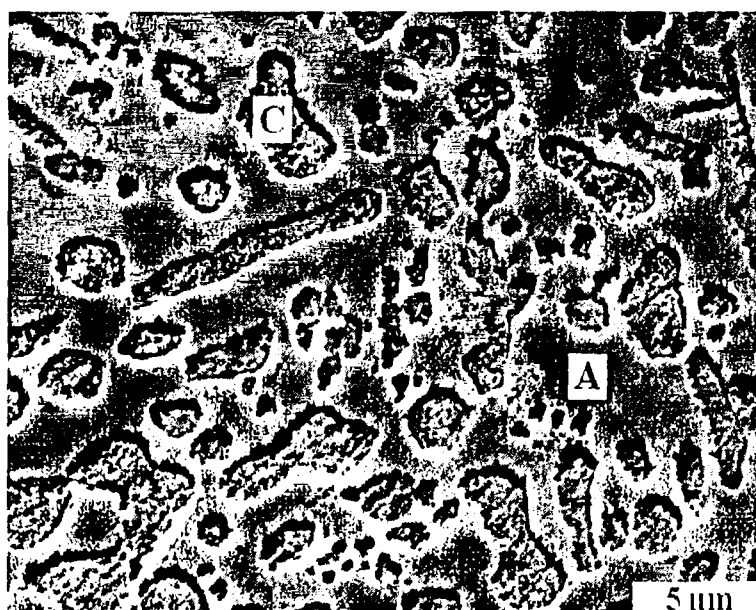
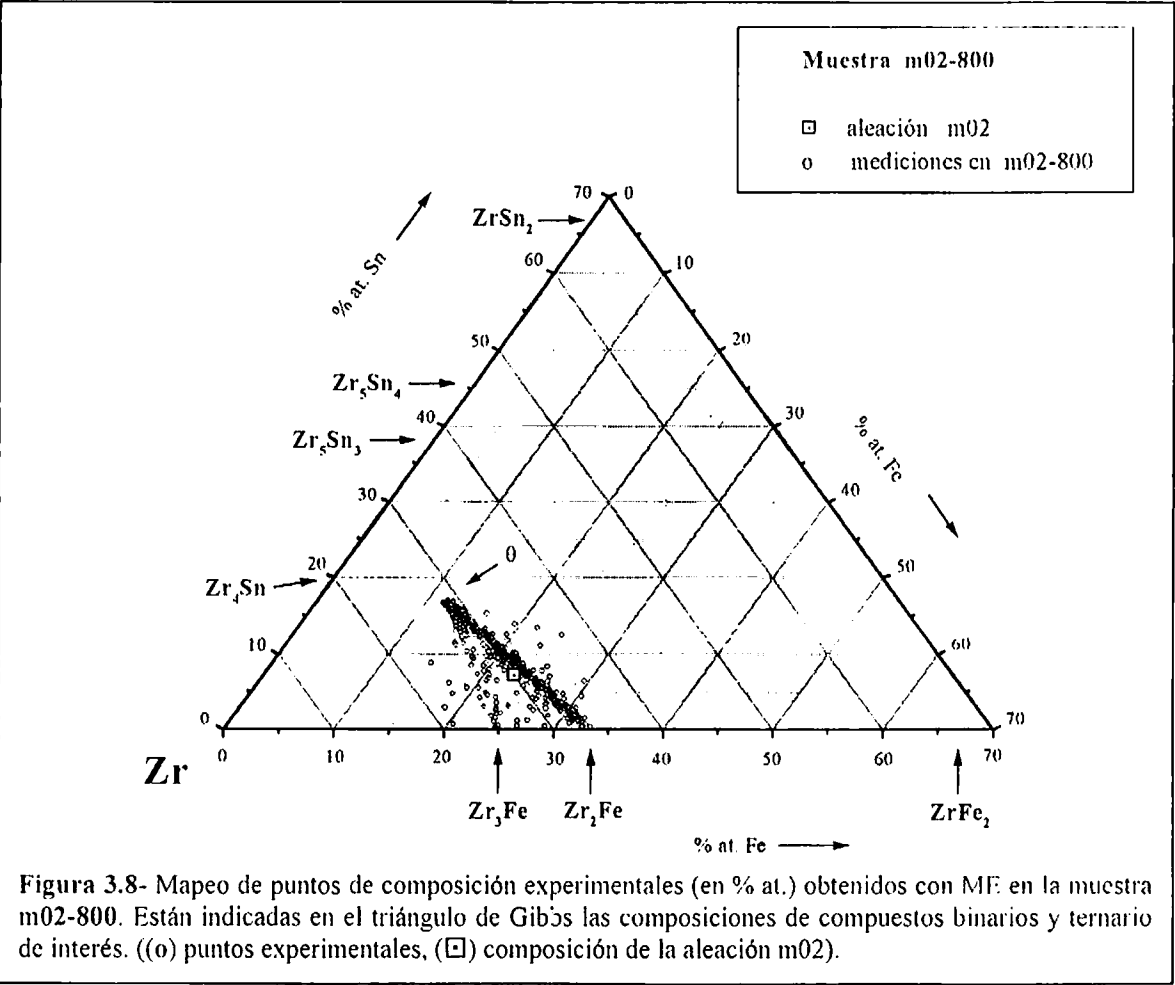
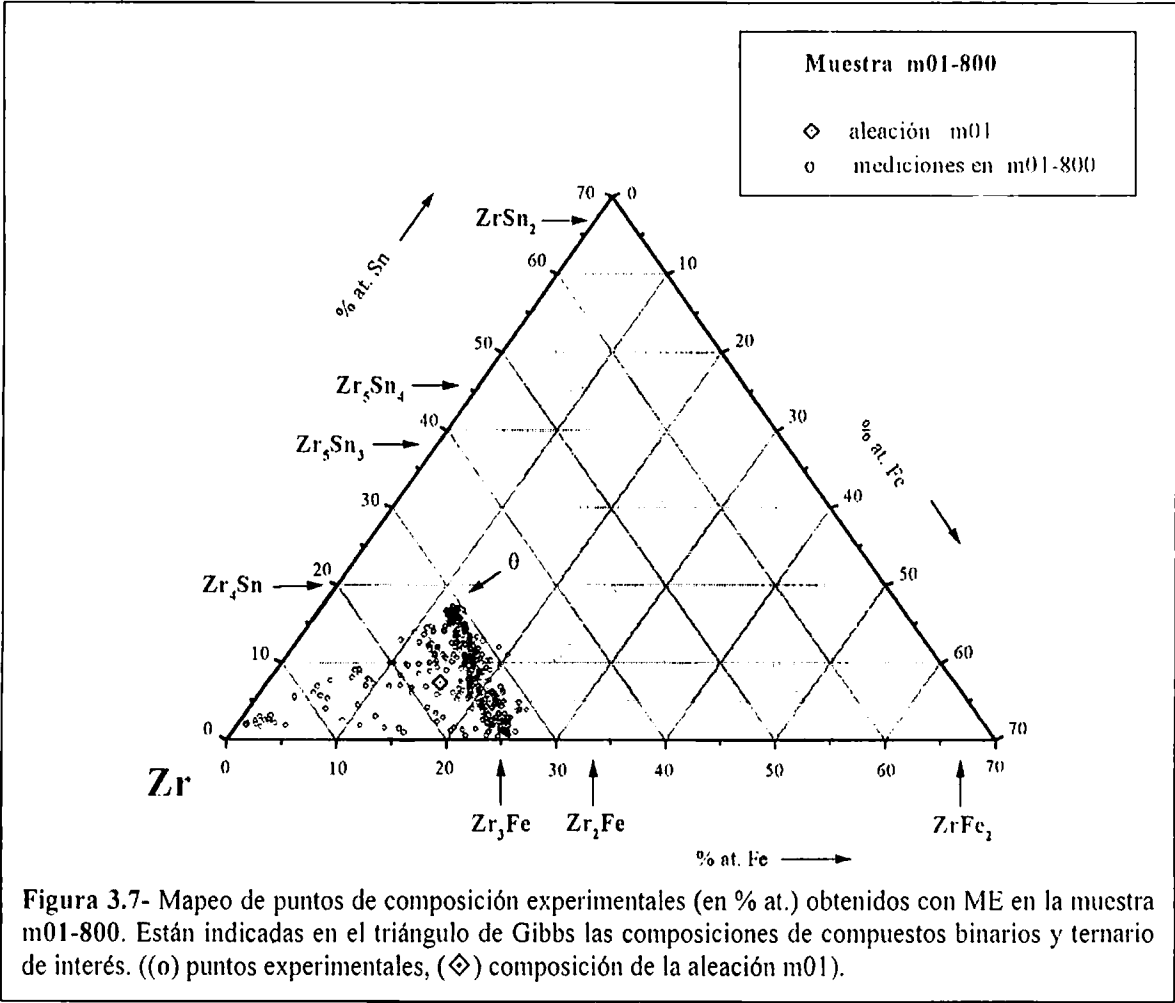
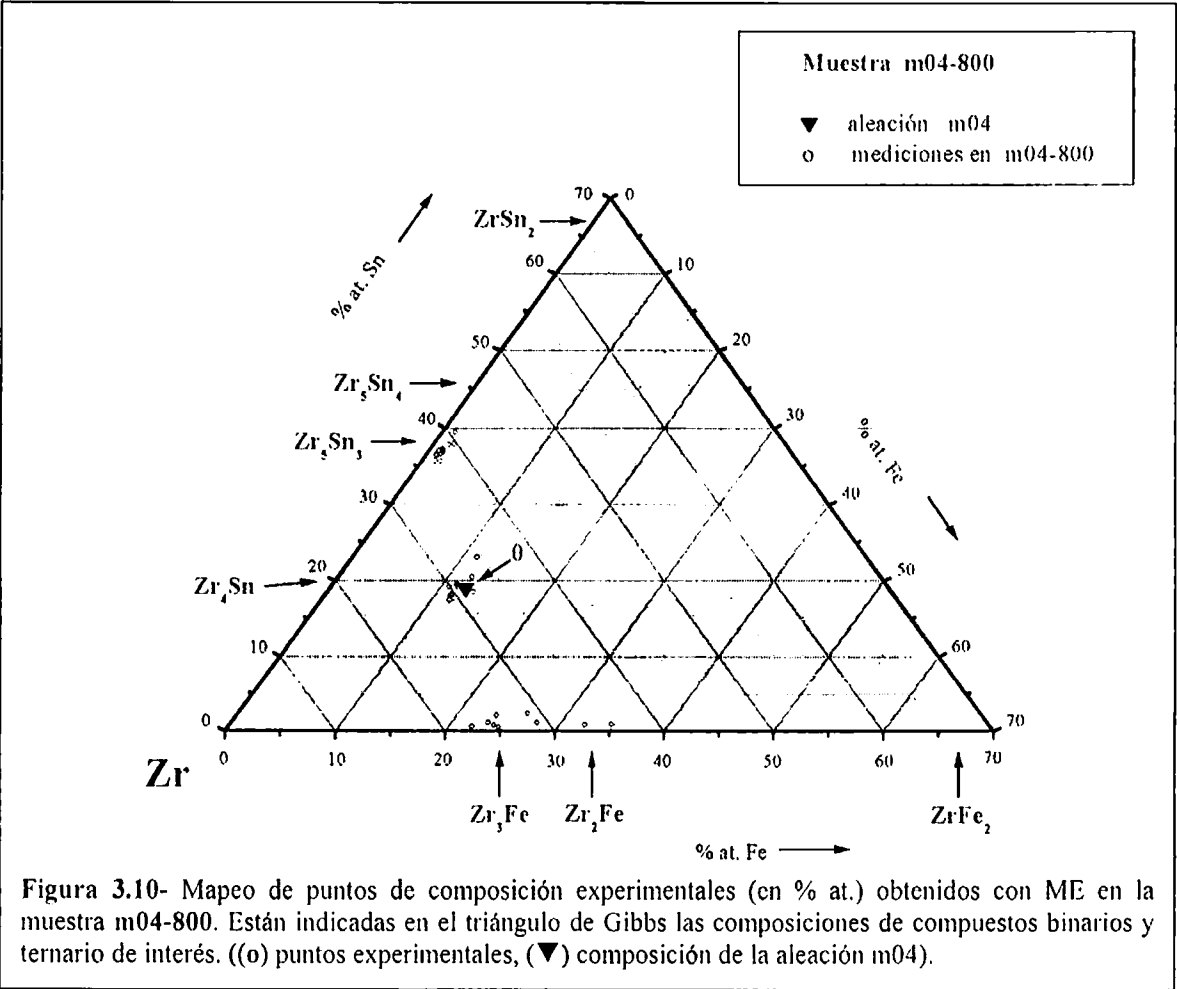
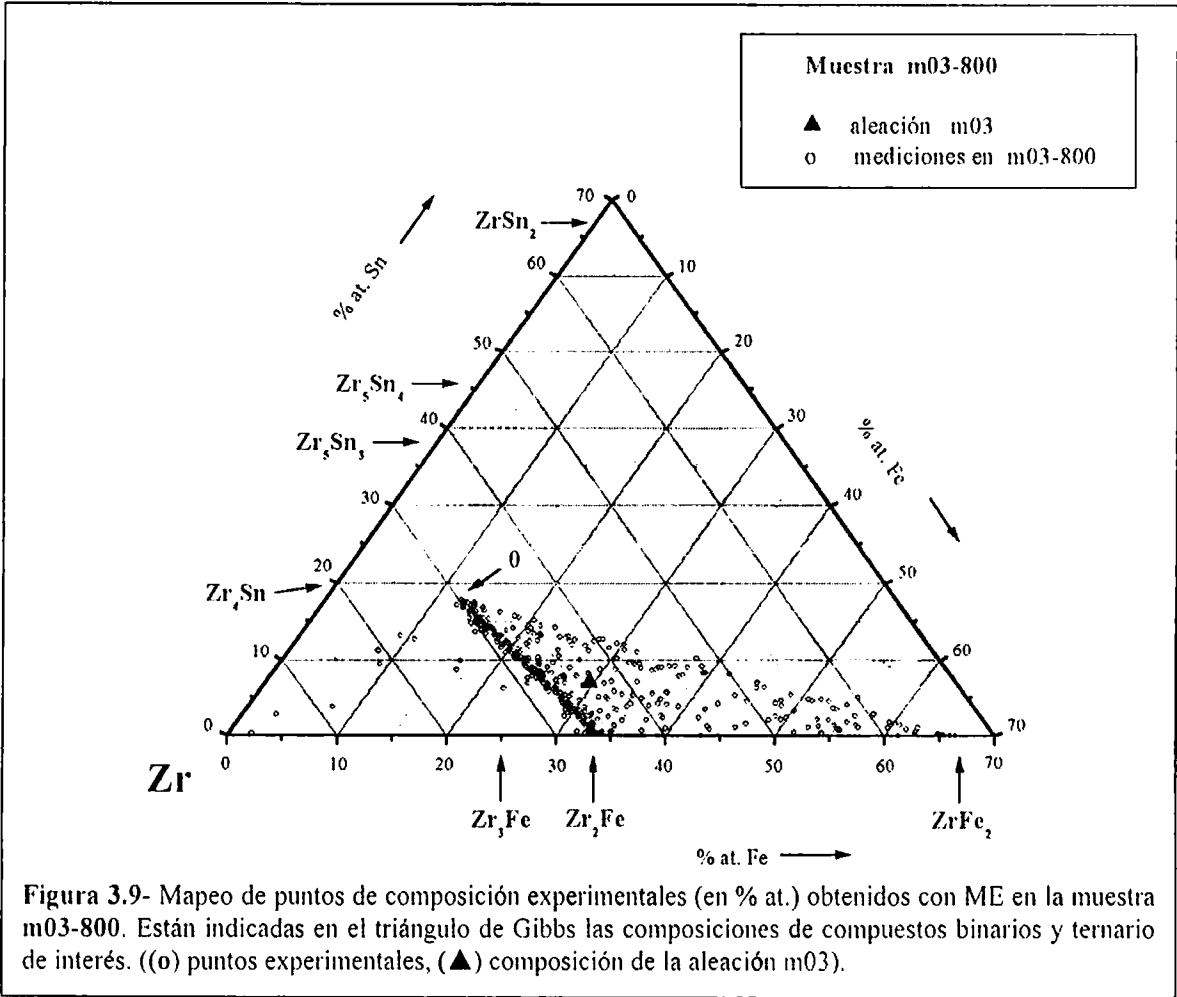


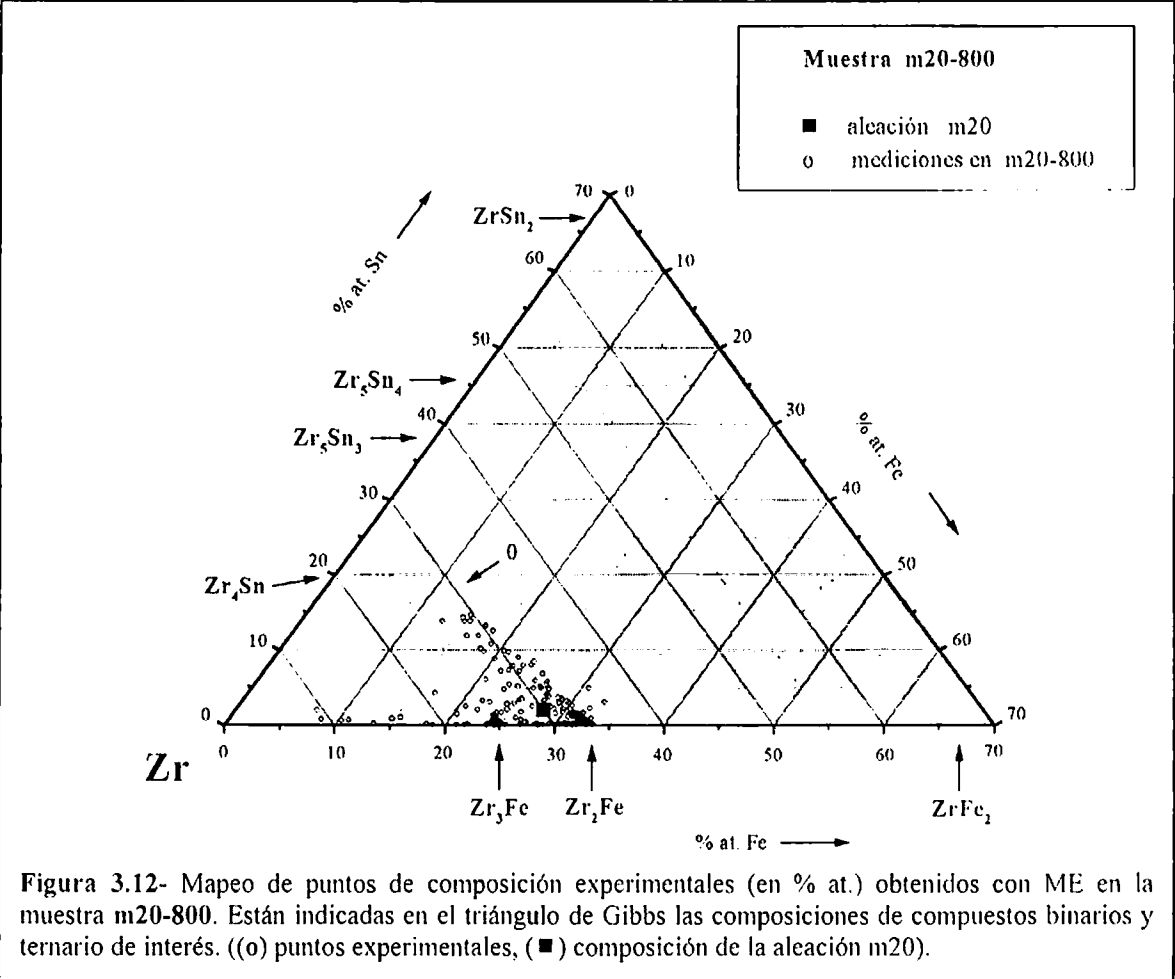
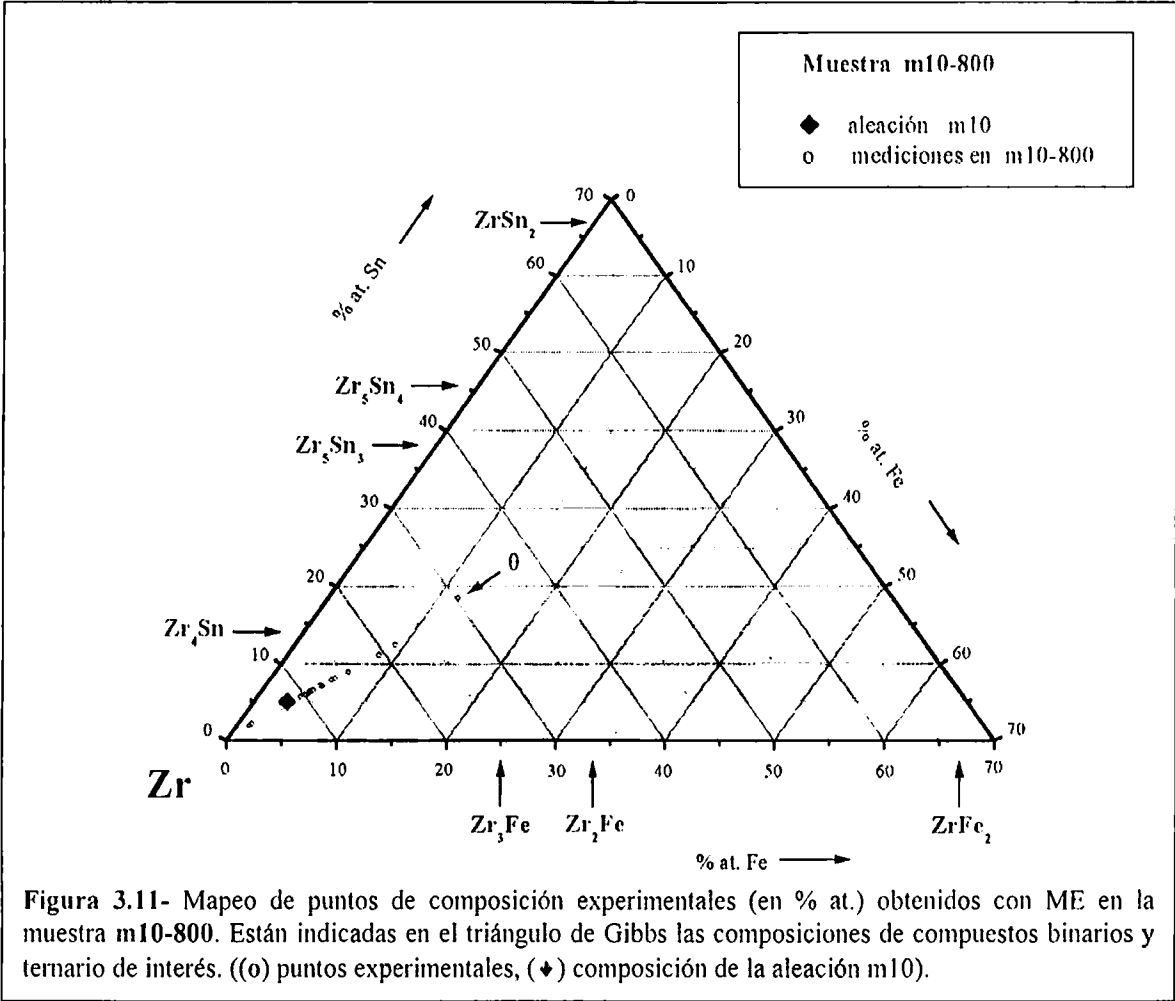
Figura 3.5
m10-800. micrografía (3200x)
tomada con MEB. (A) fase Θ , (C)
 $Zr(\beta)$.



Figura 3.6
M20-800. micrografía (1280x)
tomada con MEB. Granos claros
de fase Θ , insertos en una matriz
más oscura mayoritariamente
compuesta de las fases Zr_2Fe y
 Zr_3Fe .







3.1.3- Diagrama de fases parcial para el corte isotérmico de 800 °C

El conjunto de resultados obtenidos permite comenzar a delinear el diagrama de fases ternario para este sistema. En la **figura 3.13** se indica el diagrama de fases ternario parcial para el sector analizado. Se indican en el diagrama: los límites de existencia de fases trazados a partir de los resultados obtenidos, la composición de las fases consideradas en equilibrio (vértices de los triángulos) y la composición de las aleaciones fabricadas (puntos numerados).

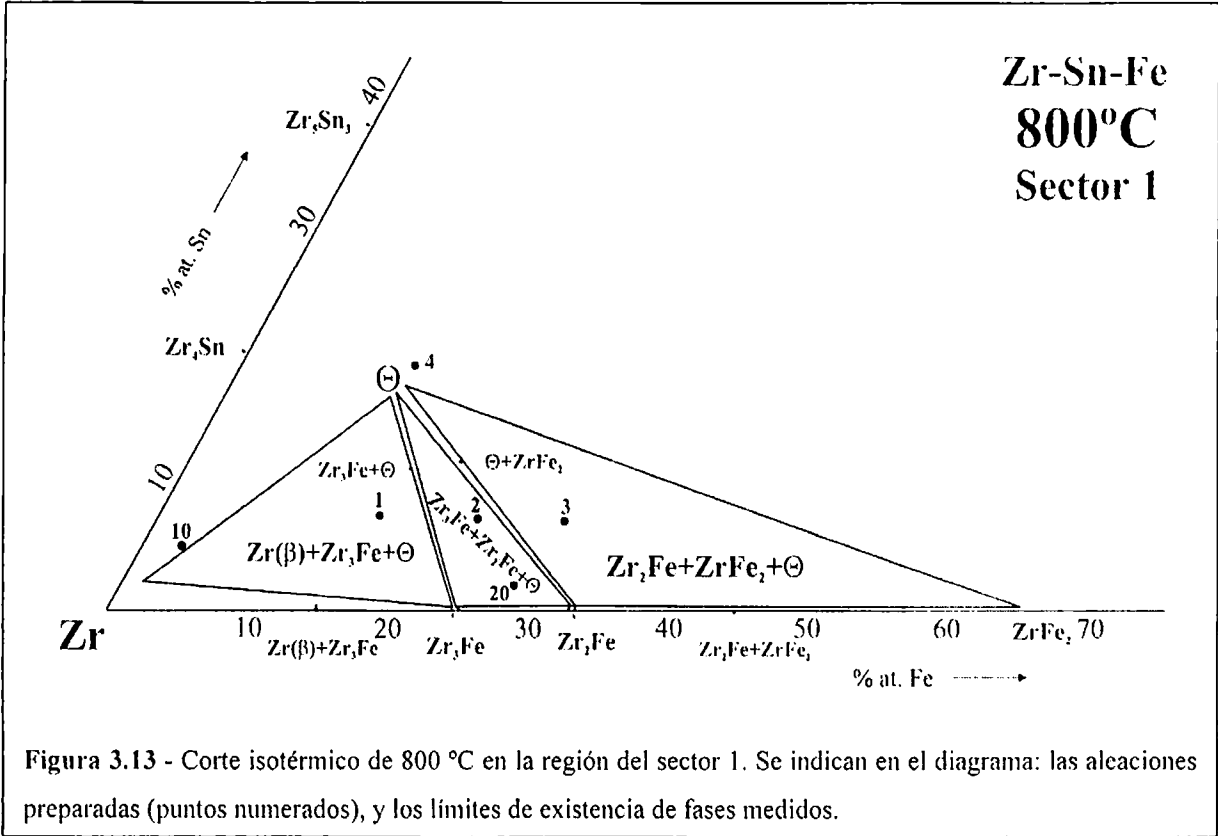


Figura 3.13 - Corte isotérmico de 800 °C en la región del sector 1. Se indican en el diagrama: las aleaciones preparadas (puntos numerados), y los límites de existencia de fases medidos.

3.2- SECTOR 2 - Tratamientos térmicos a 800 °C

3.2.1- Aleaciones m08, m09, m11, m12, m21

Las composiciones de estas cinco aleaciones se encuentran ubicadas, en el triángulo de Gibbs, dentro del sector comprendido entre el Zr puro, la fase Θ , y el compuesto binario Zr_5Sn_3 (ver **figura 2.1**). El contenido de Zr, Sn y Fe de las mismas, y la duración del tratamiento térmico de 800 °C se reiteran en la tabla 3.3.

Sector 2 muestra	Composición [% atómico]			Composición [% peso]			Tratamiento térmico	
	Zr	Sn	Fe	Zr	Sn	Fe	T [°C]	t [hs.]
m08-800	80.0	15.0	5.0	78.0	19.0	3.0	800	680
m09-800	70.0	25.0	5.0	66.3	30.8	2.9	800	680
m11-800	84.0	15.0	1.0	80.7	18.7	0.6	800	2107
m12-800	82.0	15.0	3.0	79.3	18.9	1.8	800	2107
m21-800	98.0	1.5	0.5	97.7	1.9	0.3	800	2000

Tabla 3.3- Composición de las muestras del Sector 2. Tratamiento térmico de 800 °C.

La aleación m08 comparte junto con las aleaciones m11 y m12 el hecho de tener el mismo contenido de Sn (15% at.). Esto se manifiesta gráficamente en el diagrama de Gibbs como una línea de composiciones paralela al lado correspondiente al binario Zr-Fe. Las composiciones de las tres son próximas. De las tres, la m08 es la de mayor contenido de Fe. Una diferencia fundamental entre estas tres muestras es el tiempo de tratamiento térmico que sufrieron. Mientras m11 y m12 estuvieron a 800 °C durante 2107hs, m08 estuvo sólo 680hs. Esto equivale a una relación de tiempos de tratamiento de aproximadamente 3 a 1.

Por su parte la aleación m09 se diseñó con un contenido de Sn mayor (25 % at.) y sufrió el tratamiento térmico de 800 °C durante 680hs, al igual que la m08.

La aleación m21 es la más cercana, en composición, a la esquina rica en zirconio.

3.2.2- Análisis de las muestras m08-800 y m09-800

La inspección metalográfica, combinada con las otras técnicas de análisis, permite realizar las siguientes apreciaciones:

- En **m08-800** se observaron cuatro fases: $Zr(\alpha)$, Θ , Zr_4Sn y Zr_5Sn_3 . Metalográficamente se observa mayor presencia de Zr_4Sn que de Zr_5Sn_3 (**figuras 3.14 y 3.15**). El diagrama de rayos-X de esta muestra señala a los compuestos $Zr(\alpha)$ y Θ como las fases mayoritarias, mientras que se distinguen con menor intensidad algunos picos del compuesto Zr_4Sn (**figura A3.9b** del Ap.3). Una dificultad encontrada para las muestras de este sector es el solapamiento de picos de difracción importantes de los distintos compuestos de este sistema. En este caso, por

ejemplo, hay un solapamiento entre el pico principal del compuesto Zr_4Sn ($d_{211} = 0.2299$ nm) y un pico importante de Θ ($d_{300} = 0.2300$ nm). El mapeo con el método TALF genera la figura que se observa en la **figura 3.17**. En este mapeo la fase Zr_5Sn_3 aparece claramente. Se hace difícil con sólo esta evidencia experimental deducir cuáles son realmente las fases que coexistirían en el equilibrio en esta muestra.

- En **m09-800** la fase Zr_4Sn no fue observada. Sólo se midieron con microsonda las fases $Zr(\alpha)$, Θ y Zr_5Sn_3 . El mapeo con TALF muestra esta evidencia (**figura 3.18**). Metalográficamente también se distinguieron estas tres fases mencionadas (**figura 3.16**). En el diagrama de rayos-X de esta muestra (**figura A3.10b** del Ap.3) se observan claramente los picos los compuestos Zr_5Sn_3 , Θ y $Zr(\alpha)$. Esta evidencia experimental indica que en esta muestra coexisten las tres fases mencionadas.

En la tabla 3.4 se indican para las fases observadas en estas dos muestras: el compuesto identificado (con la estructura cristalográfica identificada con rayos-X), y el % atómico de cada elemento constituyente.

Sector 2 Muestra	Fases identificadas			Composición [% atómico]		
	Fase	Estructura cristalográfica				
		Sistema	Tipo	Zr	Sn	Fe
m08-800	Zr (α)	Hexagonal	Mg	94.4	5.5	0.1
	Zr ₅ Sn ₃	Hexagonal	Mn ₅ Si ₃	62.2	0.1	37.7
	Zr ₄ Sn	Cúbica	Cr ₃ Si	80.1	19.8	0.1
	⊖	Hexagonal	Zr ₆ Al ₂ Co	68.2	21.0	10.8
m09-800	Zr (α)	Hexagonal	Mg	95.3	4.5	0.2
	Zr ₅ Sn ₃	Hexagonal	Mn ₅ Si ₃	62.4	0.2	37.4
	⊖	Hexagonal	Zr ₆ Al ₂ Co	67.5	21.7	10.8

Tabla 3.4- Fases identificadas en m08-800 y m09-800. Estructura cristalográfica y composición química.

En las **figuras 3.14 a 3.16** se aprecia el aspecto de la microestructura de estas dos muestras y se indican las fases identificadas. En las **figuras 3.17 y 3.18** se muestran los mapeos realizados con ME para las dos muestras analizadas.

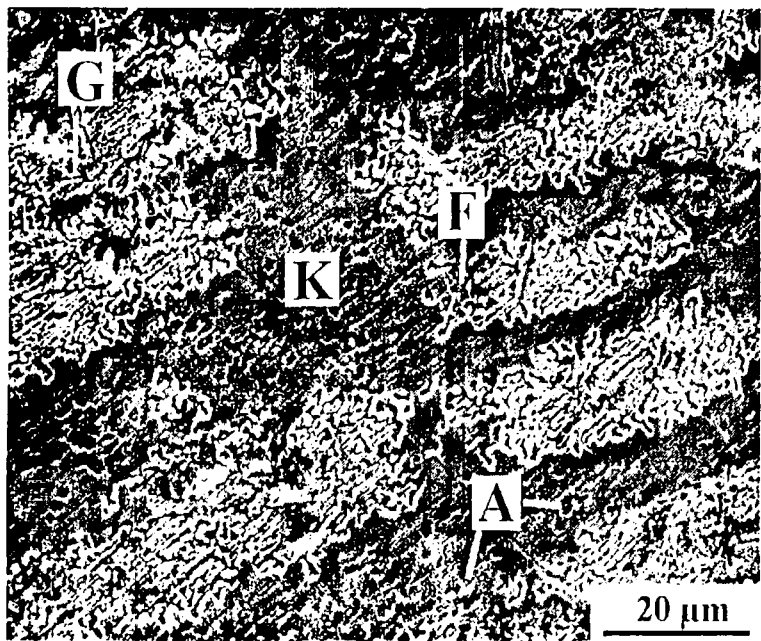


Figura 3.14

m08-800. Micrografía de MEB (800x). (A) Θ , (K) $Zr(\alpha)$, (F) Zr_5Sn_3 , (G) Zr_4Sn .
Matriz de $Zr(\alpha)$ con granos de Zr_4Sn terminando de formarse. Pequeños granos de Zr_5Sn_3 dentro de la fase de los granos de Zr_4Sn . Pequeños granos de Θ en la matriz

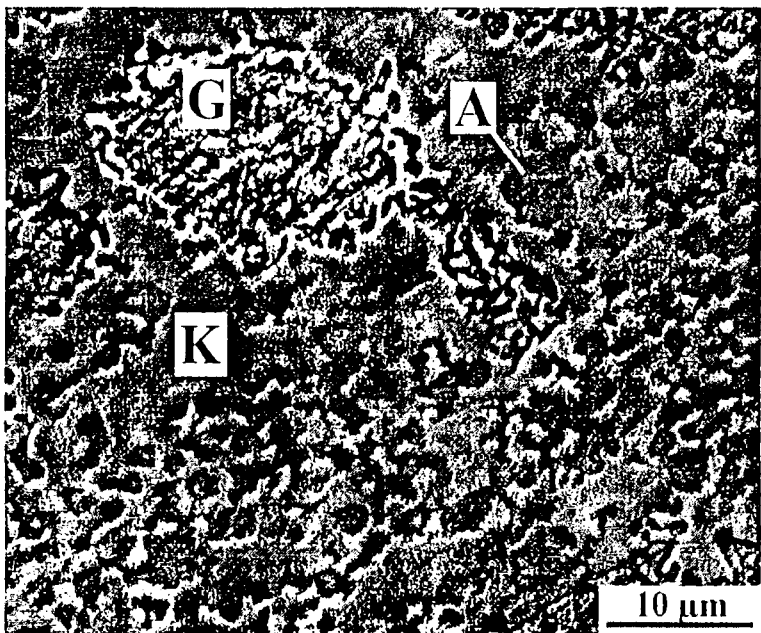


Figura 3.15

m08-800. Micrografía de MEB (1600x). Otro sector, otro aumento. (A) Θ , (K) $Zr(\alpha)$, (G) Zr_4Sn .

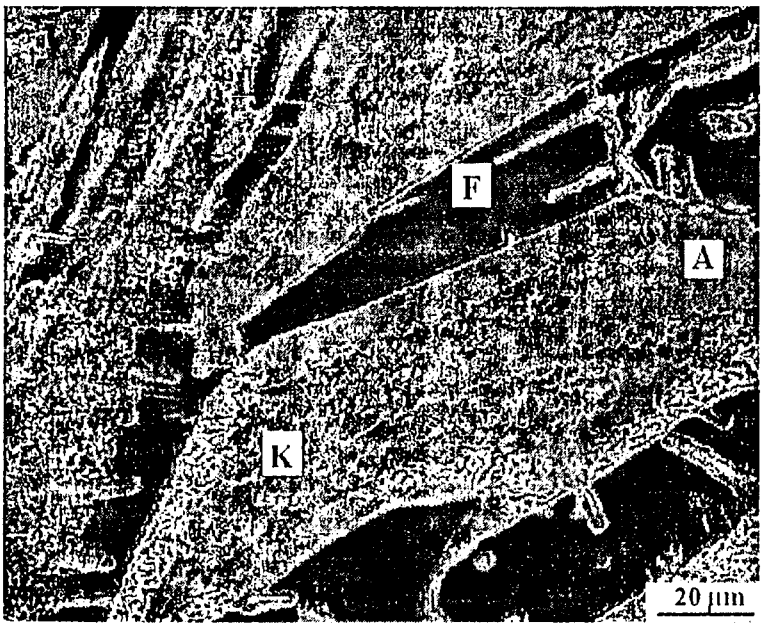
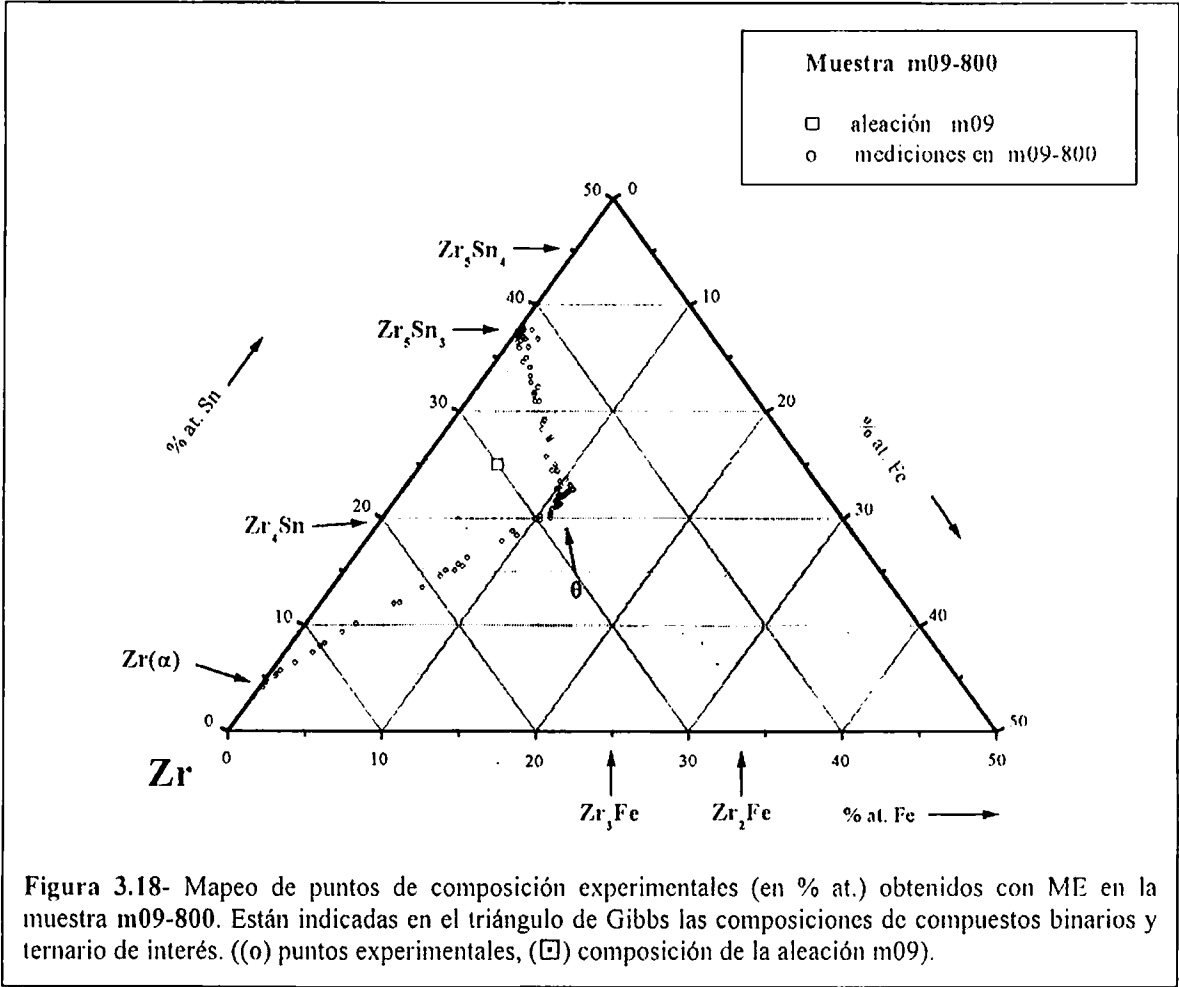
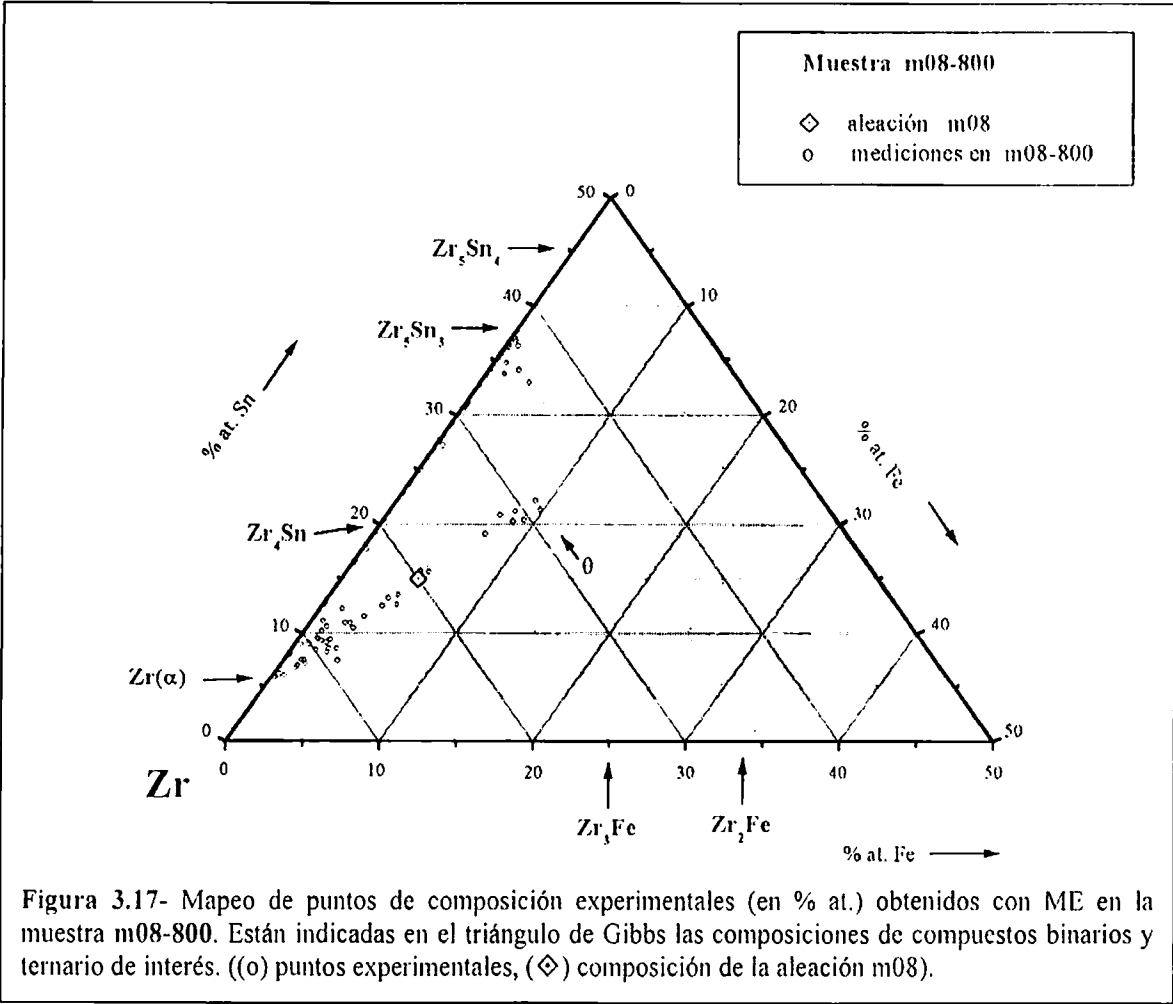


Figura 3.16

m09-800. Micrografía (800x) de MEB. (A) Θ , (K) $Zr(\alpha)$ (F) Zr_5Sn_3 .



3.2.3- Análisis de las muestras m11-800 y m12-800

- De la observación metalográfica de la muestra **m11-800** (**figuras 3.19 y 3.20**) se deduce que la fase Zr_4Sn es mayoritaria. Se verifica además la presencia de la fase $Zr(\alpha)$ en menor proporción, y de la fase Θ en menor cantidad relativa aún. Se observa también la presencia, en muy escasa proporción, de la fase correspondiente al compuesto Zr_5Sn_3 . En el diagrama de rayos-X de esta muestra se destacan los picos de difracción de los compuestos Zr_4Sn y $Zr(\alpha)$, mientras que se distinguen con menor intensidad algunos picos del compuesto Θ (**figura A3.11b** del Ap.3). El mapeo con el método TALF genera la figura que se observa en la **figura 3.23**. En ella los pocos puntos experimentales obtenidos alcanzan para visualizar el delineado del triángulo de compatibilidad entre las fases Zr_4Sn , $Zr(\alpha)$ y Θ .
- En la muestra **m12-800** se observan metalográficamente las mismas tres fases principales que en m11-800 (Zr_4Sn , $Zr(\alpha)$ y Θ) (**figuras 3.21 y 3.22**) pero con una redistribución en sus cantidades relativas. En este caso se observaron las tres fases en cantidades aproximadamente iguales. También se observa la fase Zr_5Sn_3 , pero en escasa proporción. El diagrama de rayos-X (**figura A3.12b** del Ap.3) muestra a los picos principales de los compuestos Zr_4Sn , $Zr(\alpha)$ y Θ . También indica la presencia (en mayor proporción que en la muestra m11-800) del pico principal de Zr_5Sn_3 . El mapeo con el método TALF genera la figura que se observa en la **figura 3.24**. Al igual que en la muestra m11-800 en este mapeo se puede delinear el triángulo de compatibilidad entre las fases Zr_4Sn , $Zr(\alpha)$ y Θ . Se observan además unos pocos puntos sobre la línea que une la fase Θ y la fase Zr_5Sn_3 .

En la tabla 3.5 se indican para las fases observadas: el compuesto identificado (con la estructura cristalográfica identificada con rayos-X) y el % atómico de cada elemento constituyente.

Sector 2 Muestra	Fases identificadas			Composición [% atómico]		
	Fase	Estructura cristalográfica				
		Sistema	Tipo	Zr	Sn	Fe
m11-800	Zr(α)	Hexagonal	Mg	92.8	7.0	0.2
	Zr ₄ Sn	Cúbica	Cr ₃ Si	80.1	19.8	0.1
	⊖	Hexagonal	Zr ₆ Al ₂ Co	68.5	20.9	10.6
m12-800	Zr ₄ Sn	Cúbica	Cr ₃ Si	80.0	19.8	0.2
	Zr(α)	Hexagonal	Mg	94.6	5.2	0.2
	⊖	Hexagonal	Zr ₆ Al ₂ Co	68.2	21.2	10.6

Tabla 3.5- Fases identificadas en m11-800 y m12-800. Estructura cristalográfica y composición química.

En las **figuras 3.19 a 3.22** se presentan imágenes (obtenidas con microscopio electrónico de barrido MEB) correspondientes a las muestras m11-800 y m12-800. En las **figuras 3.23 y 3.24** se observan los mapeos realizados con el método TALF.

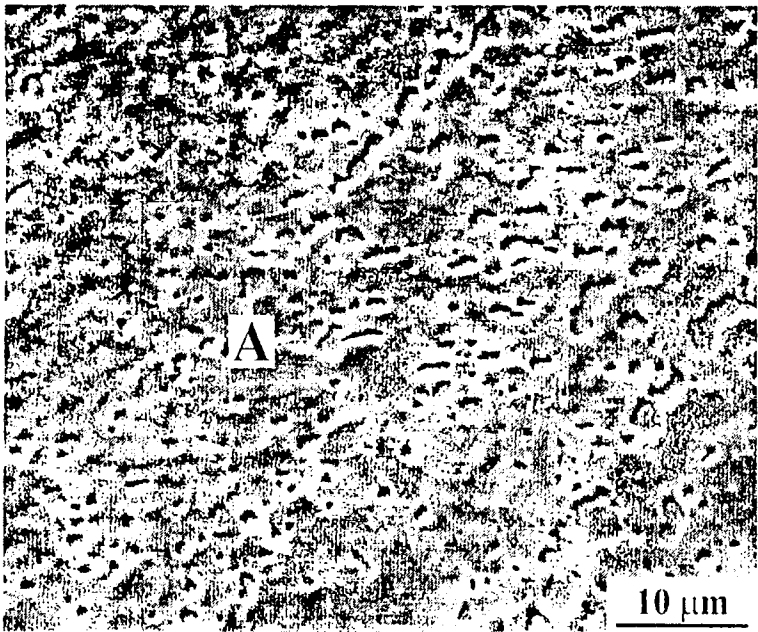


Figura 3.19

M11-800. Micrografía de MEB (1600x). Aspecto general de la microestructura: granos tipo (A) de la fase Θ dispersos en una matriz que contiene mayoritariamente la fase Zr_4Sn (fase oscura), y en menor medida a la fase $Zr(\alpha)$ (fase clara).

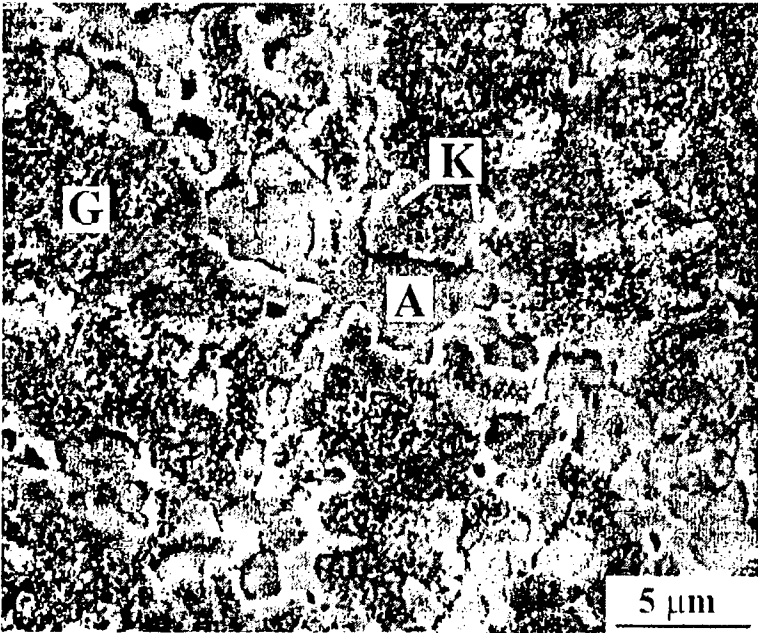


Figura 3.20

M11-800. Micrografía de MEB (3200x). En otra región de la muestra. (A) Θ , (K) $Zr(\alpha)$, (G) Zr_4Sn

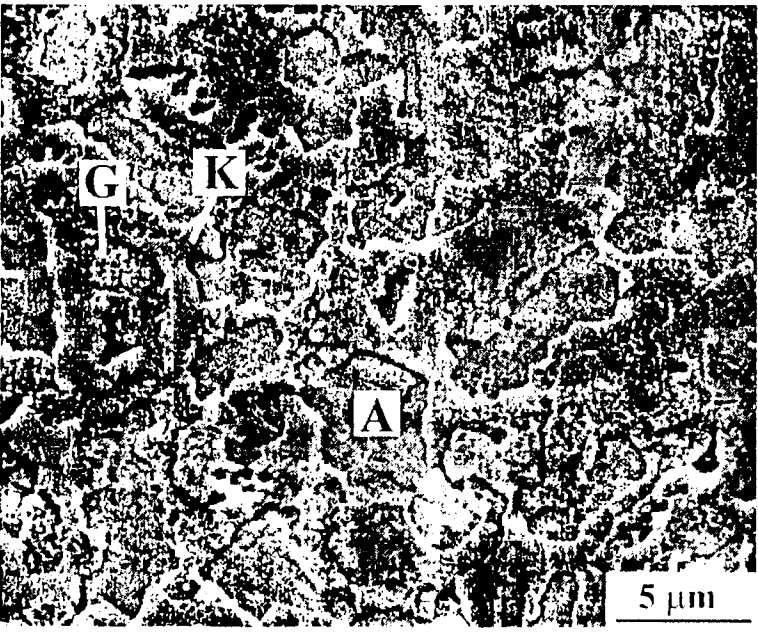


Figura 3.21

M12-800. Micrografía (3200x) de MEB. Aspecto de la microestructura (de gran parecido a la observada en m11-800). Fases identificadas: (A) Θ , (G) Zr_4Sn , (K) $Zr(\alpha)$.

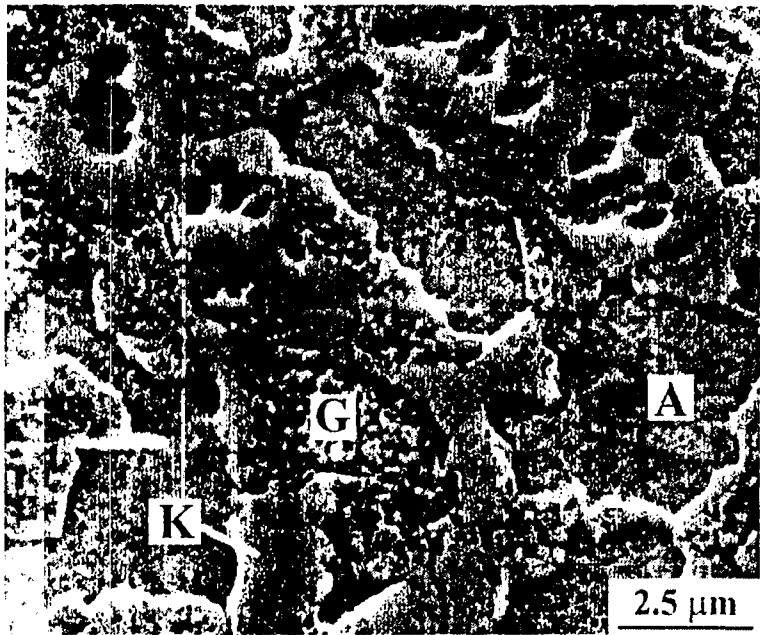


Figura 3.22

M12-800. Micrografía de MEB (6400x). Detalle dentro de la imagen de la figura anterior. (A) Θ , (G) Zr_4Sn , (K) $Zr(\alpha)$.

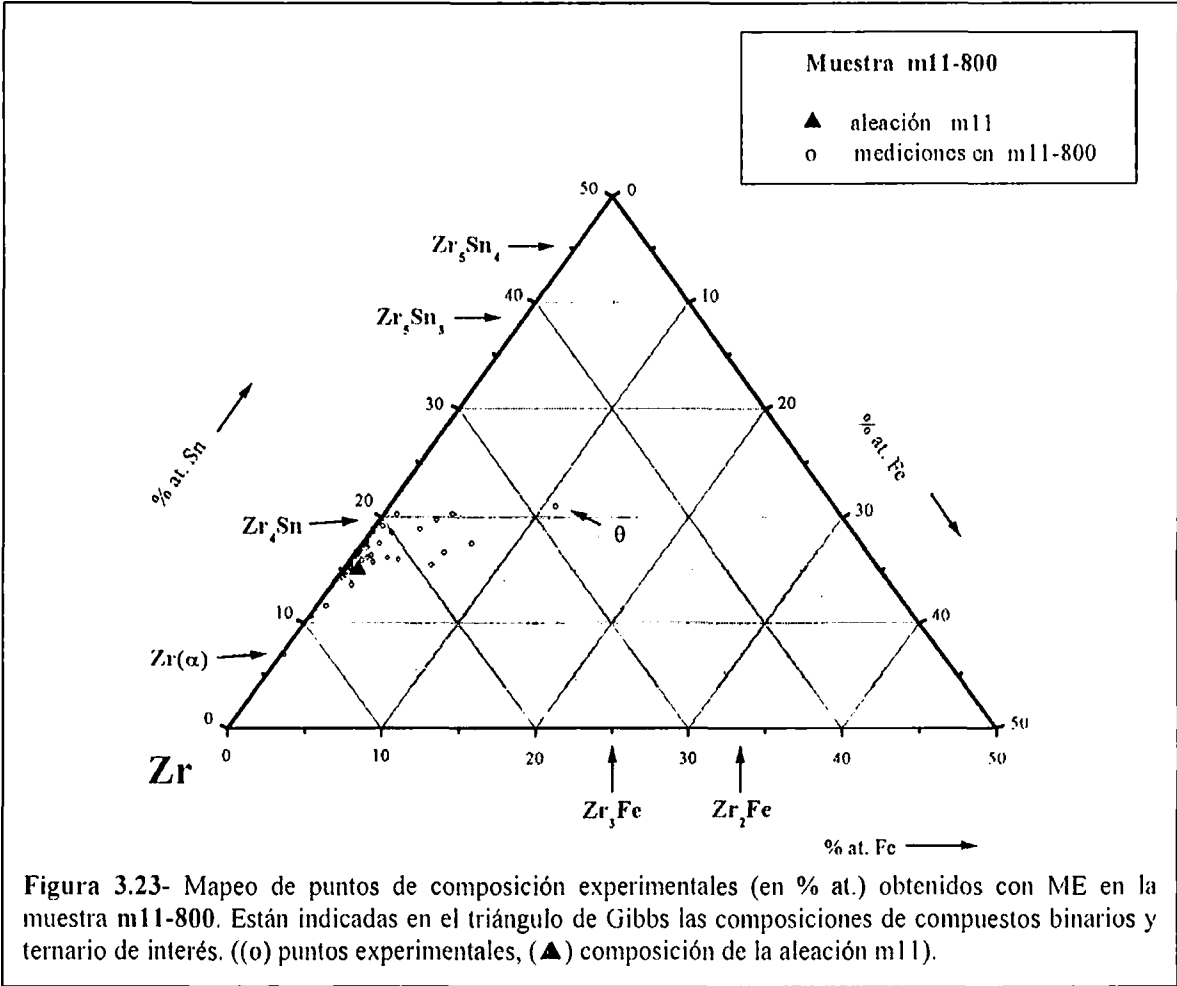
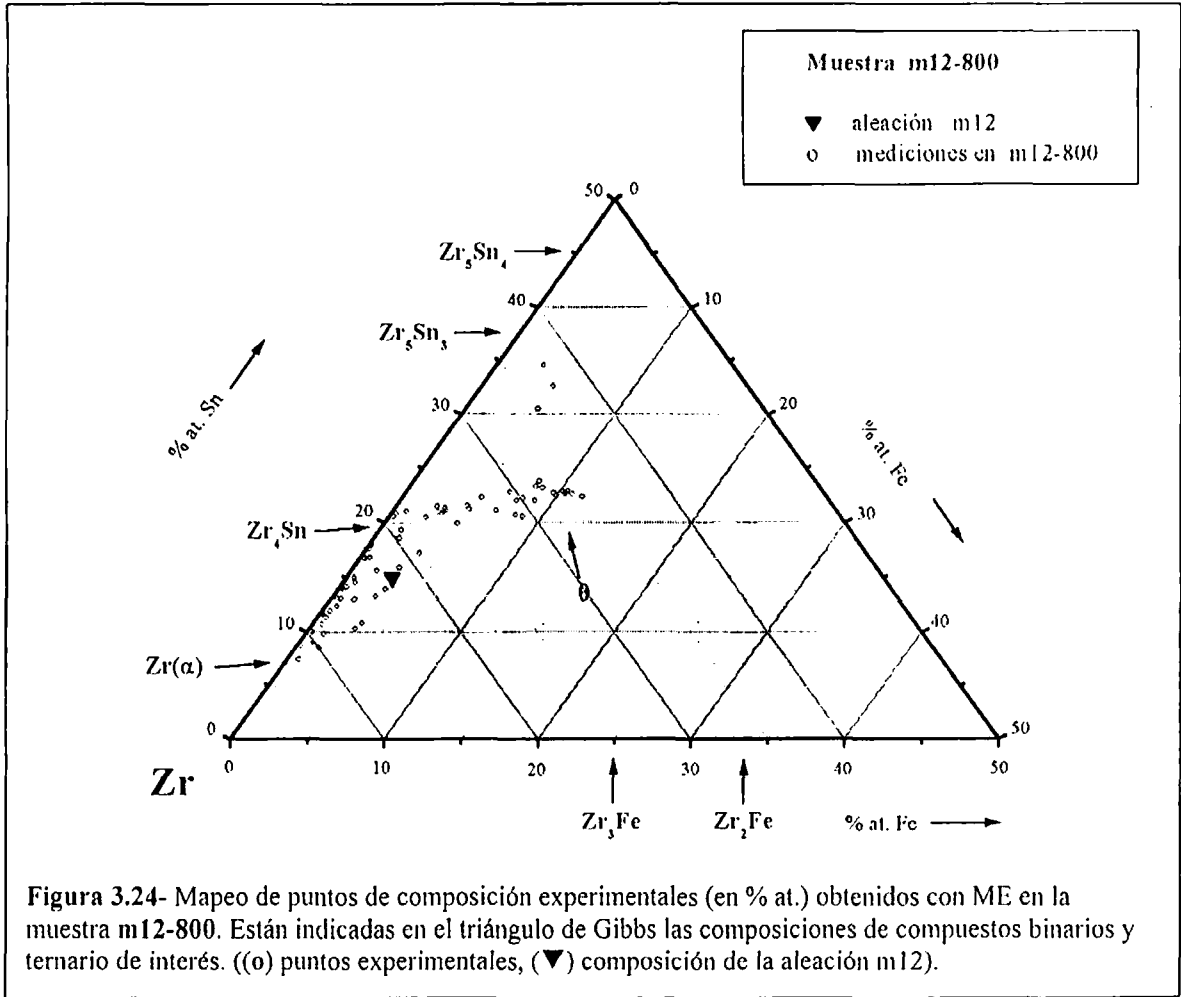


Figura 3.23- Mapeo de puntos de composición experimentales (en % at.) obtenidos con ME en la muestra m11-800. Están indicadas en el triángulo de Gibbs las composiciones de compuestos binarios y ternario de interés. ((o) puntos experimentales, (▲) composición de la aleación m11).



3.2.4 Breve discusión de resultados del Sector 2

En el análisis comparativo de los resultados obtenidos en estas cuatro muestras del Sector 2, se pone especial atención a los siguientes detalles o evidencias experimentales que a primera vista pueden parecer contradictorios:

- (a) En la muestra m08-800 se observa que están presentes cuatro fases: $Zr(\alpha)$, Θ , Zr_4Sn y Zr_5Sn_3 .
- (b) En la muestra m09-800 existe la fase Zr_5Sn_3 . No se observa prácticamente la fase Zr_4Sn . En cambio sí se observa la fase $Zr(\alpha)$, y en importante proporción. Coexisten entonces en esta muestra las fases: Zr_5Sn_3 , $Zr(\alpha)$ y Θ .
- (c) En las muestras m11-800 y m12-800 la fase Zr_4Sn se observó claramente, y coexistiendo con las fases $Zr(\alpha)$ y Θ .

La aparente contradicción surge cuando se pretende definir los límites de fases en este sector. Por un lado la muestra m08-800 no permite una visualización clara de estos límites pues muestra la coexistencia de cuatro fases. Por otro lado, observando comparativamente los resultados de la muestra m09-800 con los de las muestras m11-800 y m12-800, se arribaría a resultados diferentes en una misma región del diagrama. Mientras la m09-800 indica que los

límites de fases corresponden al triángulo de compatibilidad con vértices en la fases $Zr(\alpha)$, Θ y Zr_5Sn_3 , las muestras m11-800 y m12-800 indican que los límites de fases corresponden al triángulo de compatibilidad con vértices en la fases: $Zr(\alpha)$, Θ y Zr_4Sn .

Para resolver esta situación se tuvieron en cuenta los siguientes factores:

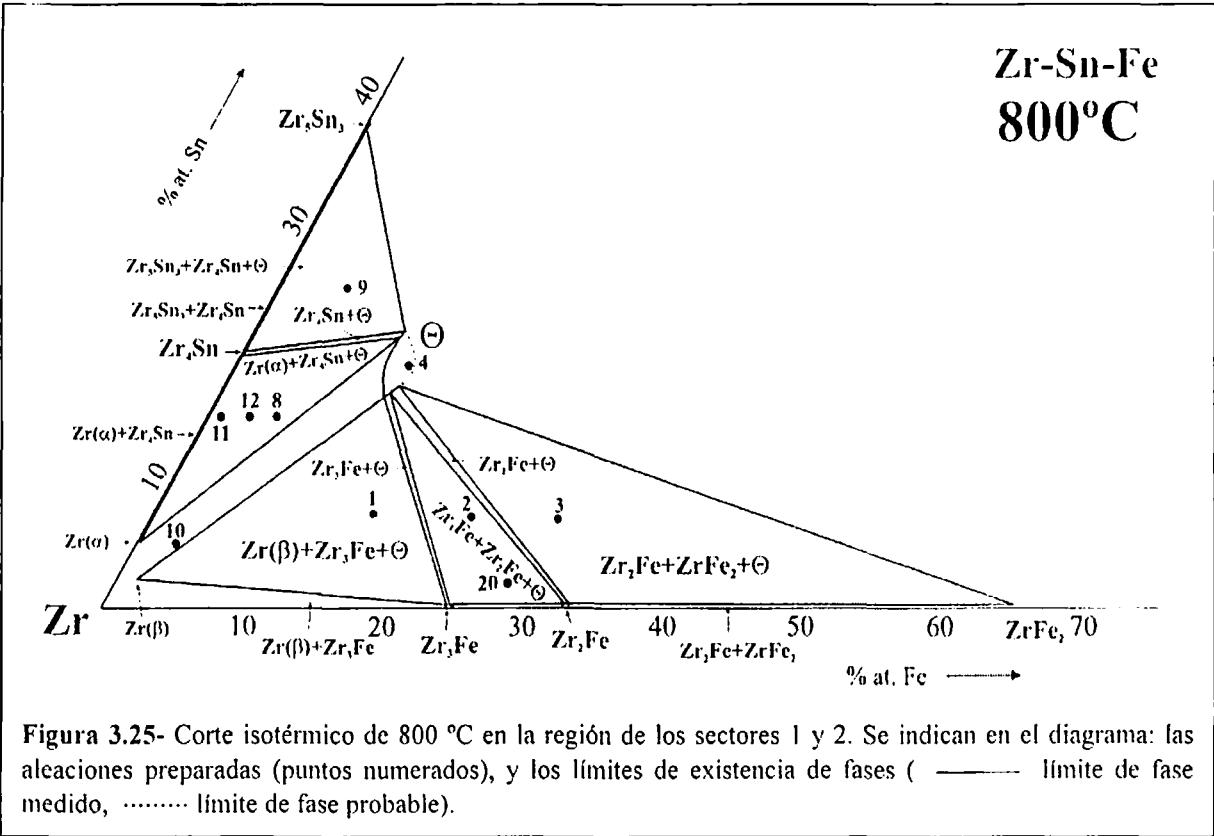
- (1) El compuesto Zr_4Sn es de tipo peritectoide. Se forma a 1327 °C según la reacción: $Zr(\beta) + Zr_5Sn_3 \rightarrow Zr_4Sn$. [2]. Debido a esto el proceso de nucleación y crecimiento de esta fase es más lento comparado con el del compuesto Zr_5Sn_3 (el cual funde en forma congruente a 1988 °C). Efectivamente, si se observan los diagramas de rayos-X de las muestras recién fundidas m08-ac (**figura A3.9a** en Ap.3) y m09-ac (**figura A3.10a** en Ap.3) se ve que es evidente la importante presencia del compuesto Zr_5Sn_3 (más importante en m09-ac que en m08-ac), frente a la prácticamente nula presencia de picos de difracción del compuesto Zr_4Sn .
- (2) Los tiempos de tratamiento térmico a 800 °C de las muestras m11 y m12 son prácticamente el triple que los de las muestras m08 y m09 (2107 contra 680 horas). En las muestras m11-800 y m12-800 ha habido por lo tanto más tiempo para completar la reacción de formación de la fase Zr_4Sn . Lo que no ocurrió en forma completa en la muestra m08-800 en la cual quedó buena parte de la fase Zr_5Sn_3 retenida desde el proceso de fundición. De hecho esta fase quedó retenida también, aunque en mucho menor proporción, en las muestras m11-800 y m12-800. Las muestras m11 y m12 recién fundidas también exhiben en sus respectivos diagramas de rayos-X una importante presencia de esta fase de alta temperatura (**figuras A3.11a y A3.12a** del Ap.3). En la muestra m09-800 la lentitud del proceso de formación del Zr_4Sn se hizo más evidente aún. En esta muestra seguramente contribuyó a este efecto el hecho que debido a la gran cantidad de fase Zr_5Sn_3 y Θ presentes desde el proceso de fundición y a la forma de su microestructura (**figura 3.16**, la fase Zr_5Sn_3 prácticamente no está en contacto con la fase $Zr(\alpha)$, sino que está rodeada por la fase Θ) el proceso de nucleación y crecimiento de la fase Zr_4Sn tardaría mucho más tiempo en completarse. El hecho de que las fases Zr_5Sn_3 y $Zr(\alpha)$ tengan escasos puntos de contacto puede deducirse también de la aplicación del método TALF para la muestra m09-800. En el triángulo mapeado de la **figura 3.18** se observa que prácticamente no hay puntos experimentales que unan las dos fases en cuestión.

Vale sumar a esta discusión algunos antecedentes que hacen referencia a la estabilidad de la fase Zr_4Sn . Algunos investigadores han informado que es estable sólo a altas temperaturas [3, 18, 19], mientras que en estudios tempranos ni siquiera fue observada [20]. Kwon y col. también observaron que la completa conversión al compuesto Zr_4Sn es difícil de obtener, y que parece ocurrir una descomposición parcial a los 820 °C [4]. También se ha

observado y discutido cómo la presencia de una pequeña cantidad de carbono (0.37% at.) inhibe la formación de este compuesto peritectoide [21, 22].

En el presente trabajo, en función de la evidencia experimental recogida y con el agregado de lo expuesto en los factores (1) y (2), se interpreta que la fase Zr_4Sn es estable y que su comportamiento es sólo un problema vinculado a la lentitud del proceso de nucleación y crecimiento de la misma.

Con el análisis conjunto de lo expuesto se propone en la **figura 3.25** el diagrama de fases ternario para esta parte del sector analizado. En el mismo las muestras m08-800, m11-800 y m12-800 se encuentran en un mismo triángulo de compatibilidad entre las fases Zr_4Sn , $Zr(\alpha)$ y Θ . Y la muestra m09-800 se encuentra en triángulo cuyos vértices son las fases Zr_4Sn , Zr_5Sn_3 y Θ .



3.2.5- Análisis de la muestra m21-800

En esta muestra se realizó una medición de resistencia eléctrica en función de la temperatura. Detalles del ensayo se exponen en el **Apéndice 2**.

Se buscó determinar las temperaturas de las transformaciones de fase: (1) $Zr(\alpha) \rightarrow Zr(\alpha) + Zr(\beta)$, y (2) $Zr(\alpha) + Zr(\beta) \rightarrow Zr(\beta)$, para así encontrar las cantidades relativas de fase $Zr(\alpha)$ y fase $Zr(\beta)$ a las temperaturas de interés.

Puesto que la geometría de la muestra prácticamente no se altera durante el proceso de medición, se puede considerar que al medir la resistencia eléctrica, lo que se está midiendo es

la resistividad eléctrica de la muestra, afectada por un factor geométrico constante. En la **figura 3.26** se indica la curva normalizada de resistividad eléctrica vs. temperatura obtenida. Se seleccionó el máximo valor de resistencia eléctrica obtenido de la medición (ρ_0) y se usó para normalizar la curva total.

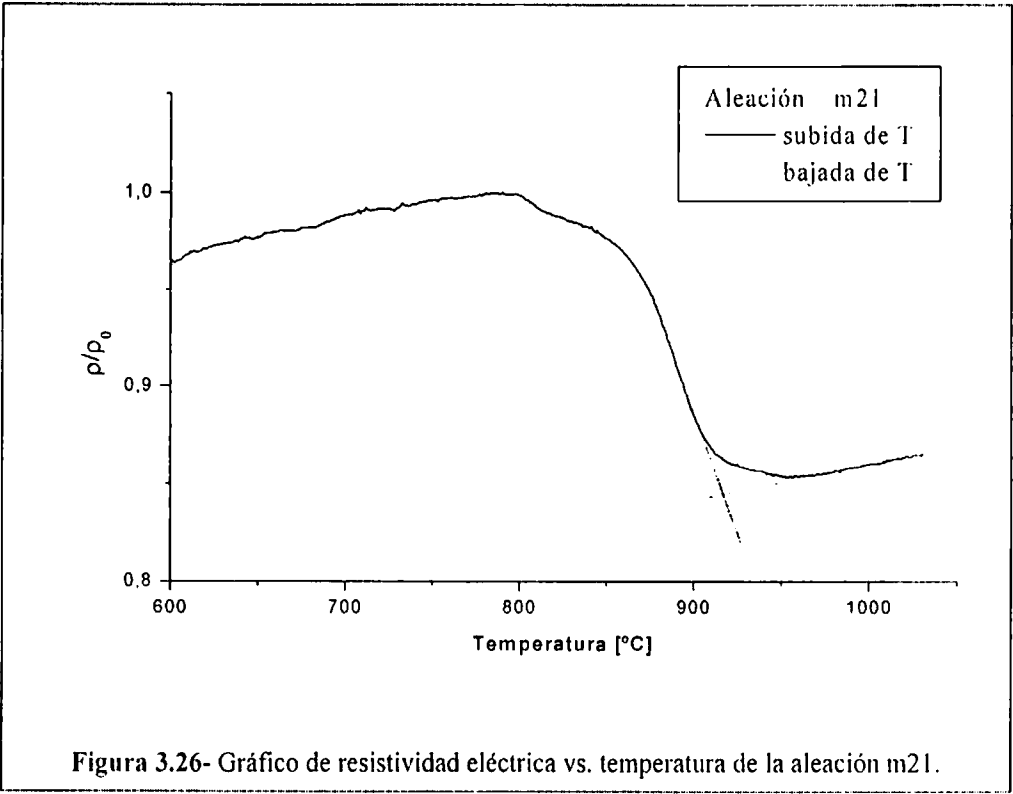
Las temperaturas de transformaciones de fases medidas fueron las siguientes:

- (1) $Zr(\alpha) \rightarrow Zr(\alpha) + Zr(\beta)$ ocurre a $790 \pm 5^\circ C$, y
- (2) $Zr(\alpha) + Zr(\beta) \rightarrow Zr(\beta)$ ocurre a $916 \pm 5^\circ C$.

De los resultados obtenidos con esta técnica se concluye que la aleación analizada se encuentra, tanto a $800^\circ C$ como a $900^\circ C$, dentro del campo de dos fases $Zr(\alpha) + Zr(\beta)$.

También se pueden determinar en forma aproximada las cantidades relativas de cada fase a las dos temperaturas de interés. Así resulta que a $800^\circ C$ la relación de cantidad $Z(\alpha) / Zr(\beta)$ medida es ≈ 0.9 , mientras que a $900^\circ C$ la misma relación es ≈ 0.3 .

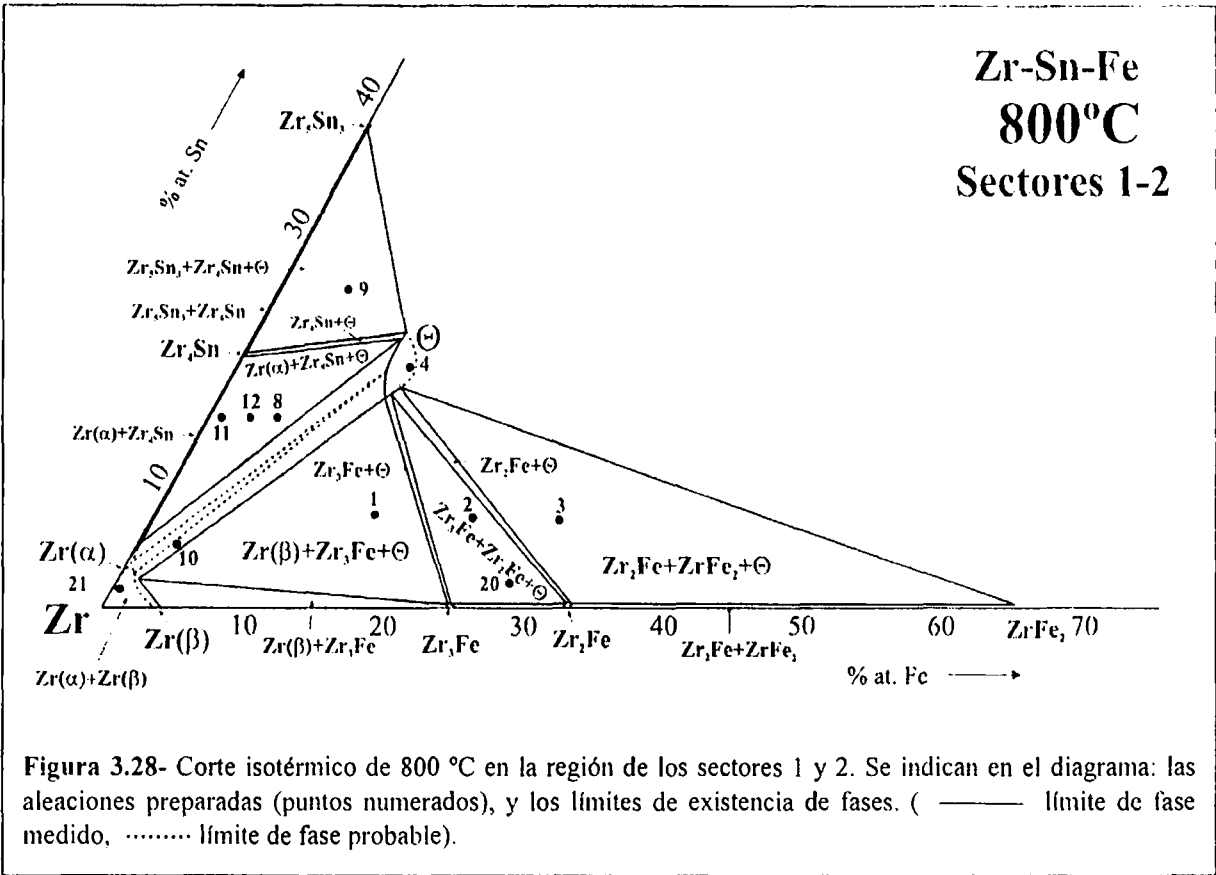
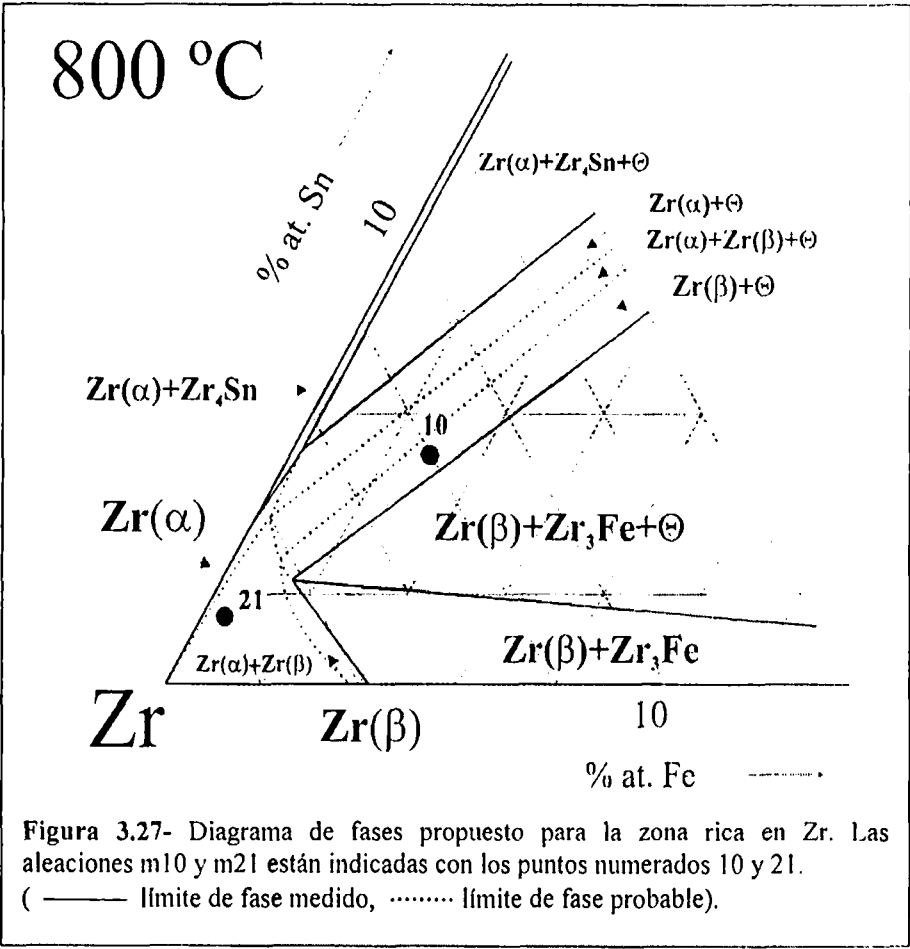
En la **figura 3.26** se muestra la curva resultante del ensayo de la cual se extrajo la información arriba expuesta.



3.2.6- Zona rica en circonio

En función del conjunto total de resultados obtenidos hasta ahora, especialmente de las muestras m01-800, m10-800, m8-800, m11-800, m12-800 y m21-800, sumados a la información de los diagramas binarios Zr-Sn y Zr-Fe, junto a los datos obtenidos de los trabajos de Tanner y col. [7] y de Korotkova [10], se propone el diagrama de fases en la zona

rica en zirconio (figura 3.27). Sumada esta última propuesta, se traza el diagrama de fases correspondiente a los sectores 1 y 2 completados (figura 3.28).



3.3- SECTOR 3 – Tratamientos térmicos a 800 °C

3.3.1- Aleaciones del sector: m13, m14, m19

Estas aleaciones fueron diseñadas para investigar el sector del diagrama ternario comprendido entre la fase Θ , el compuesto Zr_5Sn_3 , y el compuesto $ZrFe_2$. Los contenidos de Zr, Sn y Fe de las mismas, y la duración de los TT de 800°C se reiteran en la tabla 3.6.

Sector 3 muestra	Composición [% atómico]			Composición [% peso]			Tratamiento térmico	
	Zr	Sn	Fe	Zr	Sn	Fe	T [°C]	t [hs.]
m13-800	62.5	30.0	7.5	58.9	36.8	4.5	800	2107
m14-800	60.0	20.0	20.0	61.1	26.5	12.5	800	2000
m19-800	62.5	25.0	12.5	60.9	31.7	7.5	800	2000

Tabla 3.6- Composición de las muestras del Sector 3. Tratamiento térmico de 800 °C.

3.3.2- Análisis de las muestras m13-800, m14-800, m19-800:

La inspección metalográfica, combinada con las otras técnicas de análisis, permite realizar las siguientes apreciaciones:

- En la muestra **m13-800** se observaron e identificaron tres fases (**figuras 3.29 y 3.30**). Corresponden a los compuestos Zr_5Sn_3 , Θ , y $ZrFe_2$. Los resultados de rayos-X indican que los picos principales del difractograma (**figura A3.13b del Ap.3**) corresponden a los del compuesto Zr_5Sn_3 , seguidos en importancia por los picos del compuesto Θ . Apenas distinguibles se observan algunos picos del compuesto $ZrFe_2$. Se obtuvieron pocos puntos experimentales con ME debido a la rápida degradación de la muestra. Sin embargo el mapeo con el método TALF genera la figura de claro contorno triangular que se observa en la **figura 3.31** Los tres vértices del triángulo son las tres fases mencionadas.
- En la muestra **m14-800** se observaron también tres fases. Son las mismas fases observadas en la muestra m13-800. El patrón de difracción de rayos-X es obviamente similar al de la muestra m13-800, pero han crecido levemente en importancia relativa los picos de Θ y $ZrFe_2$ (**figura A3.14b del Ap.3**). El mapeo con el método TALF genera la figura de contorno triangular que se observa en la **figura 3.32**. Se observan en la misma figura algunos puntos correspondientes al compuesto Zr_3Fe . Este compuesto fue también observado en la muestra m14 recién fundida (**figura A3.14a del Ap.3**), lo cual indicaría que es una fase retenida desde la fundición.
- En la muestra **m19-800** se observaron e identificaron las mismas tres fases que en las dos muestras anteriores. El patrón de difracción de rayos-X es muy parecido al de la muestra m14-800 (**figura A3.15b del Ap.3**). El mapeo con el método TALF genera la figura de contorno triangular que se observa en la **figura 3.33**.

Un análisis comparativo de la microestructura de las tres muestras mostró:

- (a) Una presencia importante de la fase Zr_5Sn_3 en m13-800, que disminuye con las muestras m19-800 y m14-800.
- (b) Que la presencia de la fase $ZrFe_2$ crece a medida que se observa esta disminución de Zr_5Sn_3 .
- (c) Que la mayor presencia relativa de la fase Θ se observa en la muestra m19-800.

En las figuras 3.29 y 3.30 se muestra el aspecto típico de la microestructura de la muestra m13-800. El aspecto metalográfico observado en m14-800 y m19-800 es similar a los de m13-800, con la redistribución de cantidades de fase arriba señaladas. No se obtuvieron micrografías de buena calidad de estas dos últimas muestras.

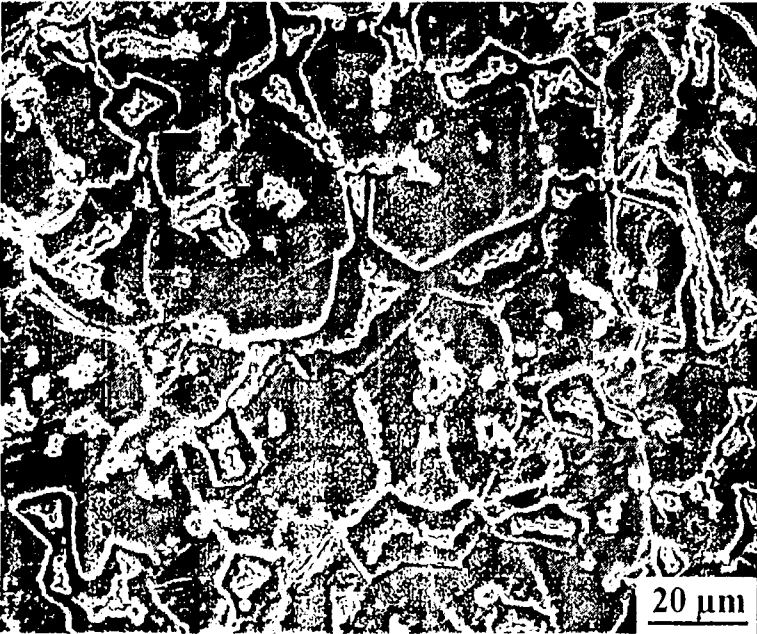


Figura 3.29

M13-800. Micrografía de MEB (640x). Granos grandes, y equiaxiales de Zr_5Sn_3 rodeados de fase Θ . Dentro de Θ , regiones pequeñas de $ZrFe_2$.

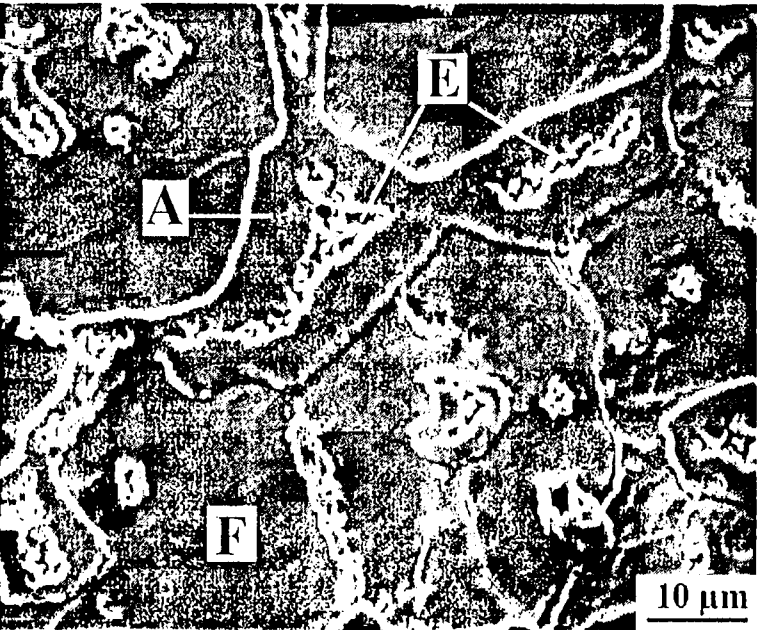


Figura 3.30

M13-800. Micrografía de MEB (1280x). Detalle de micrografía anterior. (A) fase Θ , (E) $ZrFe_2$, (F) Zr_5Sn_3 .

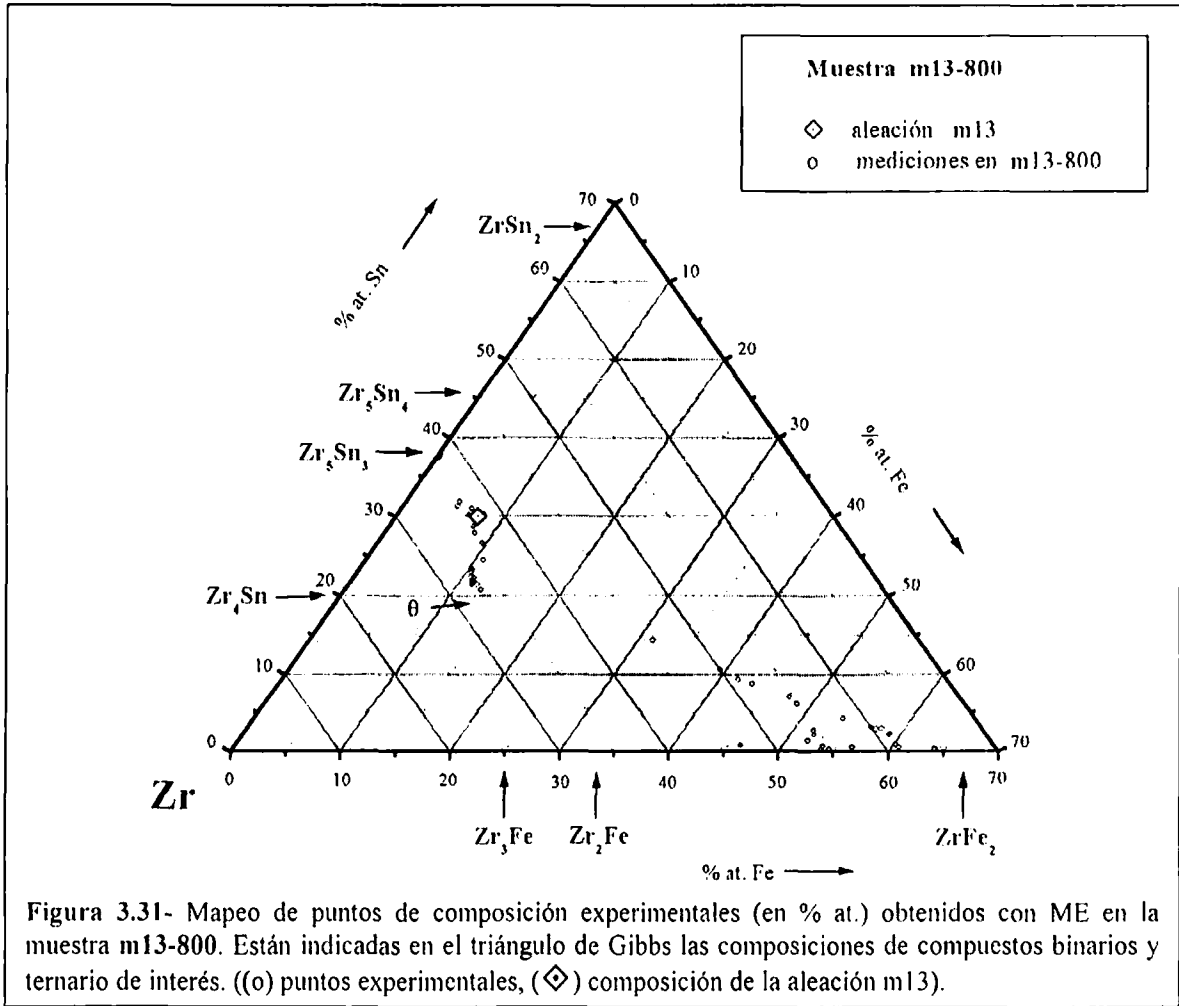


Figura 3.31- Mapeo de puntos de composición experimentales (en % at.) obtenidos con ME en la muestra m13-800. Están indicadas en el triángulo de Gibbs las composiciones de compuestos binarios y ternario de interés. ((o) puntos experimentales, (◇) composición de la aleación m13).

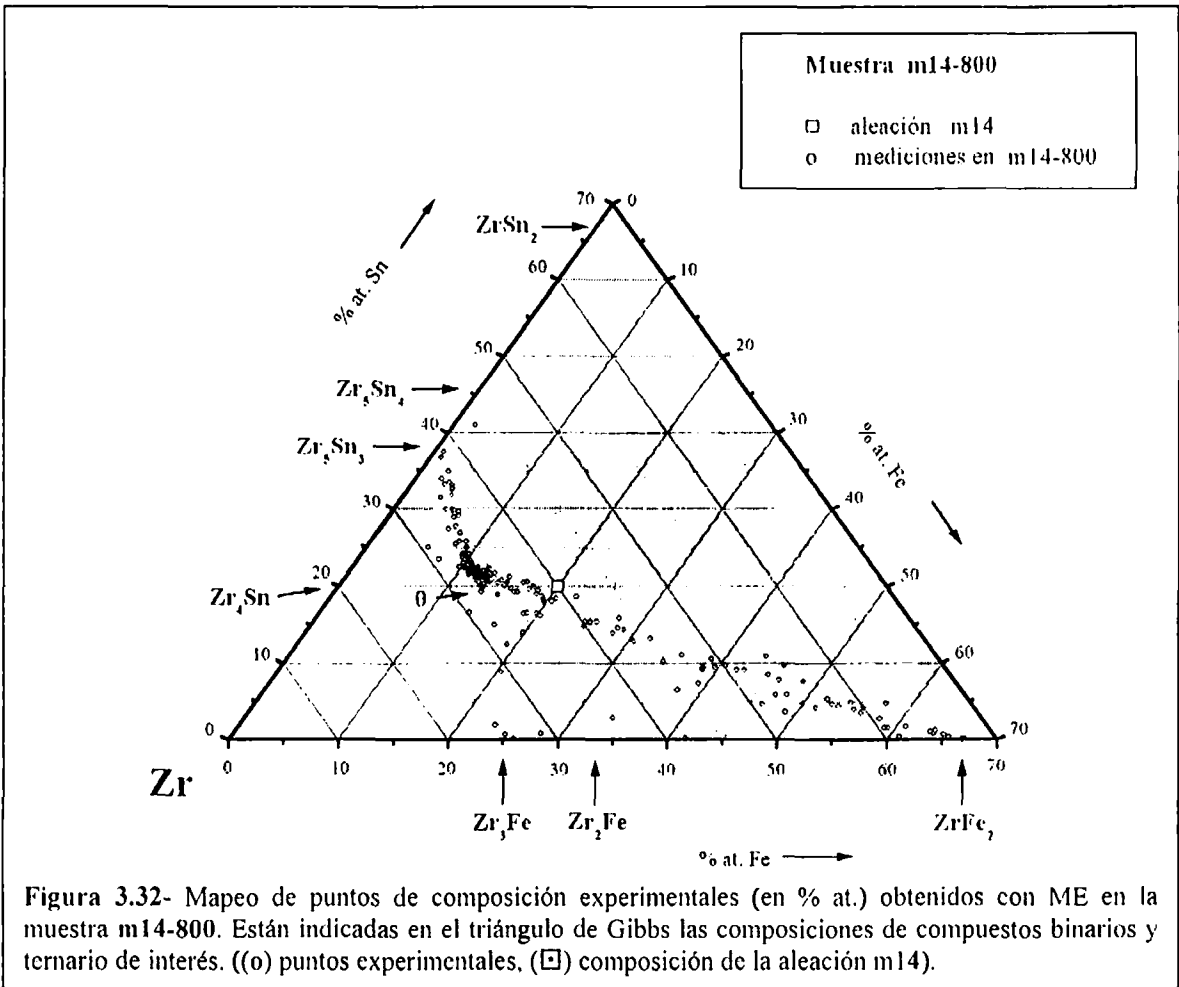
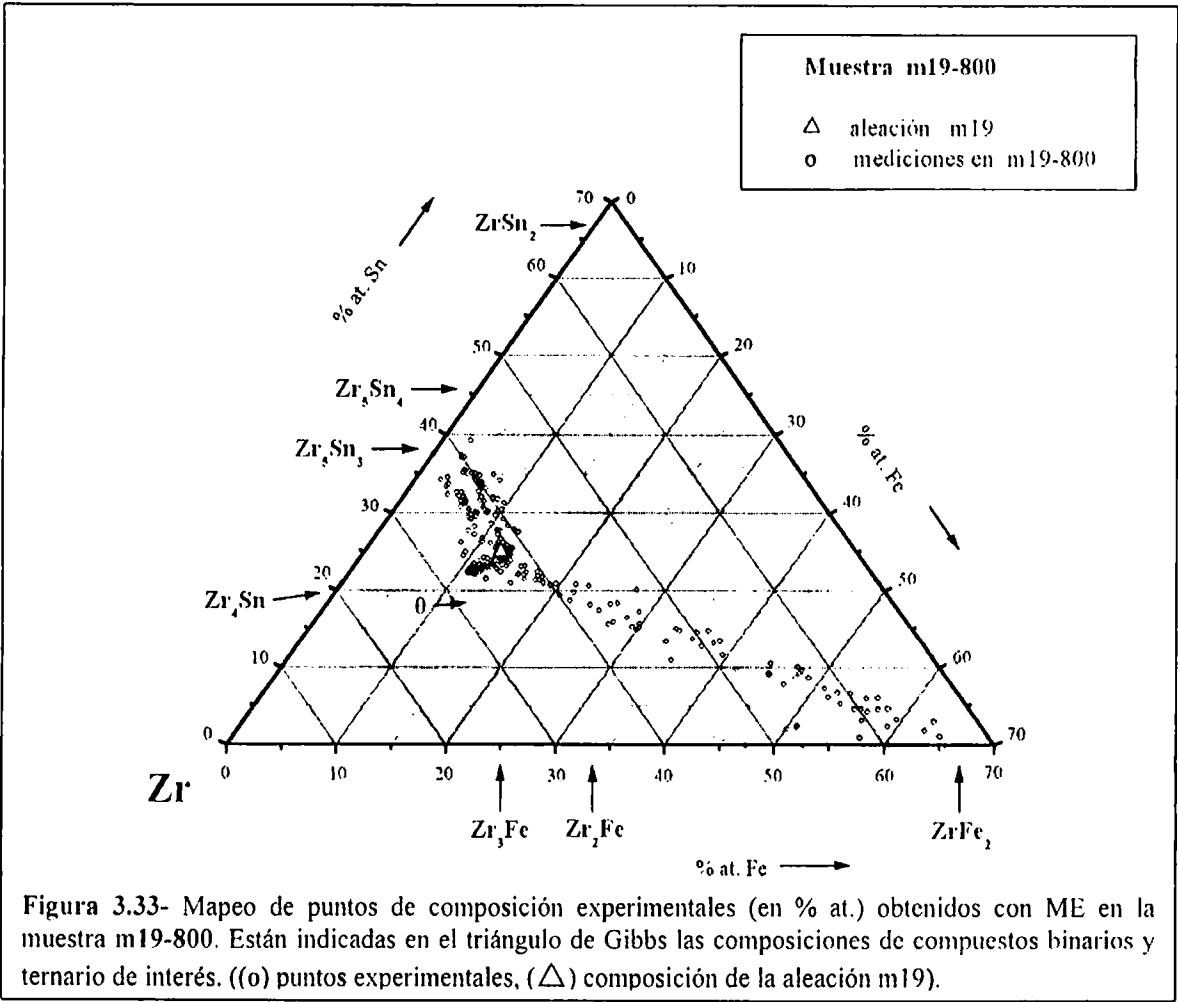


Figura 3.32- Mapeo de puntos de composición experimentales (en % at.) obtenidos con ME en la muestra m14-800. Están indicadas en el triángulo de Gibbs las composiciones de compuestos binarios y ternario de interés. ((o) puntos experimentales, (□) composición de la aleación m14).



De los resultados obtenidos se deduce que las tres muestras están en el mismo triángulo de compatibilidad con las tres fases en equilibrio: Zr_5Sn_3 , Θ y ZrFe_2 .

En la tabla 3.7 se indican para las muestras observadas y analizadas: el compuesto identificado (con la estructura cristalográfica identificada con rayos-X), y el % atómico de cada elemento constituyente (obtenido con ME).

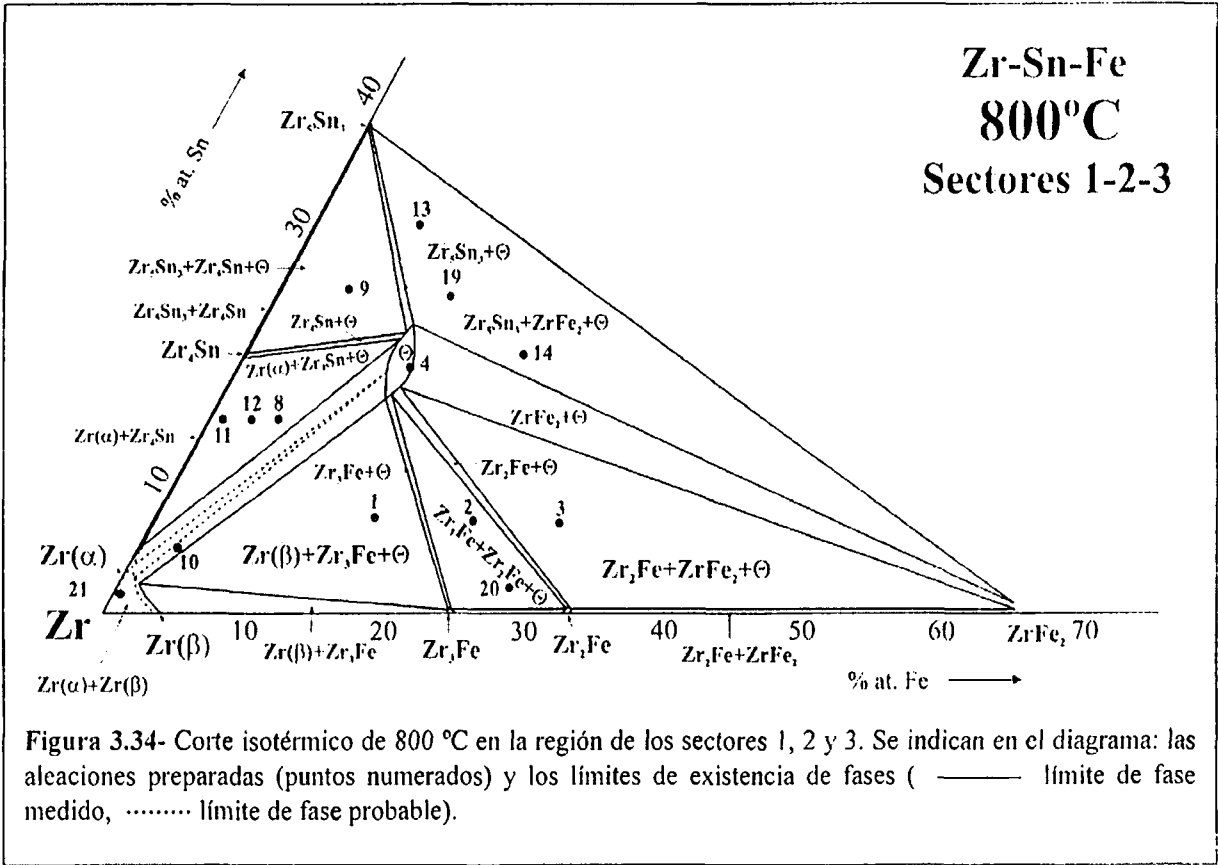
Sector 3 Muestra	Fases identificadas			Composición [% atómico]		
	Fase	Estructura cristalográfica				
		Sistema	Tipo	Zr	Sn	Fe
m13-800	Zr ₅ Sn ₃	Hexagonal	Mn ₅ Si ₃	62.3	37.5	0.2
	ZrFe ₂	Cúbica	MgCu ₂	35.6	0.4	64.0
	⊖	Hexagonal	Zr ₆ Al ₂ Co	67.1	21.8	11.1
m14-800	Zr ₅ Sn ₃	Hexagonal	Mn ₅ Si ₃	62.2	36.8	0.9
	ZrFe ₂	Cúbica	MgCu ₂	34.3	0.4	65.3
	⊖	Hexagonal	Zr ₆ Al ₂ Co	66.7	22.2	11.1
m19-800	Zr ₅ Sn ₃	Hexagonal	Mn ₅ Si ₃	62.4	37.7	0.1
	ZrFe ₂	Cúbica	MgCu ₂	34.2	0.4	65.2
	⊖	Hexagonal	Zr ₆ Al ₂ Co	66.7	22.3	11.0

Tabla 3.7- Fases identificadas en muestras del Sector 3 a 800 °C. Estructura cristalográfica y composición química.

3.3.3- Diagrama de fases parcial para el corte isotérmico de 800 °C

En la **figura 3.34** se vuelcan los resultados obtenidos para este sector en forma de diagrama ternario. Se trazan en este diagrama los resultados acumulados en los tres sectores hasta ahora analizados.

Al ser los compuestos Zr_5Sn_3 y $ZrFe_2$ dos compuestos de fusión congruente el plano que une las composiciones de ambos es un pseudobinario.



3.4- SECTOR 4 – Tratamientos térmicos a 800 °C

3.4.1- Aleaciones del sector: m05, m06, m07, m15, m16, m17, m18

Este conjunto de siete aleaciones se diseñó y fabricó para investigar el diagrama de fases en la región de composición relativamente cercana a la “liga madre” utilizada en la fabricación de las aleaciones Zircaloy (mencionadas en la Introducción, página 4) . Las siete aleaciones son ricas en contenido de Sn y se encuentran cubriendo un amplio sector del diagrama ternario. Sus composiciones parten desde el binario Zr-Sn (desde el compuesto Zr_5Sn_3 hasta el Sn puro) hacia el centro del diagrama ternario.

Cabe reiterar que esta región del diagrama de fases no registra en la bibliografía antecedente de estudios.

En primer término se fabricaron las aleaciones m05, m06 y m07, y en función de resultados obtenidos en ellas (luego de ser tratadas térmicamente) se fabricaron y analizaron las restantes.

Los contenidos de Zr, Sn y Fe de las muestras, y la duración del tratamiento térmico de 800 °C se indican en la tabla 3.8.

Sector 4 muestra	Composición [% atómico]			Composición [% peso]			Tratamiento térmico	
	Zr	Sn	Fe	Zr	Sn	Fe	T [°C]	t [hs.]
m5-800	50.0	40.0	10.0	46.2	48.1	5.7	800	680
m6-800	40.0	50.0	10.0	36.0	58.5	5.5	800	680
m7-800	20.0	70.0	10.0	17.1	77.7	5.2	800	680
m15-800	40.0	20.0	40.0	44.2	28.7	27.1	800	2000
m16-800	27.9	36.6	35.5	28.7	49.0	22.3	800	2000
m17-800	40.0	43.0	17.0	37.6	52.6	9.8	800	2000
m18-800	35.0	50.0	15.0	32.0	59.6	8.4	800	2000

Tabla 3.8- Composición de las muestras del Sector 4. Tratamiento térmico de 800 °C.

3.4.2- Análisis de las muestras m05-800, m06-800 y m07-800

La inspección metalográfica, combinada con las otras técnicas de análisis, permite realizar las siguientes apreciaciones:

- En la muestra **m05-800** se distinguen tres fases: una matriz de compuesto Zr_5Sn_4 , y dos fases ternarias no informadas previamente en la literatura, que en el presente trabajo se denominarán fase N y fase X. En esta muestra, la observación metalográfica presenta a los granos de fase N rodeados de la fase X (**figuras 3.35 y 3.36**). El diagrama de rayos-X confirma la presencia mayoritaria del compuesto Zr_5Sn_4 , y la presencia de picos no identificados que corresponderían a los compuestos N y X. En la **figura A3-16b** del Ap.3

están indicados los picos de la fase cristalina correspondiente al compuesto Zr_5Sn_4 , y además están indicados los picos adjudicados a las fases N y X. Conviene aclarar que se está dando un pequeño salto hacia adelante en lo que respecta a la presentación de los resultados, puesto que en realidad los picos de estas dos fases fueron discriminados y adjudicados a las fases correspondientes merced a la caracterización de otras dos aleaciones: m16 y m17, de las cuales se hablará más adelante.

- En la muestra **m06-800** se han identificado metalográficamente también tres fases. Corresponden a los compuestos Zr_5Sn_4 , $ZrSn_2$ y a la fase ternaria X (**figura 3.37**). En el difractograma correspondiente a esta muestra se han identificado los picos correspondientes a estas tres fases, además de algunos pocos picos correspondientes al Sn (**figura A3.17b** del Ap.3).
- En la muestra **m07-800** se identificaron tres fases correspondientes a los compuestos $ZrSn_2$, fase N y Sn (**figuras 3.38 y 3.39**). El difractograma de esta muestra es coincidente con este resultado (**figura A3.18b** del Ap.3).

Los mapeos procesados con el método TALF, obtenidos para estas tres muestras, se volcaron juntos en un mismo triángulo de Gibbs (**figura 3.40**). En este gráfico están señaladas con una flecha la ubicación aproximada de las composiciones de las fases ternarias N y X.

En la tabla 3.9 se indican para cada muestra analizada: los compuestos identificados, con la estructura cristalográfica identificada con rayos-X, y con su composición química expresada en porcentaje atómico de cada elemento constituyente.

Sector 4 Muestra	Fases identificadas			Composición [% atómico]		
	Fase	Estructura cristalográfica				
		Sistema	Tipo	Zr	Sn	Fe
M05-800	Zr ₅ Sn ₄	Hexagonal	Ti ₅ Ga ₄	53.8	38.1	8.1
	fase X	-	-	43.6	39.1	17.3
	fase N	-	-	27.4	36.6	36.0
M06-800	Zr ₅ Sn ₄	Hexagonal	Ti ₅ Ga ₄	55.4	44.0	0.6
	fase X	-	-	39.4	44.1	16.5
	ZrSn ₂	Ortorrónica	TiSi ₂	34.2	65.5	0.3
M07-800	ZrSn ₂	Ortorrónica	TiSi ₂	33.5	66.1	0.4
	Sn	Tetragonal	Sn(β)	0.3	99.5	0.2
	Fase N	-	-	27.3	37.4	35.3

Tabla 3.9- Fases identificadas en m05-800, m06-800 y m07-800. Estructura cristalográfica y composición química.

Cabe en este punto informar que tanto la muestra m05-800 como la muestra m06-800 evidenciaron un rápido proceso de degradación luego de ser retiradas de su encapsulado en argón para los tratamientos térmicos. Respecto a esta cuestión McPherson y col. [23] informan que encontraron “*inusuales dificultades experimentales*” con muestras de

composición química cercana a la del compuesto Zr_5Sn_3 . Las dificultades que mencionan están justamente relacionadas con una excesiva inestabilidad frente al aire o la humedad.

La muestra m06-800 se pulverizó totalmente en cuestión de horas a pesar de ser guardada en recipiente sellado, evacuado de aire. La micrografía de la **figura 3.37** es la única imagen de calidad aceptable que se pudo obtener de esta muestra. En ella se observa cómo las fases $ZrSn_2$ y X forman una matriz en la cual hay insertos granos pequeños de la fase Zr_5Sn_4 . En la matriz es muy difícil de distinguir entre las fases $ZrSn_2$ y X, debido a que la superficie de la muestra está solo pulida en forma mecánica, sin ataque químico (debido al carácter inestable de la muestra). El diagrama de rayos-X fue realizado inmediatamente de retirada la muestra de su sellado.

La muestra m05-800 (guardada en las mismas condiciones que la m06-800) duró unos pocos días antes de desgranarse y pulverizarse.

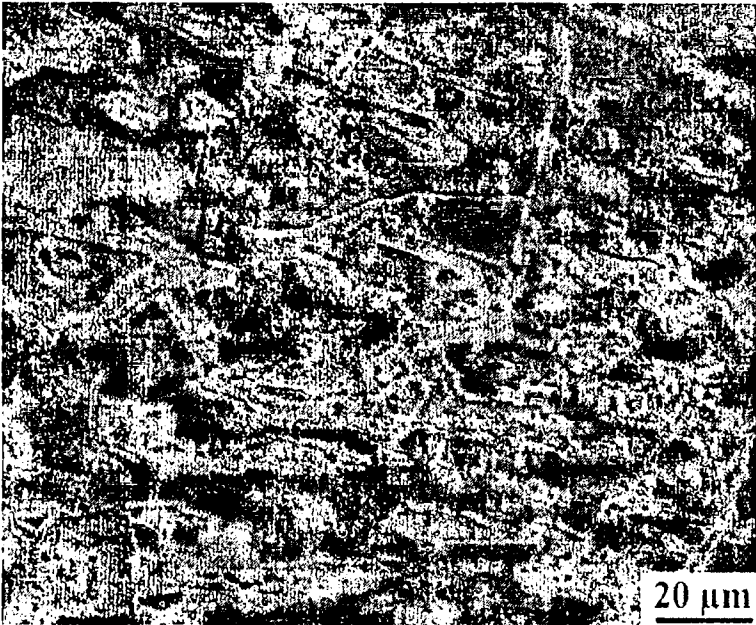


Figura 3.35
m05-800. Micrografía (800x) tomada con MEB. Aspecto general de la microestructura.

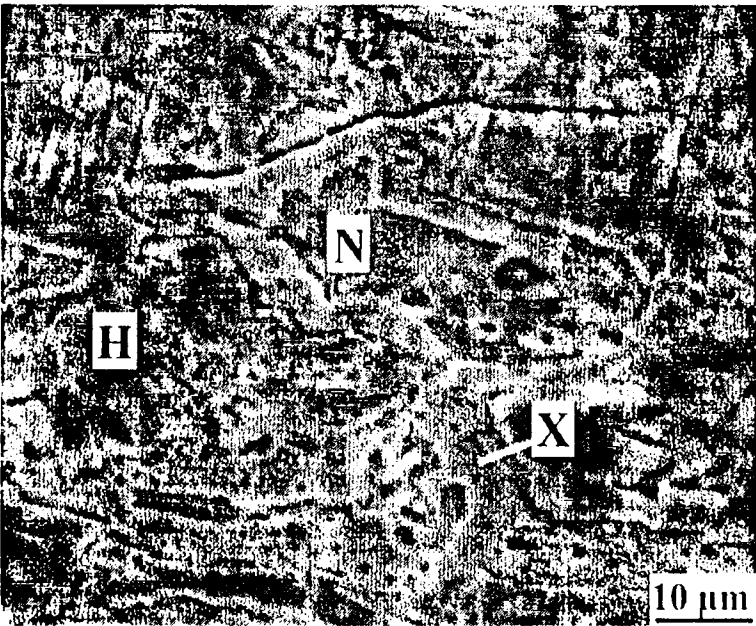


Figura 3.36
m05-800. Micrografía (1600x) tomada con MEB. Detalle de la imagen anterior: (H) Zr_5Sn_1 , (N) fase N, (X) fase X.

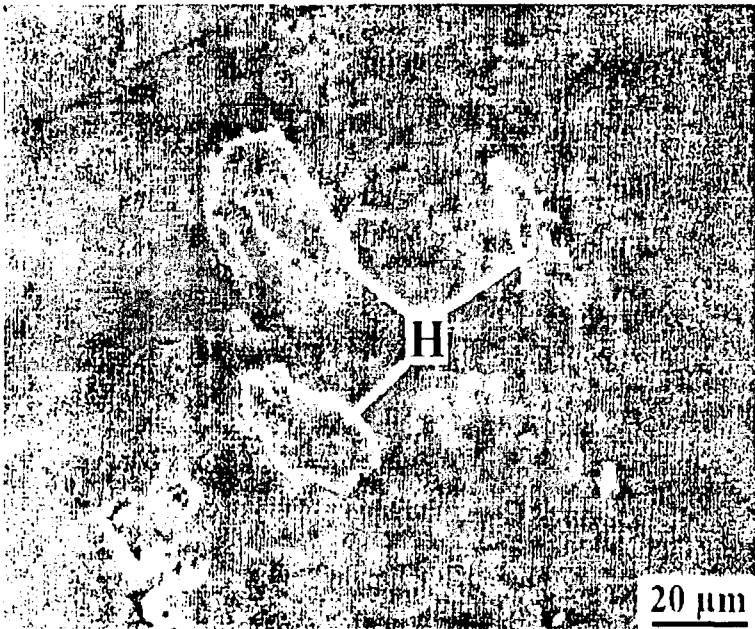


Figura 3.37

m06-800. Micrografia (1600x) tomada con MEB. Matriz conformada por las fases X y $ZrSn_2$, con granos pequeños insertos de fase Zr_5Sn_4 .

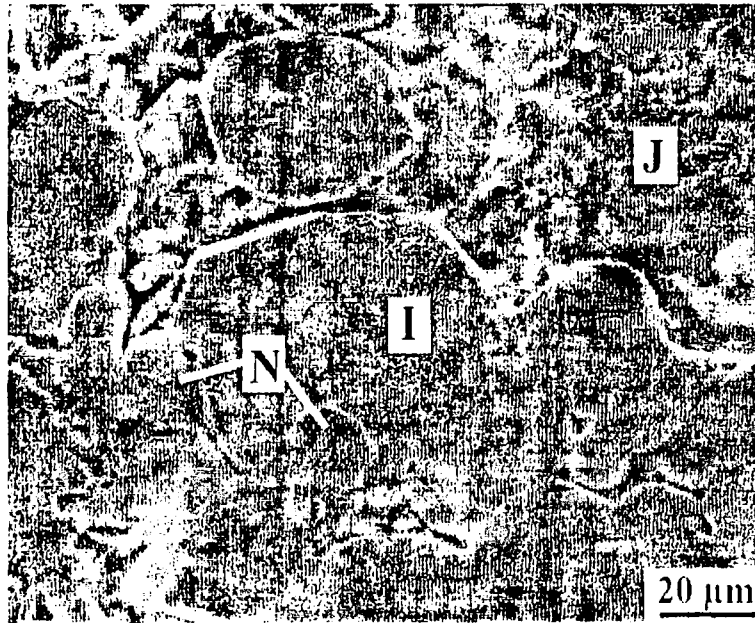


Figura 3.38

m07-800. Micrografia (800x) tomada con MEB. Aspecto general de la microestructura. Fases identificadas: (I) $ZrSn_2$, (N) fase N, (J) Sn.

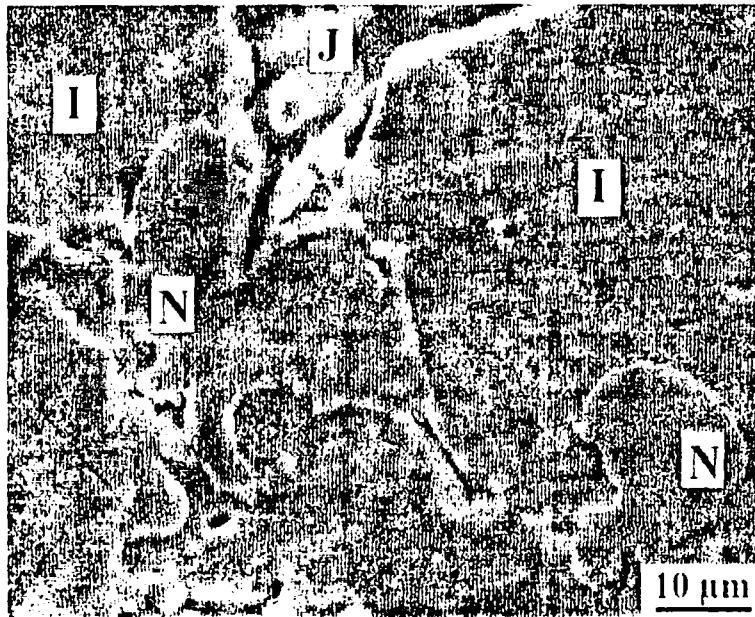
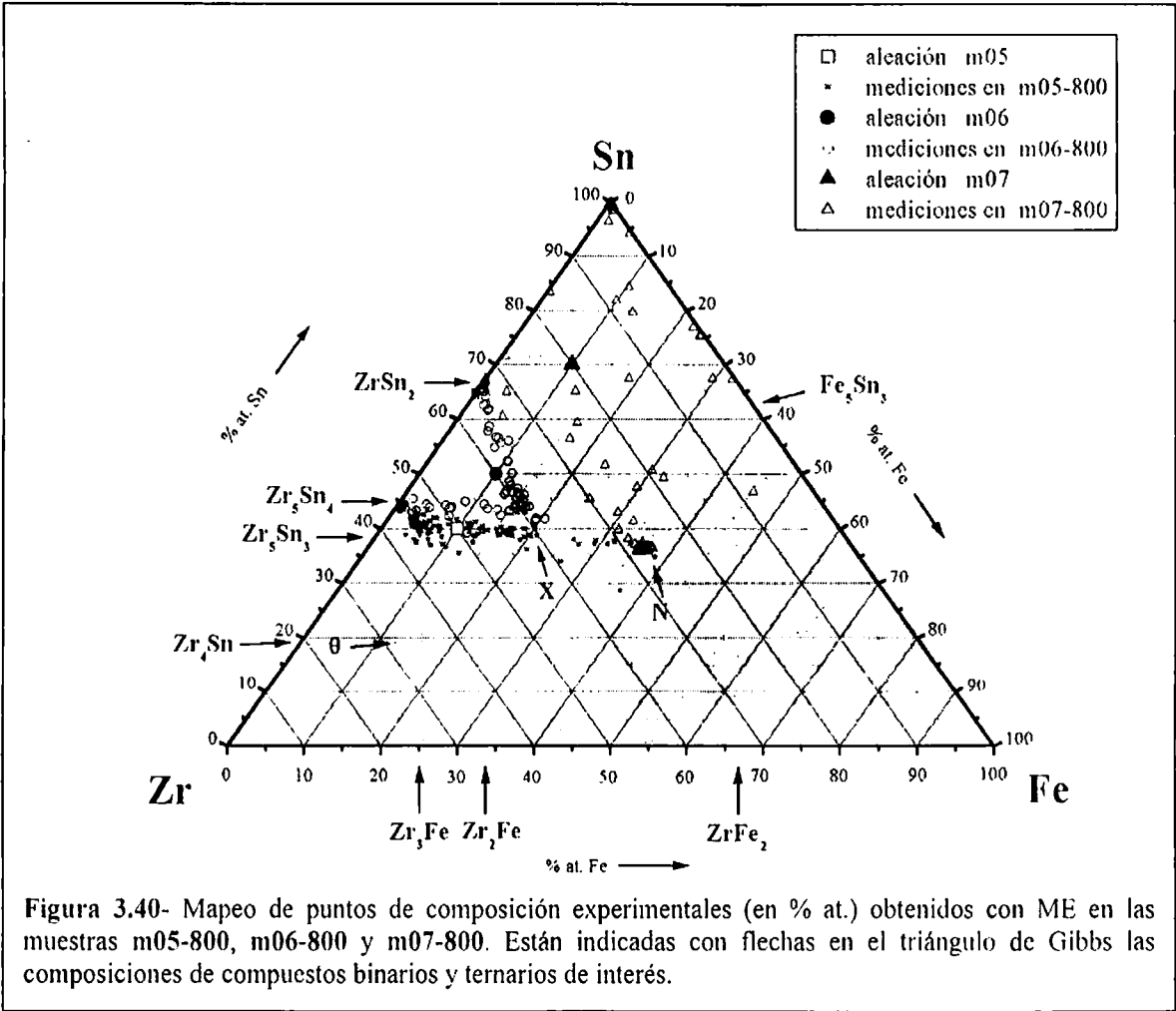


Figura 3.39

m07-800. Micrografia (1600x) tomada con MEB. Dctalle de la imagen anterior: (I) $ZrSn_2$, (J) Sn, (N) fase N.



3.4.3- Análisis de las muestras m16-800, m17-800 y m18-800

Las aleaciones m16, m17 y m18 se fabricaron con el objeto de verificar la presencia de las dos fases ternarias nuevas más arriba informadas. Las aleaciones m16 y m17 buscaban reproducir las composiciones de las fases N y X respectivamente.

El análisis de las muestras luego de ser tratadas térmicamente a 800 °C señala lo siguiente:

- La muestra **m16-800** es una muestra inhomogénea. En ella, además de la fase N observada como mayoritaria, se midieron otras fases correspondientes a los compuestos Zr_5Sn_3 , $ZrFe_2$ y X. Esto se puede apreciar en el mapeo por método TALF de la **figura 3.41** en donde además de la concentración de puntos experimentales ubicados en la zona de composición adjudicada a la fase N se observa una dispersión importante de valores de composición.
- La muestra **m17-800** muestra a la fase X como netamente mayoritaria. Las principales fases secundarias que se observan son los compuestos Zr_5Sn_4 y N. En menor medida se han observado algunos granos aislados del compuesto $ZrSn_2$. El mapeo con el método TALF generó el gráfico que se presenta en la **figura 3.42**. En él se observa la concentración de

puntos experimentales en la zona de composición adjudicada a la fase X, y la dispersión debida a la presencia de las fases minoritarias arriba mencionadas.

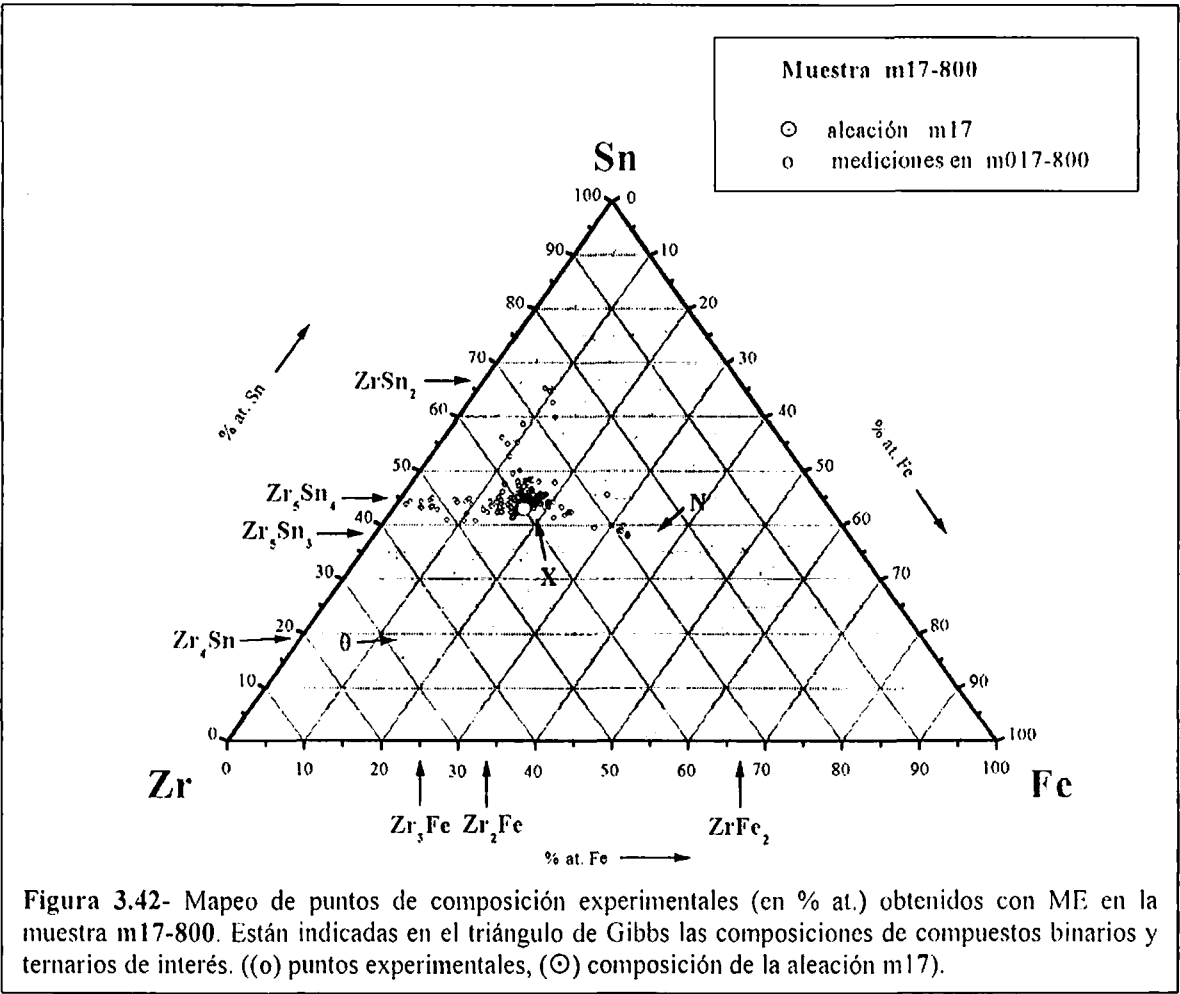
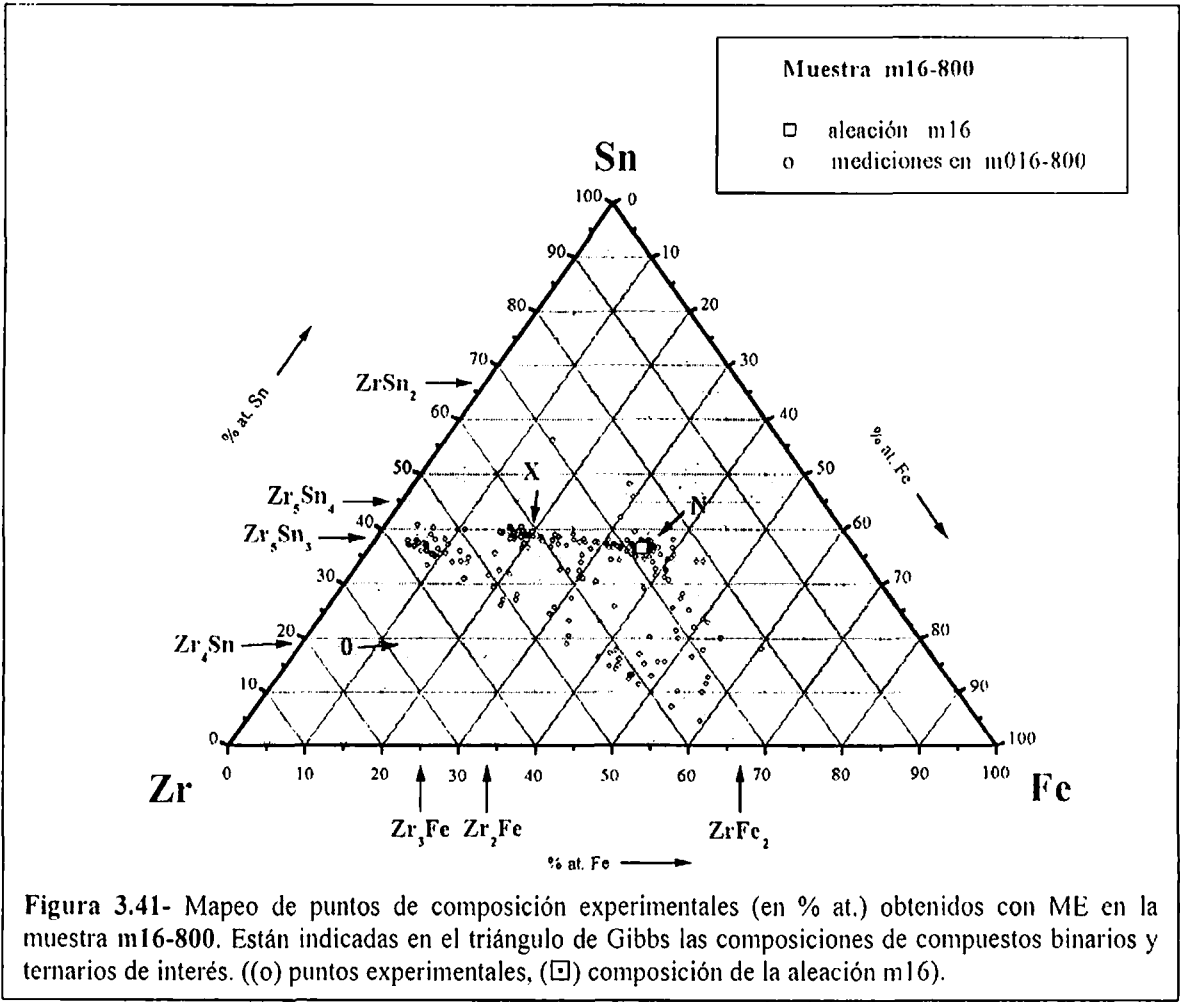
El análisis conjunto de los difractogramas obtenidos para las muestras m16-800 y m17-800, sumada a la información de los difractogramas de las muestras m16 y m17 recién fundidas (m16-ac y m17-ac), y de los difractogramas de las mismas muestras tratadas térmicamente a 900 °C, permitió adjudicar los picos de difracción correspondientes a las compuestos cristalinos que conforman las fases N y X (en el intervalo comprendido entre 30 y 60° en 2θ). Esto se indica en las **figuras A3.19a y A3.20b** del Ap.3. Los picos de difracción adjudicados a dichos compuestos se indican en la tabla 3.10.

Fase N			Fase X	
2 θ	d [nm]		2 θ	d [nm]
32.9 ⁽¹⁾	0.3159		31.0	0.3347
33.9	0.3068		32.9 ⁽³⁾	0.3159
34.6	0.3008		36.6	0.2849
42.3 ^(1,2)	0.2479		38.6	0.2706
43.3	0.2425		39.8	0.2628
44.8	0.2347		40.8 ⁽⁴⁾	0.2566
45.8	0.2299		42.4 ^(2,3)	0.2474
46.4	0.2271		43.8	0.2398
47.8	0.2208		44.3	0.2372
48.7	0.2169		45.3	0.2323
Solapamientos referenciados en la tabla: (1) con pico de compuesto X (2) con ZrSn ₂ (3) con N (4) con Zr ₅ Sn ₄ (5) con Sn			47.3	0.2230
			52.7 ⁽⁵⁾	0.2015
			53.3	0.1994
			54.4	0.1957

Tabla 3.10- Angulo 2θ y espaciado interplanar de los picos de difracción adjudicados a los compuestos N y X.

Las **figuras 3.43 y 3.44** presentan micrografías de las muestras m16-800 y m17-800.

- Por su parte la muestra **m18-800** presenta nítidamente tres diferentes fases que corresponden a los compuestos ZrSn₂, X y N (**figura 3.45**). El diagrama de rayos-X de esta muestra también exhibe los picos de estas tres fases (**figura A3.21b** de Ap.3). El mapeo con el método TALF generó el gráfico presentado en la **figura 3.46**. En él se observa claramente la figura de contorno triangular generada por los puntos experimentales, con vértices en los compuestos antes mencionados.



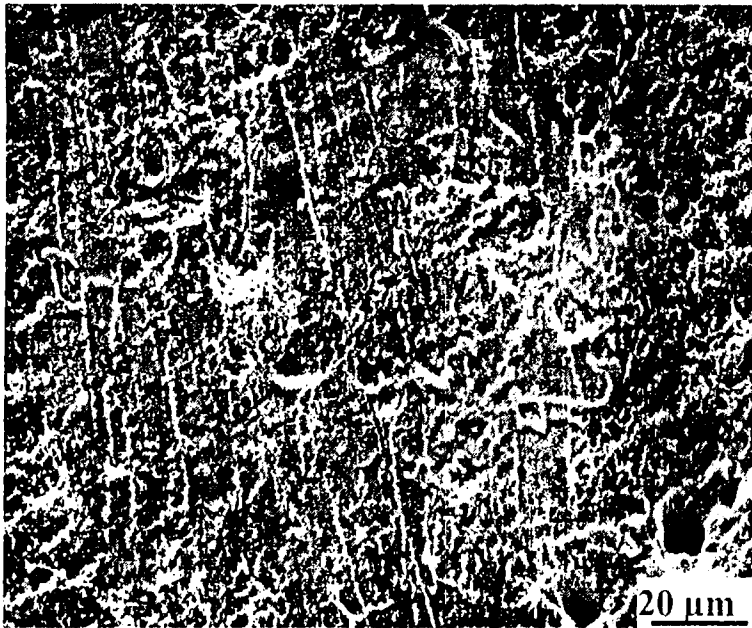


Figura 3.43

M16-800. Micrografía (800x) tomada con MEB. Aspecto general de la microestructura. Se observa una matriz oscura de fase N con una fase más clara en relieve correspondiente a X

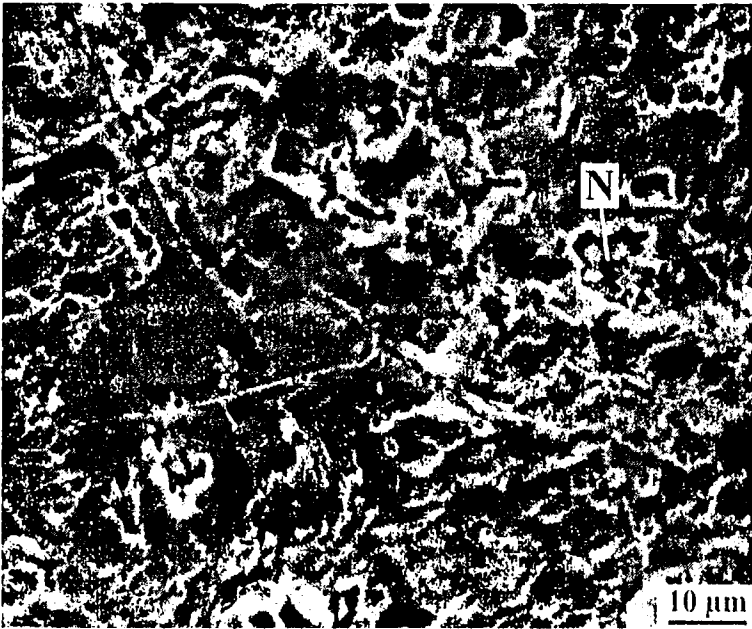


Figura 3.44

M17-800. Micrografía (1600x) tomada con MEB. Aspecto general de la microestructura. Matriz masiva de fase X, con algunas pequeñas zonas donde aparece la fase N.

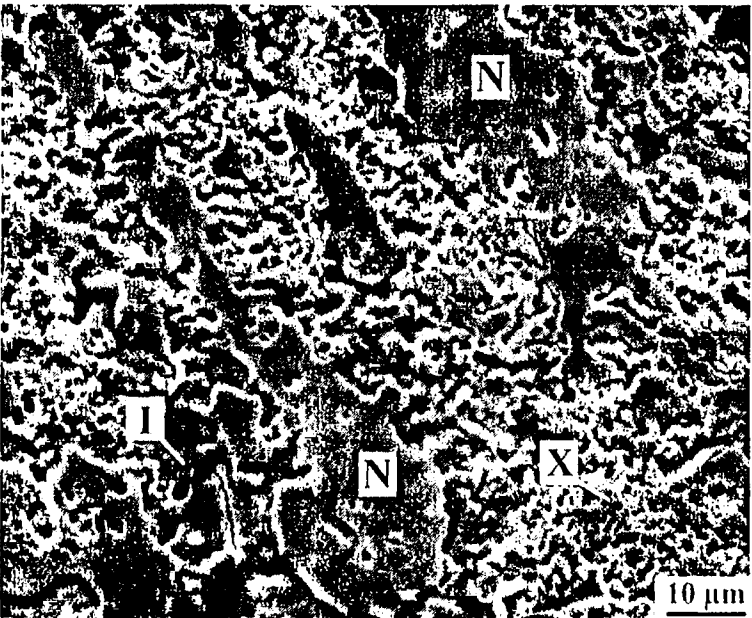
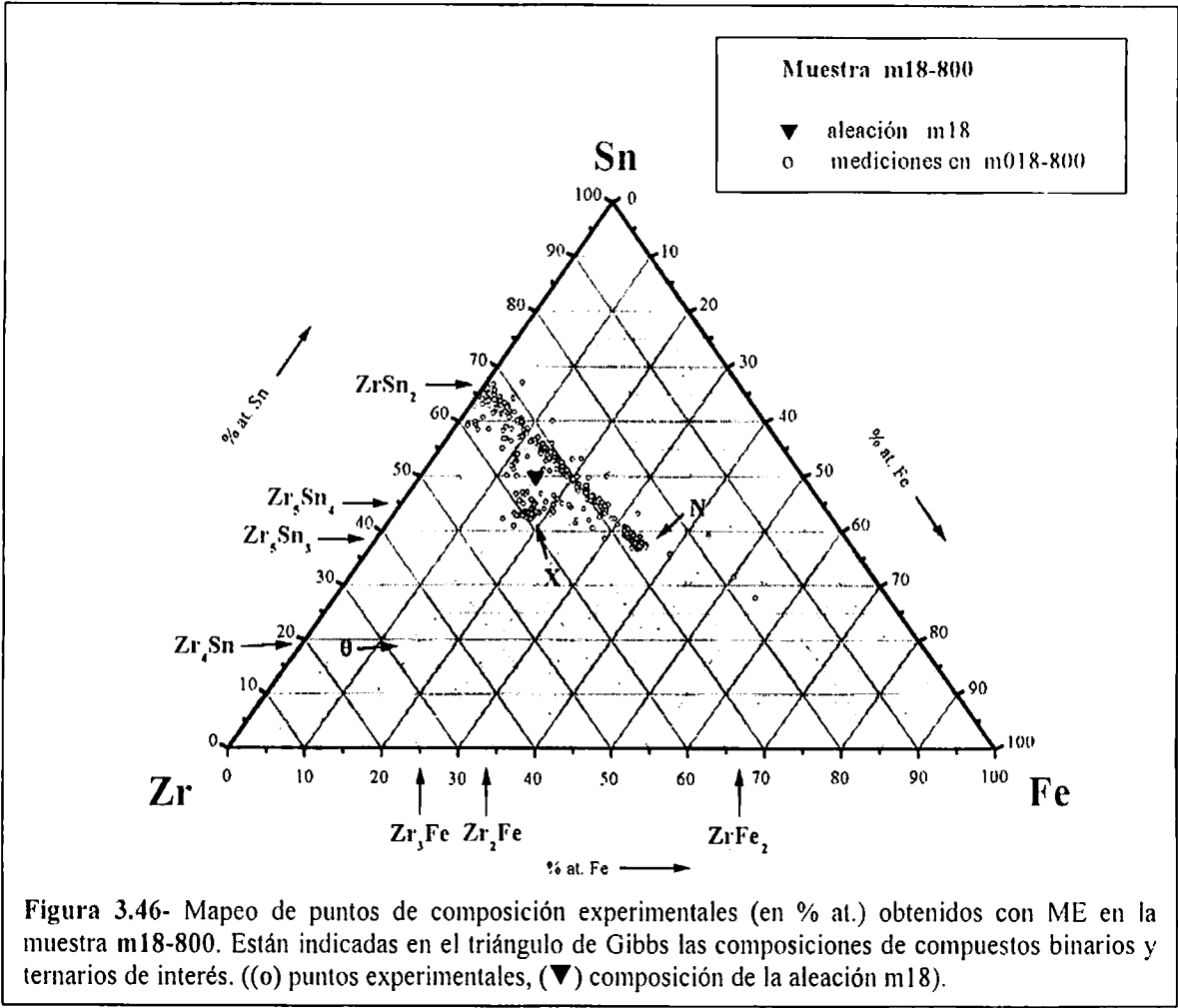


Figura 3.45

M18-800. Micrografía (1600x) tomada con MEB. Fases identificadas (I) ZrSn₂, (N) fase N, (X) fase X.



En la tabla 3.11 se indican para las fases mayoritarias observadas en cada muestra: el compuesto identificado y el porcentaje atómico de cada elemento constituyente.

Sector 4 Muestra	Fases identificadas			Composición [% atómico]		
	Fase	Estructura cristalográfica				
		Sistema	Tipo	Zr	Sn	Fe
M16-800	fase N	-	-	27.3	37.0	35.7
M17-800	fase X	-	-	39.1	43.8	17.1
M18-800	ZrSn ₂	Ortorrónica	TiSi ₂	33.9	65.8	0.3
	Fase X	-	-	38.9	43.6	17.5
	Fase N	-	-	27.9	36.9	35.2

Tabla 3.11- Fases identificadas en m16-800, m17-800 y m18-800. Estructura cristalográfica y composición química.

3.4.4- Análisis de la muestra m15-800

En esta muestra se observaron metalográficamente dos fases principales (figura 3.47). El difractograma de rayos-X indica que estas dos fases corresponden a los compuestos Zr₅Sn₄ y ZrFe₂ (figura A3.22a del Ap.3). Se observaron además un par de picos de difracción no identificados. Por su parte en el mapeo con TALF se genera una dispersión de puntos experimentales que abarcan una banda tal como se observa en la figura 3.48. La forma de

este mapeo, sumada a la evidencia metalográfica y a la aportada por los rayos-X, indica que esta muestra se encuentra en un campo de dos fases. Según estos mismos resultados, se comprueba que el compuesto Zr_5Sn_4 incorpora una importante cantidad de Fe en su composición (hasta un 8% at). Se comprueba también que el compuesto $ZrFe_2$ incorpora una importante cantidad de Sn en su composición (hasta un 12% at.).

En la tabla 3.12 se indican para las fases observadas: el compuesto identificado (con la estructura cristalográfica identificada con rayos-X), y el % atómico de cada elemento constituyente (obtenido con ME). Puesto que se considera que la muestra se encuentra en un campo de dos fases con un ancho apreciable, se indican los dos valores extremos de composición medidos para cada uno de los compuestos.

Sector 4 Muestra	Fases identificadas			Composición [% atómico]		
	Fase	Estructura cristalográfica		Zr	Sn	Fe
		Sistema	Tipo			
M15-800	Zr_5Sn_4	Hexagonal	Ti_5Ga_4	53.8	38.1	8.1
				56.5	35.8	7.7
	$ZrFe_2$	Cúbica	$MgCu_2$	27.1	12.3	60.6
				31.2	7.9	60.9

Tabla 3.12- Fases identificadas en m15-800. Estructura cristalográfica y composición química.

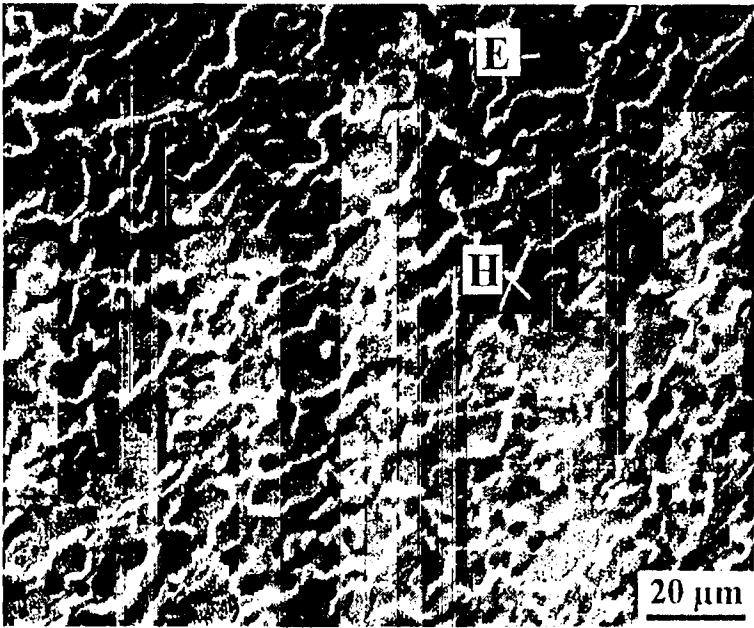
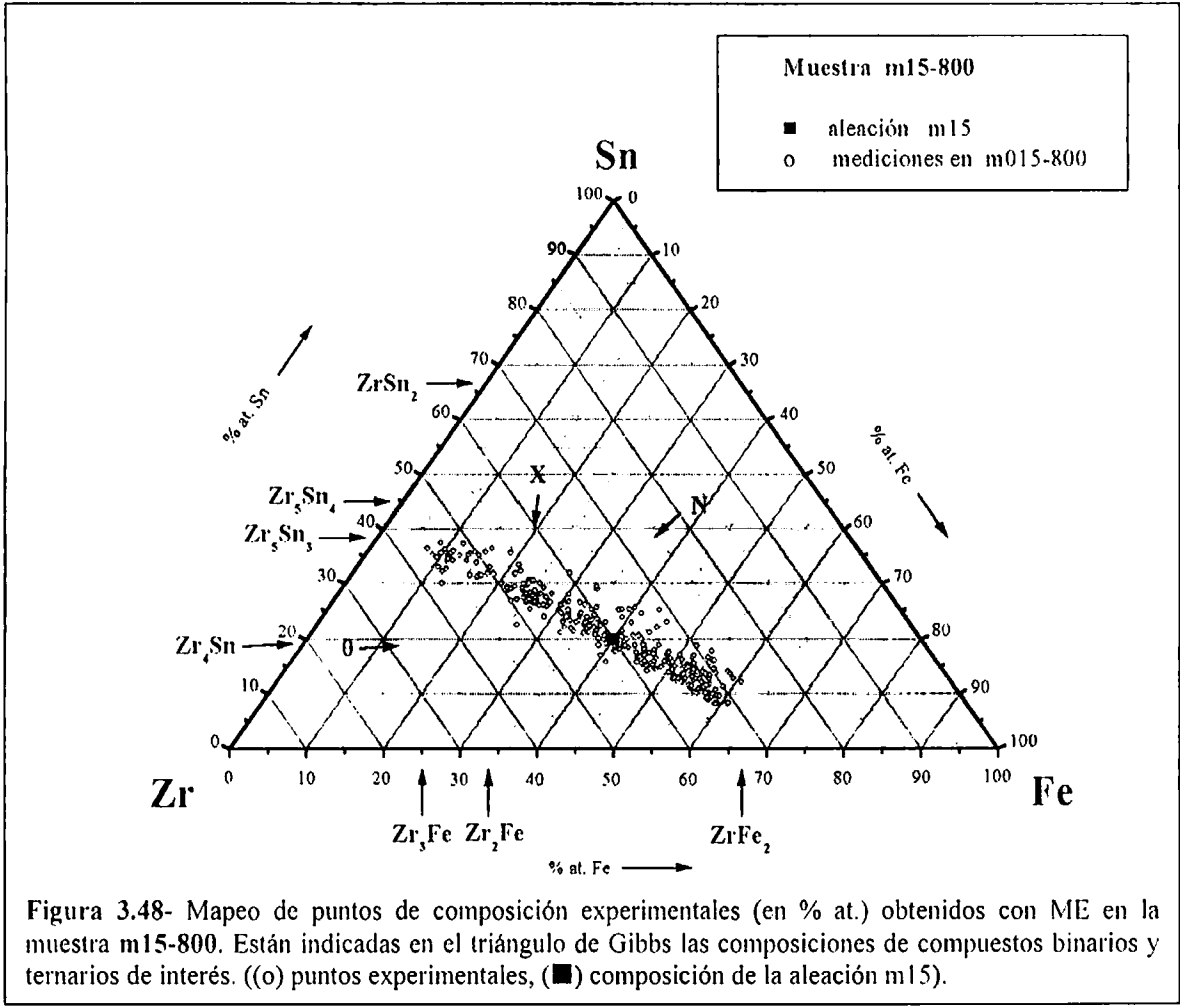


Figura 3.47
M15-800. Micrografía (800x) tomada con MEB. Aspecto general de la microestructura. Fases identificadas: (E) $ZrFe_2$, (H) Zr_5Sn_4 .



3.4.5- Discusión y conclusiones de los resultados del Sector 4 a 800 °C

De los resultados obtenidos de estas siete muestras se deduce que:

- La muestra **m06-800** se encuentra en un campo de tres fases correspondientes a los compuestos: **Zr₅Sn₄**, **X** y **ZrSn₂**.
- La muestra **m07-800** se encuentra en otro campo de tres fases: **ZrSn₂**, **N** y **Sn**.
- La muestra **m18-800** se encuentra en otro campo de tres fases: **ZrSn₂**, **N** y **X**.
- La muestra **m15-800** se encuentra en un campo de dos fases: **Zr₅Sn₄** y **ZrFe₂**.

Respecto a la muestra **m05-800** podemos decir que mostró la presencia de tres fases: **Zr₅Sn₄**, **X** y **N**. Sin embargo la fase **N** aparece en escasa proporción. Debemos decir que existe evidencia de que la fase **N** es un compuesto de alta temperatura. En la muestra **m05** recién fundida (**m05-ac**) ya está presente esta fase. En la micrografía de la **figura 3.49** se presenta la microestructura representativa de la muestra **m05-ac**. En ella se observa a la fase **Zr₅Sn₄** como fase masiva y a la fase **N** presente en los bordes de grano. En **m05-800** también se ha observado a la fase **X** en borde de grano pero en menor proporción que la fase **N**. También en la **m07** recién fundida (**m07-ac**) la fase **N** está presente, y en apreciable cantidad (ver micrografías de las **figuras 3.50** y **3.51**, y difractograma de la **figura A3.18a** del Ap.3).

Se puede agregar a esta discusión lo observado y medido en las muestras m16, m17 y m18 recién fundidas (m16-ac, m17-ac y m18-ac):

- (1) En la m16-ac la fase N es claramente mayoritaria. Solo aparecen unos pocos granos de la fase X.
- (2) En m17-ac aparece la fase X, pero se observa gran cantidad de fase N y Zr_5Sn_4 .
- (3) En m18-ac se observaron las siguientes fases: fase X mayoritaria, y en menor proporción Zr_5Sn_4 y fase N. La fase $ZrSn_2$ aparece luego de los tratamientos térmicos (es un compuesto que se forma en una reacción peritética, ver figura 1.2, pág. 9).

Las observaciones recién enunciadas junto con el análisis de la microestructura de la muestra indicarían que en realidad la fase N es un compuesto de alta temperatura, y que se encuentra en la m05-800 retenido desde la fundición y en un proceso intermedio de disolución debido que el tiempo de tratamiento térmico a 800 °C no fue suficiente para que desaparezca totalmente. Esta situación sí se observará para el tratamiento térmico de 900 °C que se analizará más adelante.

Finalmente, sobre la base de todas estas consideraciones es que proponemos que la muestra m05-800 se encuentra en realidad en un campo de dos fases: Zr_5Sn_4 y X.

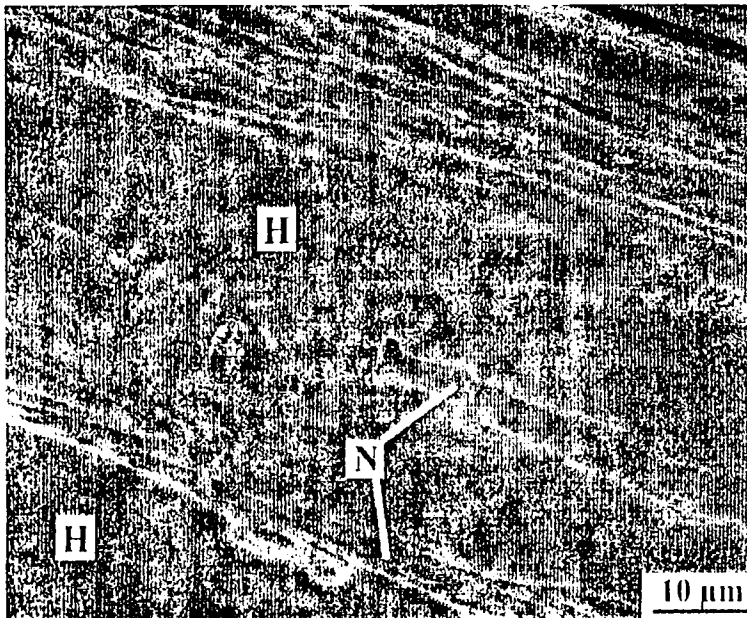


Figura 3.49

m05-ac. Micrografía (1600x) tomada con MEB. Aspecto de la microestructura en un sector de la muestra. (H) Fase masiva de Zr_5Sn_4 , (N) fase N en borde de grano.

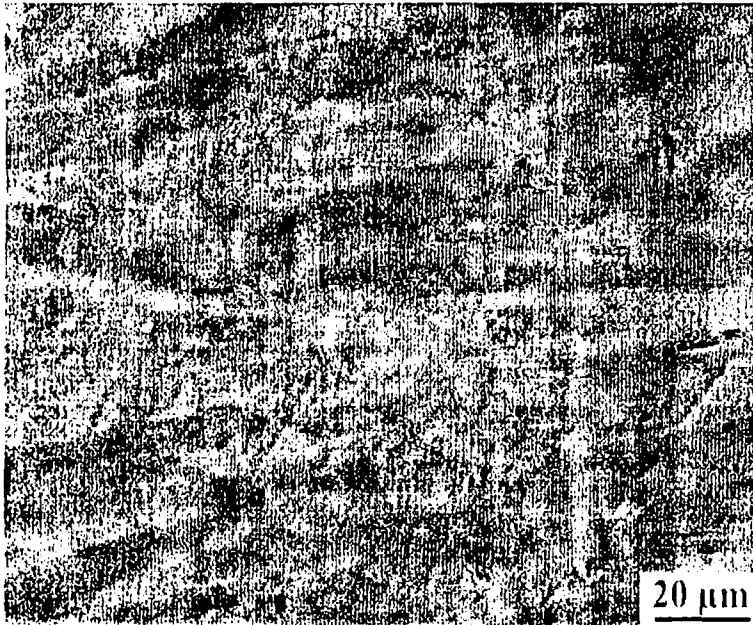


Figura 3.50
m07-ac. Micrografia (800x) tomada con MEB. Aspecto de la microestructura en un sector de la muestra. Granos alargados oscuros de fase N sobre una matriz clara de fase Sn.

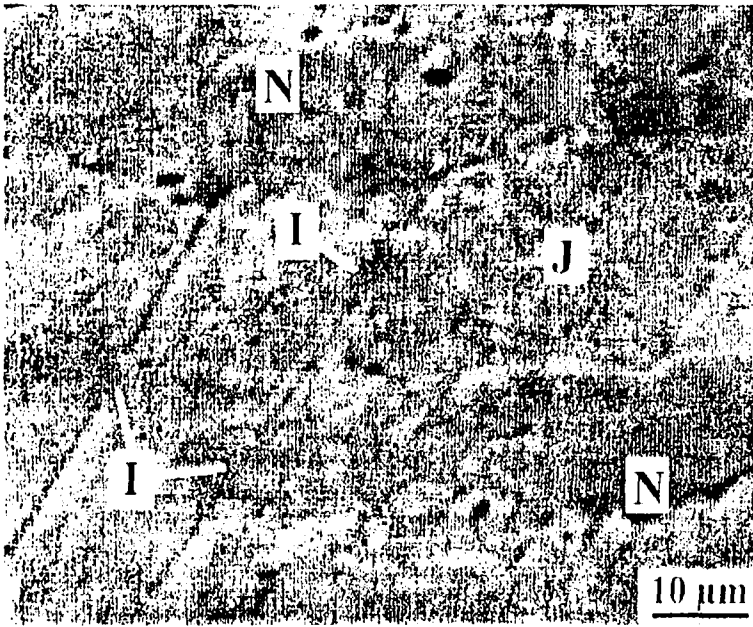


Figura 3.51
m07-ac. Micrografia (1600x) tomada con MEB. Detalle en otra zona de la muestra. Fases identificadas: (I) ZrSn₂, (J) Sn, (N) fase N.

3.4.6- Diagrama de fases para el corte isotérmico de 800 °C

Con los resultados conjuntos obtenidos de las muestras del Sector 4, más los obtenidos de las muestras de los Sectores 1 al 3, se propone el diagrama de fases para el corte isotérmico de 800 °C de la **figura 3.52**.

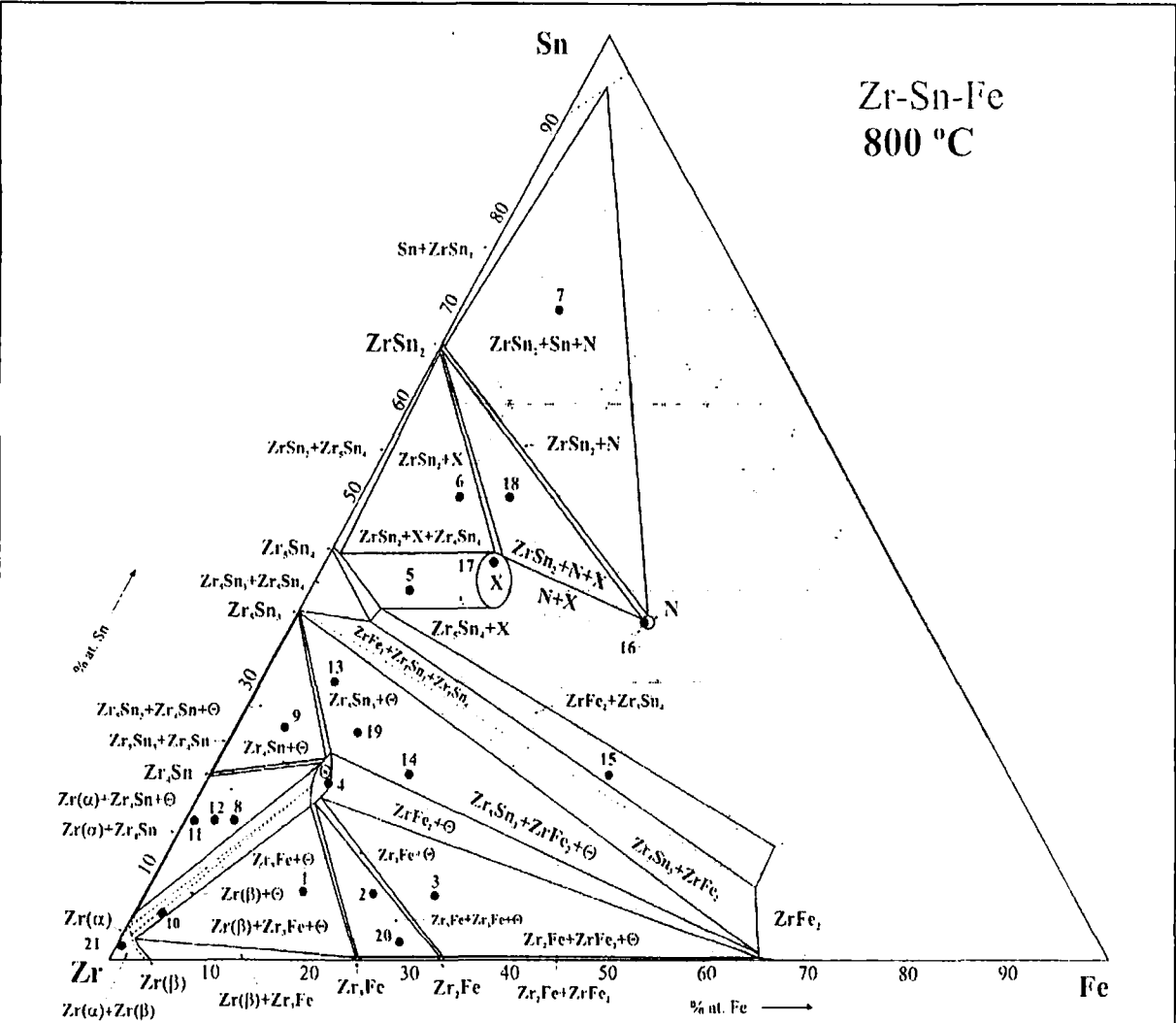


Figura 3.52- Corte isotérmico de 800 °C. Se indican en el diagrama: las aleaciones preparadas (puntos numerados del 1 al 21), y los límites de existencia de fases (— límite de fase medido, límite de fase probable.)

3.5- SECTOR 1 – Tratamiento térmico a 900 °C

3.5.1- Aleaciones del sector: m01, m02, m03, m04, m10, m20

Las composiciones de estas aleaciones se encuentran ubicadas, en el triángulo de Gibbs, dentro del sector comprendido entre el Zr puro, el compuesto Θ , y el compuesto intermetálico $ZrFe_2$ (ver **figura 2.1**). La composición en porcentaje atómico y en peso de las mismas, así como la duración del tratamiento térmico de 900 °C se reiteran en la tabla 3.13.

Sector 1 muestra	Composición [% atómico]			Composición [% peso]			Tratamiento térmico	
	Zr	Sn	Fe	Zr	Sn	Fe	T [°C]	t [hs]
m01-900	76.9	7.4	15.7	80.0	10.0	10.0	900	432
m02-900	70.0	7.2	22.8	75.0	10.0	15.0	900	432
m03-900	63.4	7.0	29.6	70.0	10.0	20.0	900	432
m04-900	68.6	19.0	12.4	68.0	24.5	7.5	900	432
m10-900	92.0	5.0	3.0	91.7	6.5	1.8	900	1411
m20-900	70.0	2.0	28.0	78.0	2.9	19.1	900	1293

Tabla 3.13- Composición de las muestras del Sector 1. Tratamiento térmico de 900 °C.

3.5.2- Análisis de las muestras m01-900, m02-900, m03-900, m04-900, m10-900, m20-900

La inspección metalográfica, combinada con las otras técnicas de análisis, permite realizar las siguientes apreciaciones:

- En la muestra **m01-900** se observaron tres fases. Corresponden a los compuestos $Zr(\beta t)$, Zr_2Fe y Θ , y se observan en proporciones aproximadamente iguales (**figuras 3.53 y 3.54**). El diagrama de rayos-X muestra un resultado coincidente con esta apreciación (**figura A3.2c** del Ap.3). La aplicación del método TALF generó el mapeo que se observa en la **figura 3.58**. En él se aprecia que la aleación m01 se encuentra aproximadamente en el centro de la figura de contorno triangular generada por el mapeo. Los vértices del triángulo son las tres fases mencionadas.
- En la muestra **m02-900** se observaron metalográficamente dos fases principales (**figura 3.55**). Corresponden a los compuestos Zr_2Fe y Θ . Mediante el resultado obtenido con técnicas de rayos-X se deduce que la fase correspondiente al compuesto $Zr(\beta)$ también está presente en esta muestra (**figura A3.3c** del Ap.3). Esto último se ve confirmado a través del mapeo realizado con TALF (**figura 3.59**) en el cual se aprecia cómo las fases Zr_2Fe y Θ son mayoritarias (por la gran cantidad de puntos experimentales obtenidos en la línea de coexistencia de ambas fases), pero que existen unos pocos puntos experimentales correspondientes a la fase $Zr(\beta t)$.

- En la muestra **m20-900** se observaron tres fases, correspondientes a las fases $Zr(\beta t)$, Zr_2Fe y Θ . En este caso la microestructura muestra una matriz masiva de Zr_2Fe con pequeños granos dispersos de las fases Θ y $Zr(\beta t)$ (**figuras 3.56 y 3.57**). En el diagrama de rayos-X se observaron los picos de los compuestos Zr_2Fe y Θ (**figura A3.8c del Ap.3**). La fase $Zr(\beta t)$ prácticamente no fue detectada por esta técnica. El mapeo realizado con TALF generó la figura de contorno triangular que se observa en la **figura 3.60**.

De la evidencia experimental hasta aquí expuesta se concluye que estas tres muestras se encuentran a la temperatura de 900 °C en el mismo campo de tres fases en equilibrio, correspondientes a: Zr_2Fe , Θ y $Zr(\beta)$. Con respecto a los resultados obtenidos para este sector a 800 °C, la principal diferencia observada es que en aquel caso fue observada la fase correspondiente al compuesto Zr_3Fe en las tres muestras, estando m01-800 en un triángulo de compatibilidad y m02-800 y m20-800 en otro triángulo diferente (**figura 3.13**, página 45).

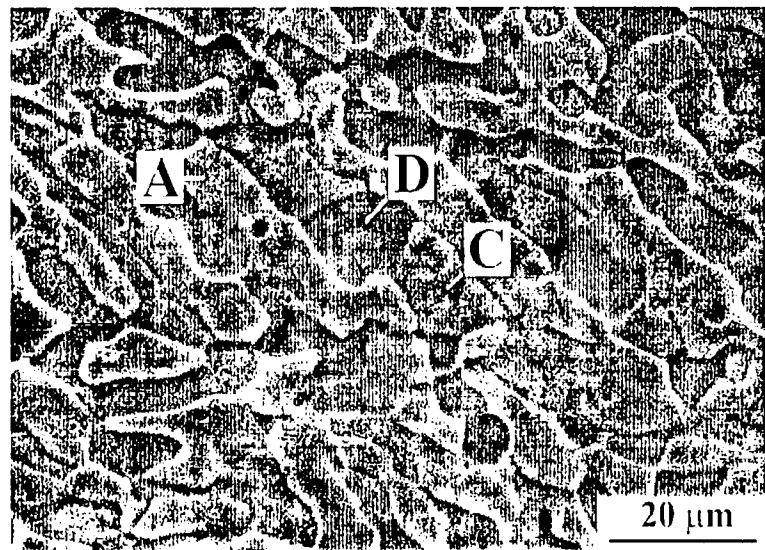


Figura 3.53
m01-900. micrografía (1600x) tomada con microscopio electrónico de barrido (MEB). Fases identificadas: (A) Θ , (C) $Zr(\beta t)$, Zr_2Fe (D).

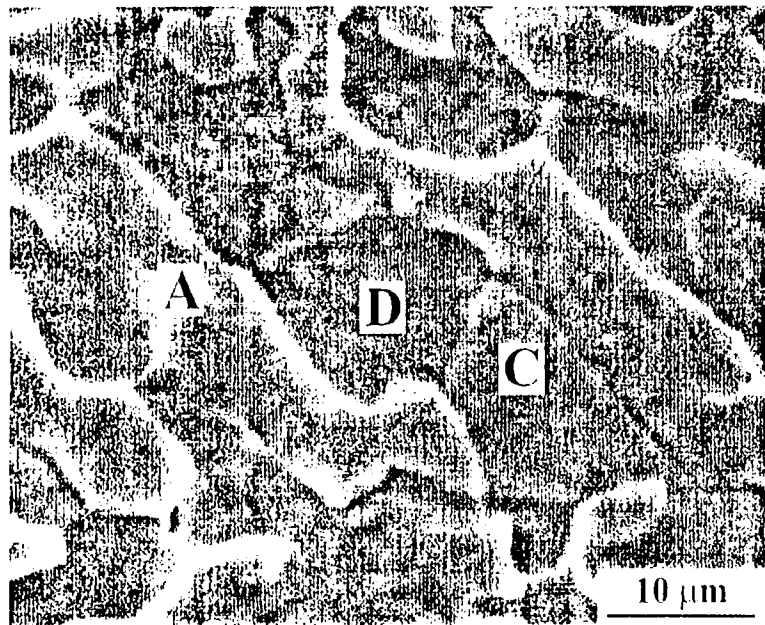


Figura 3.54
m01-900. Micrografía de MEB (3200x). Detalle dentro de la micrografía anterior. (A) Θ , (C) $Zr(\beta t)$, Zr_2Fe (D).

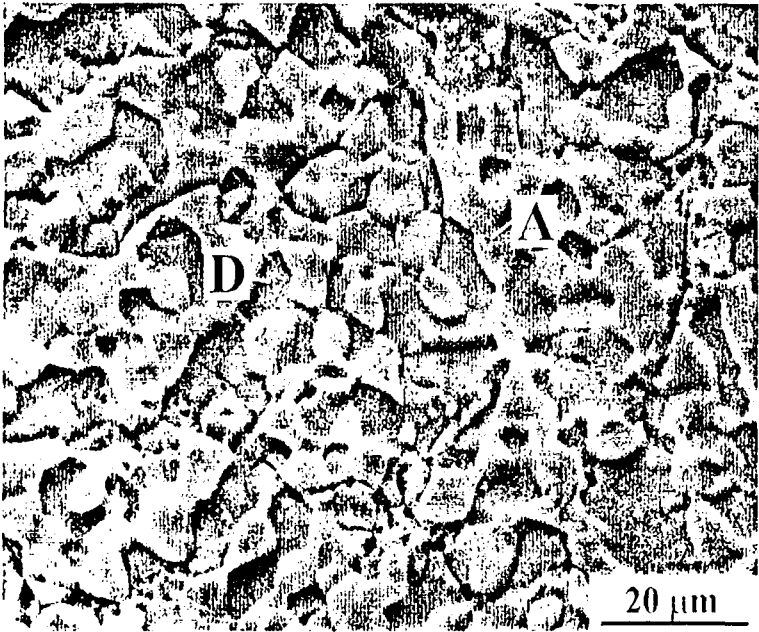


Figura 3.55

m02-900. Micrografía de MEB (1600x). Aspecto general de la microestructura, (A) Θ , (D) Zr_2Fe .

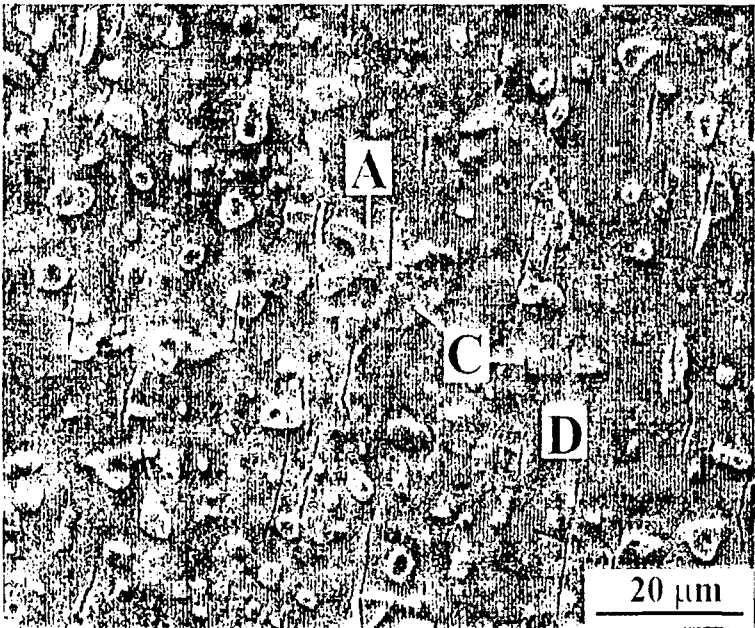


Figura 3.56

M20-900. Micrografía de MEB (800x). Aspecto general de la microestructura. Fases identificadas: (A) Θ , (C) $Zr(\beta t)$, (D) Zr_2Fe .

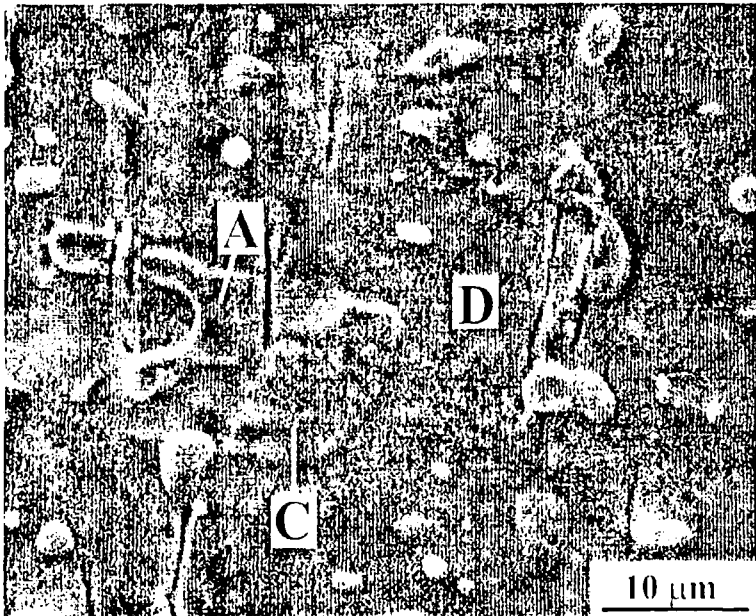
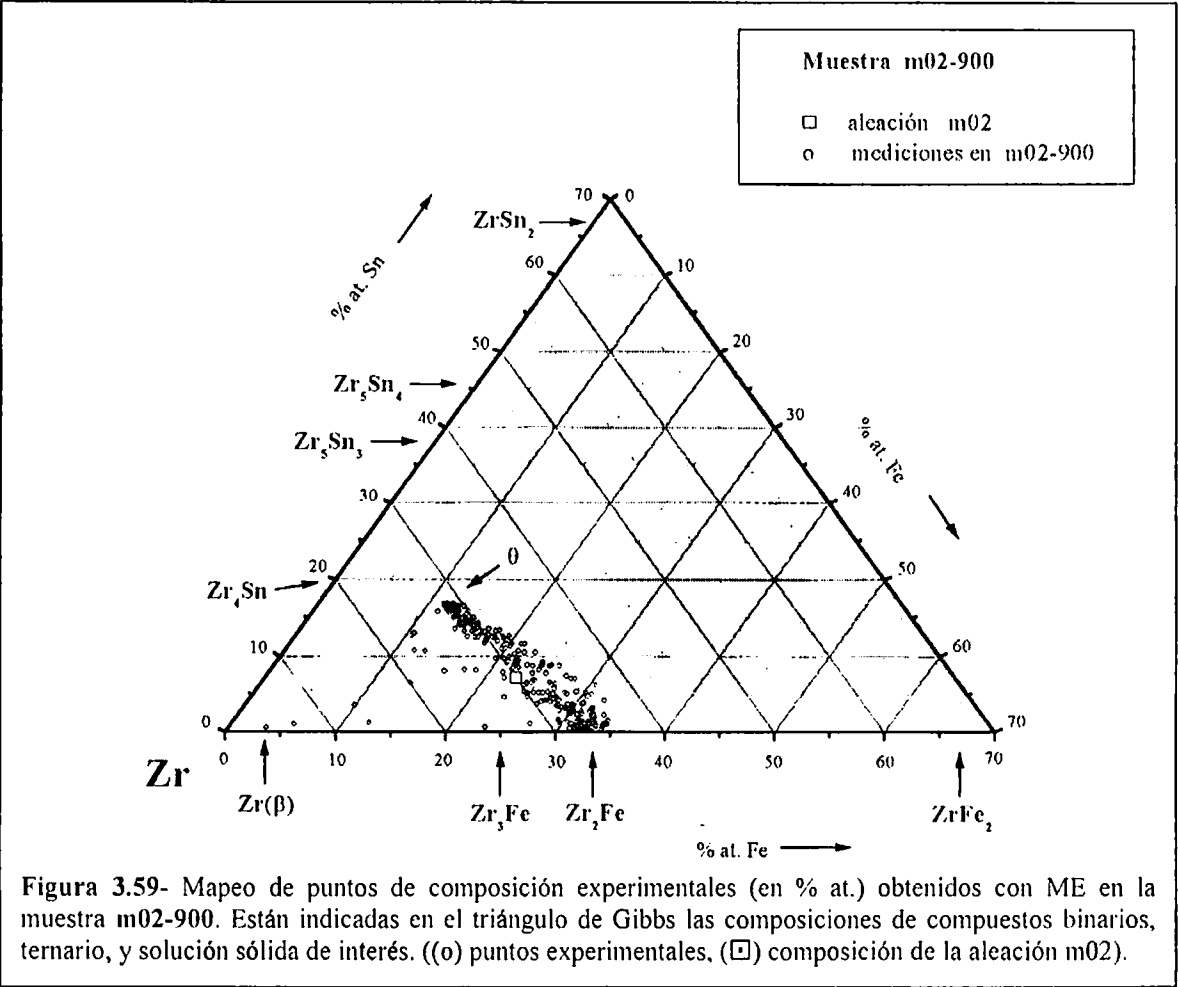
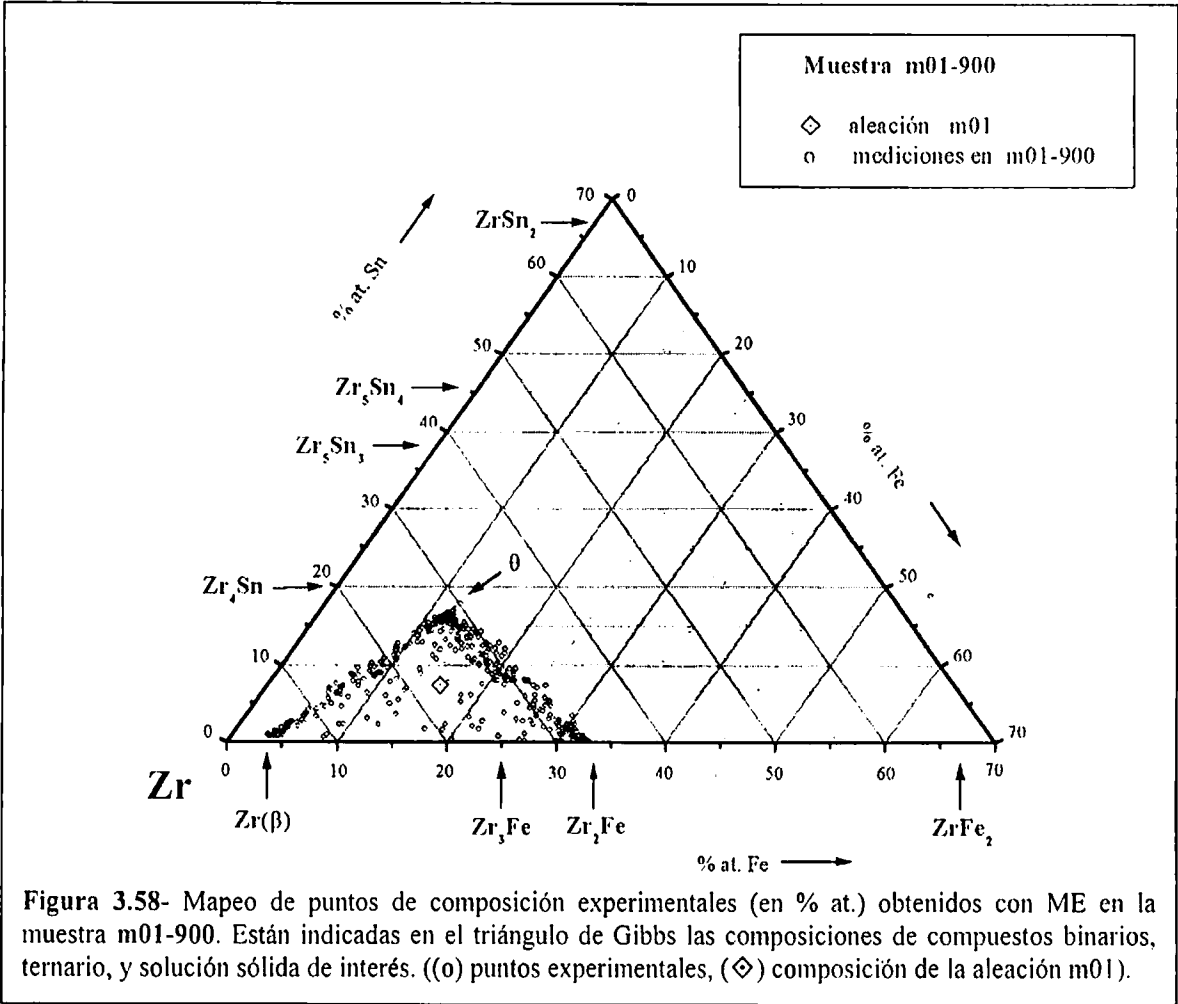
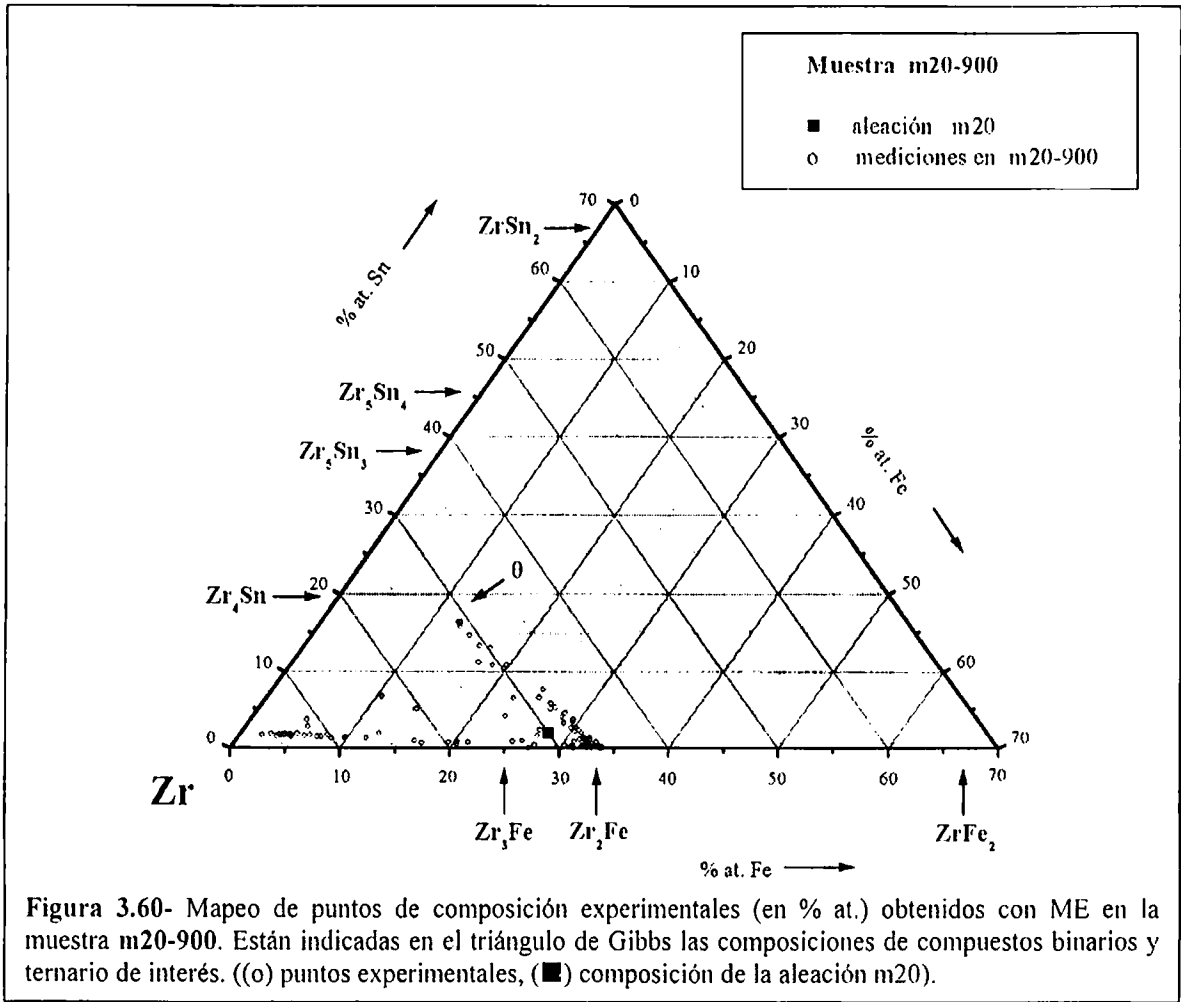


Figura 3.57

M20-900. Micrografía de MEB (1600x). Detalle dentro de la micrografía de la figura anterior. (A) Θ , (C) $Zr(\beta t)$, (D) Zr_2Fe .





- En la muestra **m03-900** la microestructura es similar a la observada en m03-800. Se observaron tres fases correspondientes a los compuestos Θ , Zr_2Fe y $ZrFe_2$ (figura 3.61). El diagrama de rayos-X es coincidente con esta observación (figura A3.4c del Ap.3). El mapeo con el método TALF genera la figura de contorno triangular que se observa en la figura 3.65. Se deduce de la evidencia experimental que en esta muestra, al igual que en la muestra m03-800, coexisten las siguientes tres fases: Zr_2Fe , Θ y $ZrFe_2$.
- En la muestra **m04-900** la fase Θ es claramente mayoritaria. Al igual que en m04-800 se detectaron otras fases en forma aislada, en borde de grano, correspondientes principalmente a los compuestos Zr_5Sn_3 y Zr_2Fe (figuras 3.62 y 3.63). El diagrama de rayos-X de esta muestra no detecta estas fases secundarias debido a su escasa presencia (figura A3.5c del Ap.3). Al igual que en la muestra m04-800, en este caso no se aplicó totalmente el método TALF para las mediciones con ME. Se utilizó parcialmente el método para ubicar la composición de las fases medidas con ME sobre el triángulo de Gibbs (figura 3.66).
- En la muestra **m10-900** se detectaron tres fases midiendo con ME. Corresponden a: $Zr(\beta)$, $Zr(\alpha)$ y Θ . En el diagrama de rayos-X obtenido de esta muestra aparecen picos

correspondientes a las fases cristalográficas $Zr(\alpha)$ y Θ (figura A3.6c del Ap.3, al igual que en la muestra m10-800 aparece también en $2\theta = 38.7^\circ$ un pico de difracción producido por el contenedor de polvos). Con difracción de rayos-X no es posible diferenciar las fases $Zr(\alpha)$ y $Zr(\beta)$, debido a que ambas tienen prácticamente la misma estructura cristalina (ver comentario en Sección 3.1.1, página 37). El mapeo con el método TALF genera el conjunto de puntos que se observa en la figura 3.67. Este mapeo presenta un contorno triangular de puntos experimentales con vértices en las tres fases antes mencionadas. De las soluciones sólidas de Zr, la $Zr(\beta)$ es la que admite mayor contenido de Fe. Se deduce que esta muestra a esta temperatura se encuentra en un campo de tres fases en equilibrio: $Zr(\beta)$, $Zr(\alpha)$ y Θ . En la figura 3.64 se exhibe el aspecto de la microestructura de esta muestra. En ella se observa a la fase Θ en forma de granos lisos inmersos en una matriz de $Zr(\beta) + Zr(\alpha)$ (es difícil su discriminación).

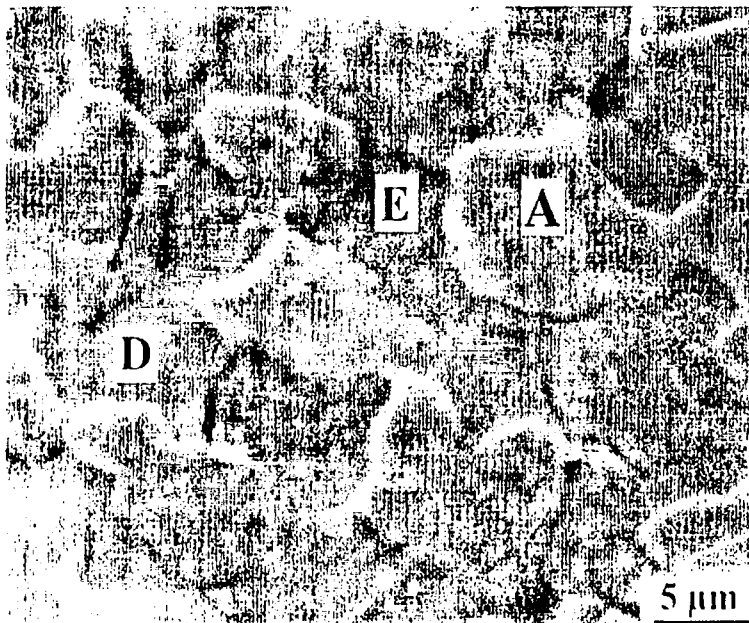


Figura 3.61

m03-900. Micrografía de MEB (3200x). Detalle dentro de la micrografía anterior. (A) Θ , (D) Zr_2Fe (E) $ZrFe_2$.



Figura 3.56 (ex3.41)

M03-900. Micrografía (1600x) tomada con MEB. Aspecto general de la microestructura. Fases identificadas: (A) Θ , (D) Zr_2Fe (E) $ZrFe_2$.



Figura 3.62

m04-900. Micrografía de MEB (500x). Aspecto general de la microestructura. El compuesto Θ es la fase mayoritaria.

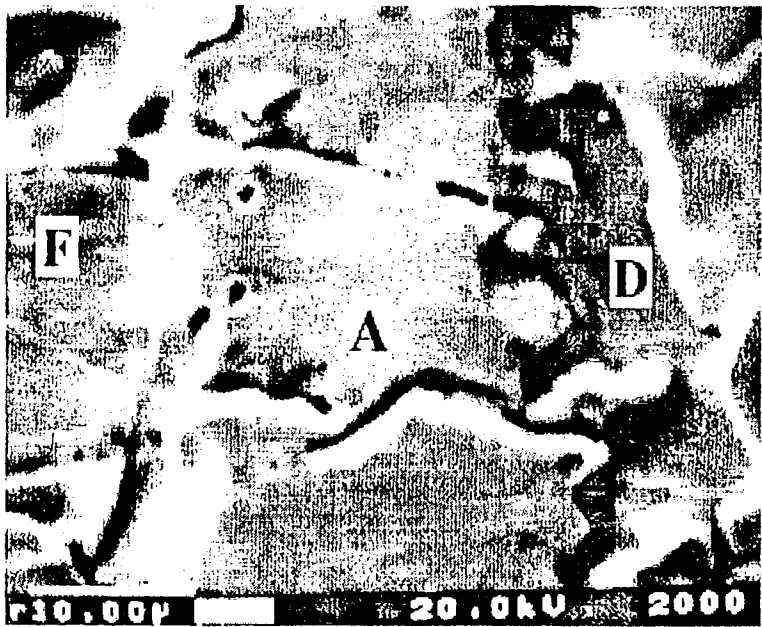


Figura 3.63

M04-900. Micrografía (2000x) de MEB. Fases identificadas: (A) Θ , (D) Zr_2Fe (F) Zr_5Sn_3 .

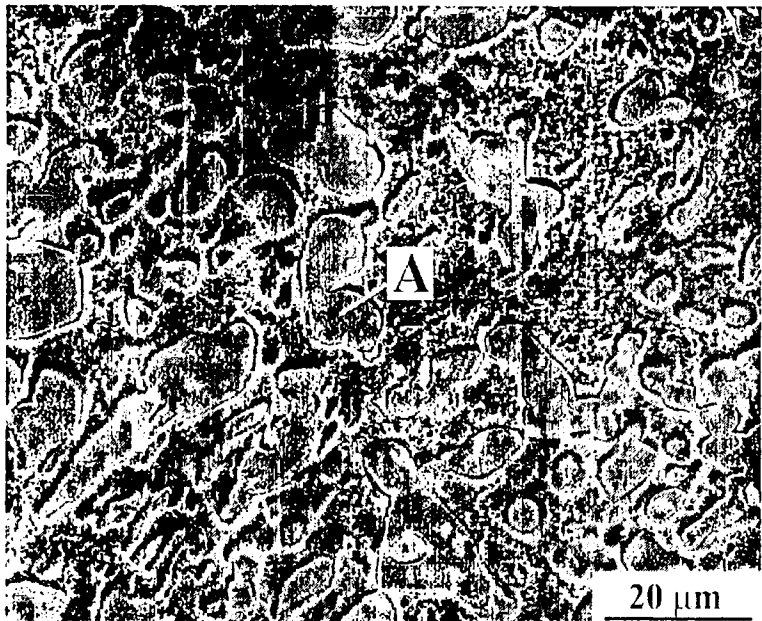
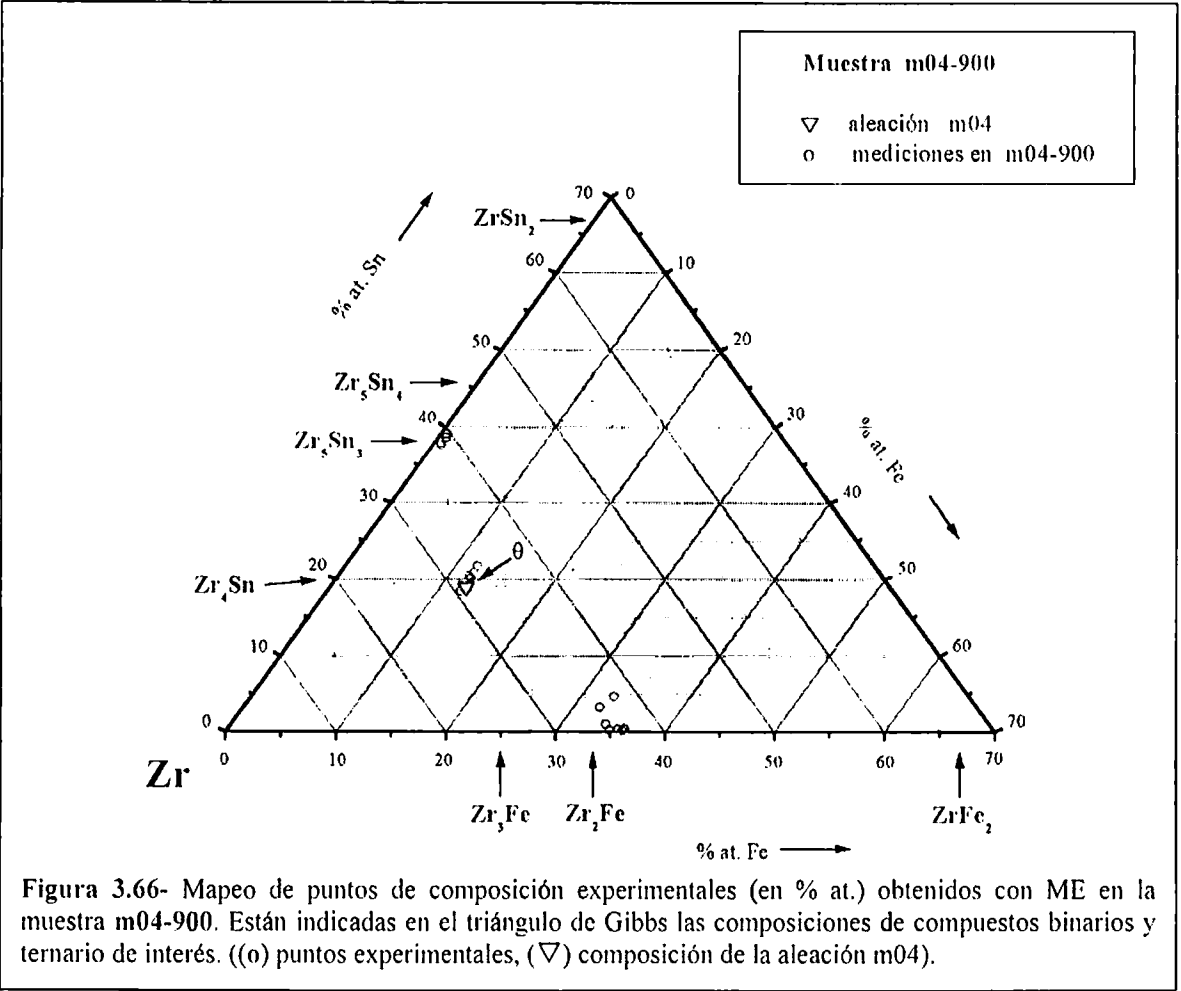
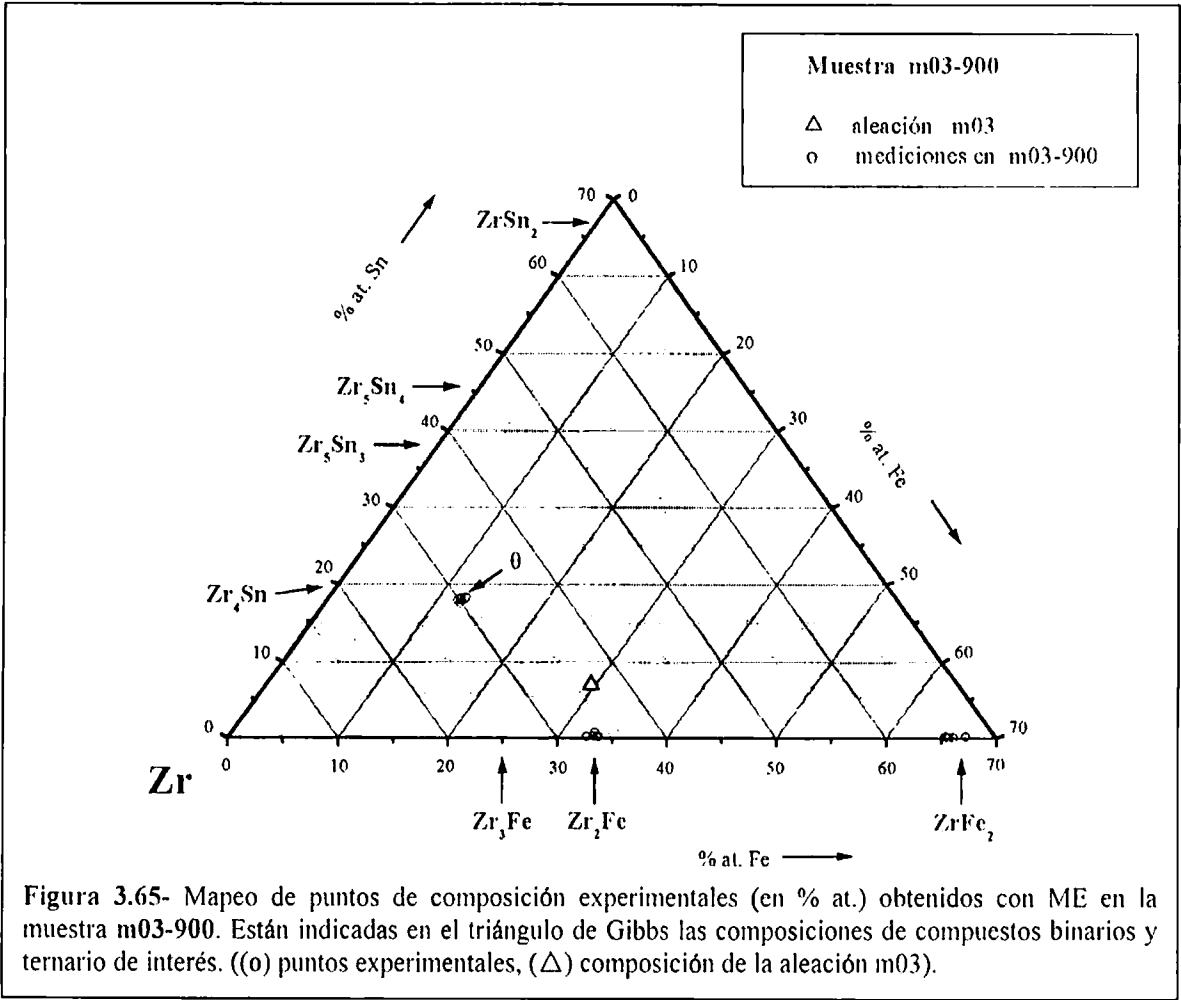
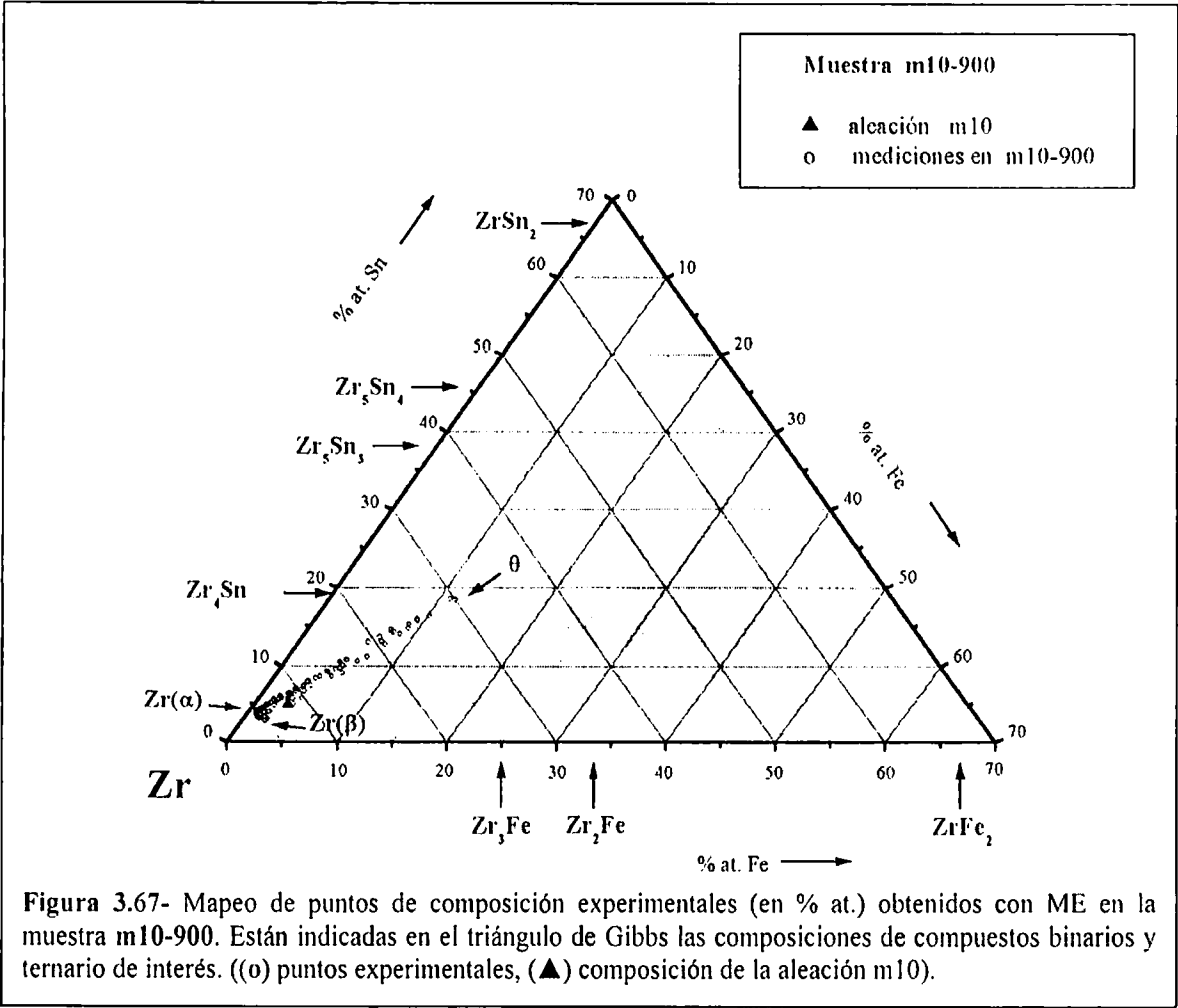


Figura 3.64

M10-900. Micrografía (1600x) de MEB. Fases identificadas: (A) Θ . La matriz más oscura es $Zr(\beta_t) + Zr(\alpha)$.





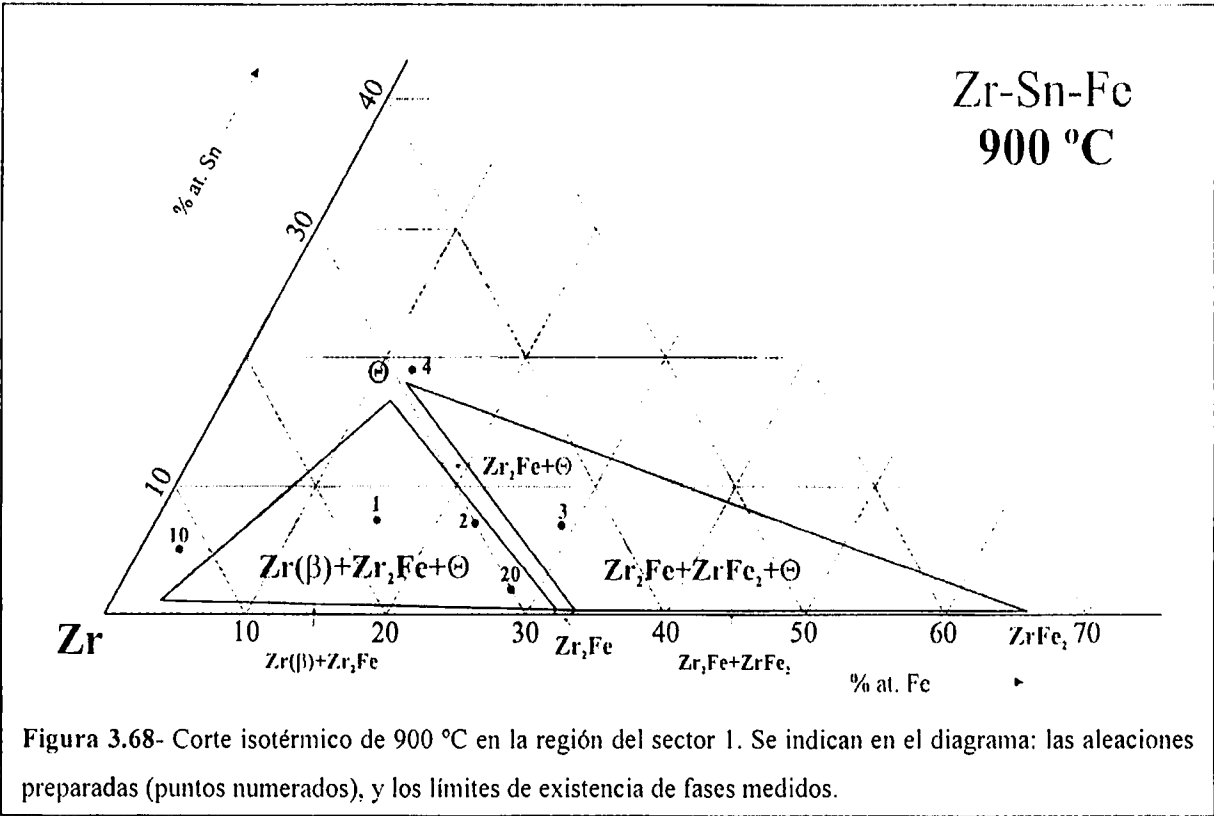
Los resultados obtenidos para estas muestras se resumen en la tabla 3.14. En ella se indican los compuestos identificados en cada muestra, con la estructura cristalográfica identificada con rayos-X, y el porcentaje atómico de cada elemento constituyente.

Sector 1 Muestra	Fases identificadas			Composición [% atómico]		
	Fase	Estructura cristalográfica				
		Simetría	Tipo	Zr	Su	Fe
m01-900	Zr (βt)	Hexagonal	Mg	95.5	1.1	3.4
	Zr ₂ Fe	tetragonal	Al ₂ Cu	67.2	0.4	32.4
	⊖	Hexagonal	Zr ₆ Al ₂ Co	71.5	16.6	11.9
m02-900	Zr (βt)	Hexagonal	Mg	95.5	1.1	3.4
	Zr ₂ Fe	Tetragonal	Al ₂ Cu	67.2	0.4	32.4
	⊖	Hexagonal	Zr ₆ Al ₂ Co	71.3	16.7	12.0
m03-900	Zr ₂ Fe	tetragonal	Al ₂ Cu	66.3	0.4	33.3
	ZrFe ₂	Cúbica	MgCu ₂	33.8	0.4	65.8
	⊖	Hexagonal	Zr ₆ Al ₂ Co	69.7	18.1	12.2
m04-900	⊖	Hexagonal	Zr ₆ Al ₂ Co	67.7	20.4	11.9
m10-900	Zr(α)	Hexagonal	Mg	95.1	4.5	0.4
	Zr(βt)	Hexagonal	Mg	95.7	2.1	2.2
	⊖	Hexagonal	Zr ₆ Al ₂ Co	69.9	19.2	10.9
m20-900	Zr (βt)	Hexagonal	Mg	95.1	1.5	3.4
	Zr ₂ Fe	tetragonal	Al ₂ Cu	66.7	0.3	33.0
	⊖	Hexagonal	Zr ₆ Al ₂ Co	71.0	16.4	12.6

Tabla 3.14- Fases identificadas en muestras del Sector 1 a 900 °C. Estructura cristalográfica y composición química.

3.5.3- Diagrama de fases parcial para el corte isotérmico de 900 °C

En la figura 3.68 se indica el diagrama de fases ternario parcial para el sector analizado. Se indican en el diagrama: los límites de existencia de fases trazados a partir de los resultados obtenidos, la composición de las fases consideradas en equilibrio (vértices de los triángulos), y la composición de las aleaciones fabricadas (puntos numerados). Los resultados obtenidos con la muestra m10-900 serán utilizados y visualizados al completar el análisis del sector 2.



3.6- SECTOR 2 - Tratamientos térmicos a 900 °C

3.6.1- Aleaciones m08, m09, m11, m12, m21

Las composiciones de estas cinco aleaciones se encuentran ubicadas, en el triángulo de Gibbs, dentro del sector comprendido entre el Zr puro, la fase Θ , y el compuesto Zr_5Sn_3 (ver figura 2.1). El contenido de Zr, Sn y Fe de las mismas, y la duración del tratamiento térmico de 900°C se indican en la tabla 3.15.

Sector 2 muestra	Composición [% atómico]			Composición [% peso]			Tratamiento térmico	
	Zr	Sn	Fe	Zr	Sn	Fe	T [°C]	t [hs.]
m08-900	80.0	15.0	5.0	78.0	19.0	3.0	900	432
m09-900	70.0	25.0	5.0	66.3	30.8	2.9	900	432
m11-900	84.0	15.0	1.0	80.7	18.7	0.6	900	1411
m12-900	82.0	15.0	3.0	79.3	18.9	1.8	900	1411
m21-900	98.0	1.5	0.5	97.7	1.9	0.3	900	1293

Tabla 3.15- Composición de las muestras del Sector 2. Tratamiento térmico de 900 °C.

Consideraciones previas

Como se dijo anteriormente, y tal como se ve en la tabla 3.15, las aleaciones m08, m11 y m12 tienen el mismo contenido de Sn, variando su composición de Fe desde el 1% at (m11), hasta el 5% at (m08). Una diferencia fundamental entre estas muestras es el tiempo de tratamiento térmico que sufrieron. Mientras m11 y m12 estuvieron a 900°C durante 1411 hs, m08 estuvo sólo 432 hs. Esto equivale a una relación de tiempos de tratamiento un poco mayor de 3 a 1. Por su parte la aleación m09 se diseñó con un contenido de Sn mayor y sufrió el tratamiento térmico de 900°C durante 432 hs, al igual que la m08.

La aleación m21 es la más cercana, en composición, a la esquina rica en zirconio.

3.6.2- Análisis de las muestras m08-900 y m09-900

La inspección metalográfica, combinada con las otras técnicas de análisis, permite hacer las siguientes apreciaciones:

- A diferencia de lo observado en la muestra m08-800, en la m08-900 está claramente establecida la presencia de la fase Zr_4Sn . Tanto la observación metalográfica, como las diferentes técnicas de medición y análisis empleadas confirman lo recién expresado. Todavía se observan remanentes de la fase Zr_5Sn_3 , pero en menor proporción que a 800 °C (figuras 3.69 a 3.72). El diagrama de rayos-X de m08-900 señala a los compuestos $Zr(\alpha)$ y Θ como las fases mayoritarias (figura A3.9c del Ap.3), mientras que los picos del compuesto Zr_4Sn se distinguen con mayor intensidad que en la misma aleación tratada a 800 °C.

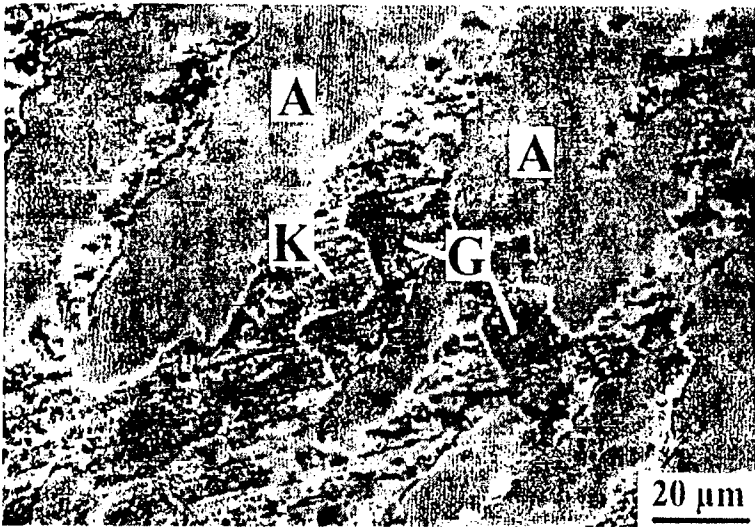


Figura 3.69

m08-900. Micrografía de MEB (800x). Aspecto general de la microestructura. Fases identificadas: (A) fase Θ , (G) Zr_4Sn , (K) $Zr(\alpha)$.

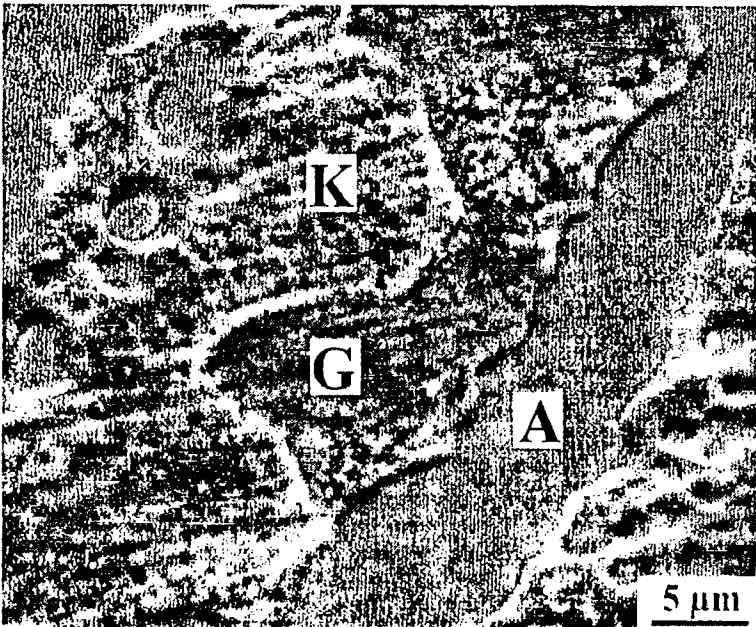


Figura 3.70

m08-900. Micrografía de MEB (3200x). Detalle dentro de la micrografía de la figura anterior. (A) fase Θ , (G) Zr_4Sn , (K) $Zr(\alpha)$.

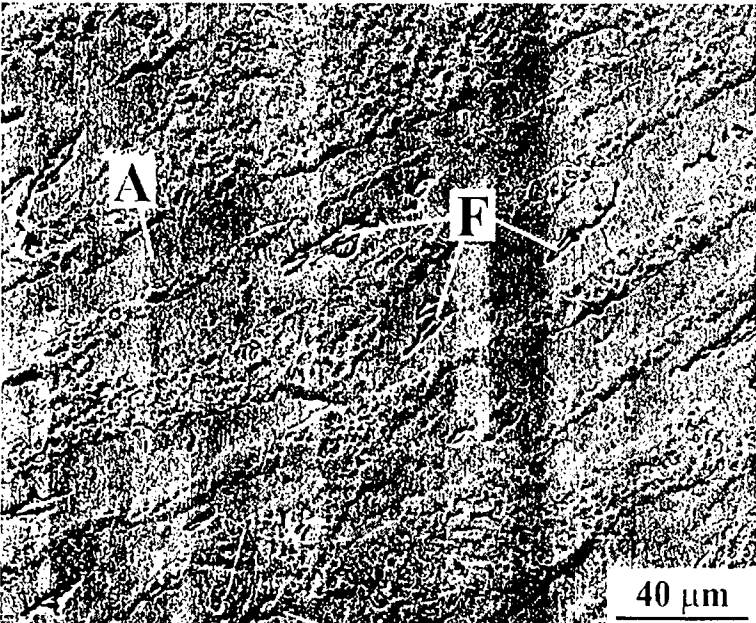


Figura 3.71

M08-900. Micrografía (320x) de MEB. Otra región de la muestra en donde quedan sin transformarse granos tipo (F) de la fase Zr_3Sn_3 . (A) fase Θ . Las fases Zr_4Sn y $Zr(\alpha)$ se encuentran en región de aspecto rugoso de la microestructura. Son difíciles de distinguir entre sí en esta micrografía.

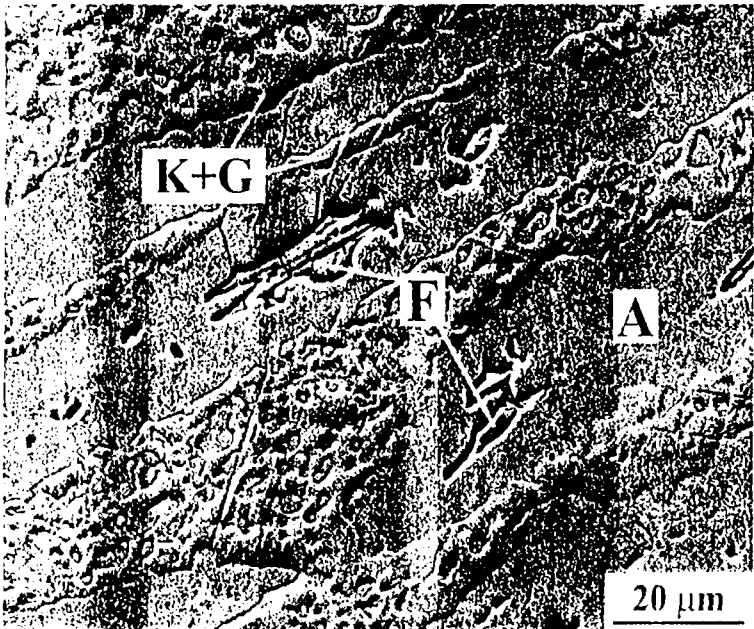
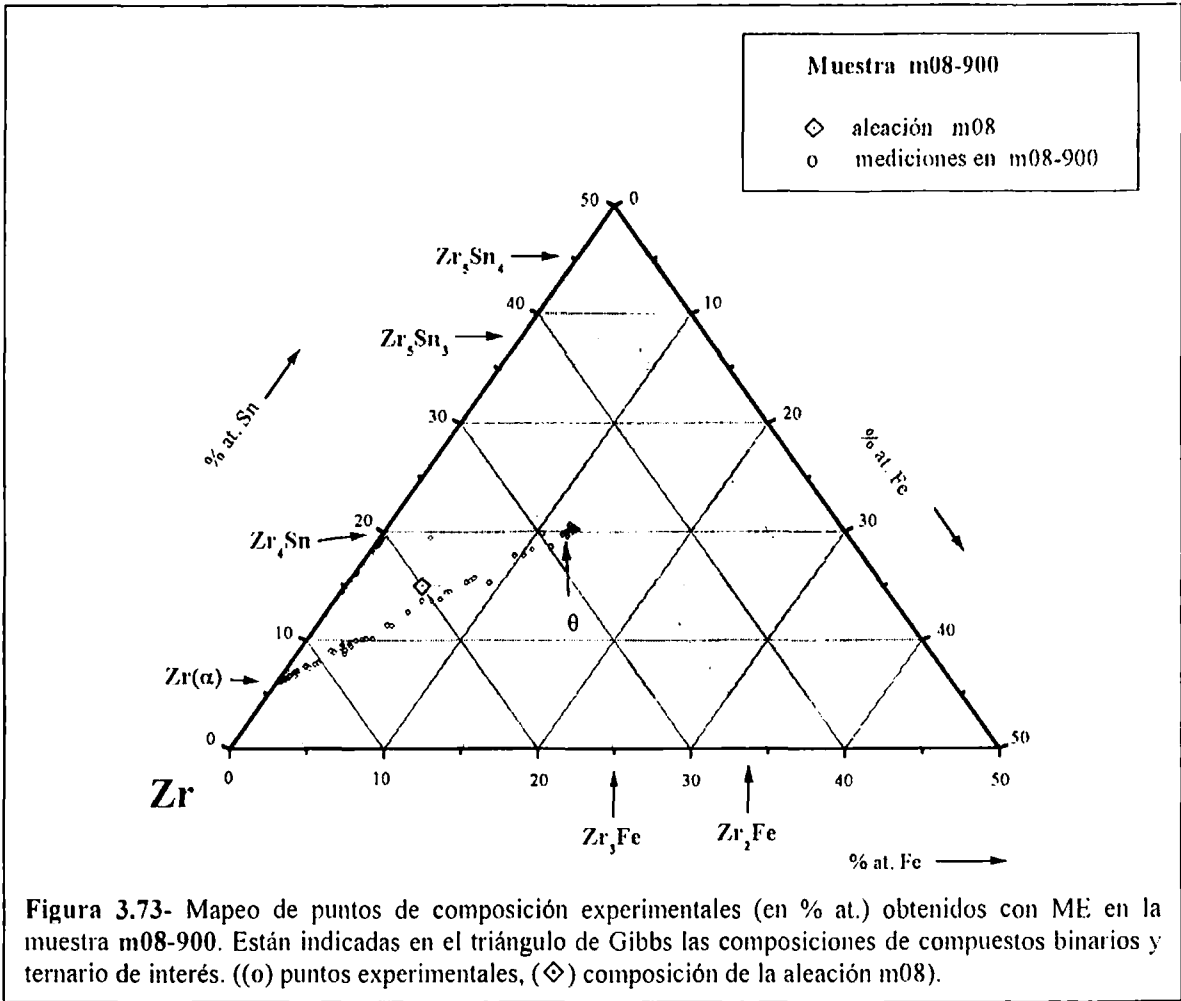


Figura 3.72

M08-900. Micrografía de MEB (640x). Detalle dentro de la micrografía de la figura anterior. (A) fase Θ , (F) Zr_3Sn_3 , (G) Zr_4Sn , (K) $Zr(\alpha)$.



El mapeo con el método TALF genera la figura que se observa en la **figura 3.73**. En ella se observa un contorno triangular con vértices en las fases consideradas en equilibrio: $Zr(\alpha)$, Θ y Zr_4Sn .

- Para la muestra **m09-900** vale parte de lo dicho para la m09-800. Esto es, se detectaron con ME las fases $Zr(\alpha)$, Θ y Zr_5Sn_3 , y no se pudo visualizar o distinguir con claridad metalográficamente la fase Zr_4Sn . Se observó además una fase de igual relación de composición entre el Zr y el Sn que la del compuesto Zr_5Sn_3 , pero que mostró un gran contenido de oxígeno en la medición de composición (alrededor de un 60 % at.). Metalográficamente también se muestra diferente a la fase Zr_5Sn_3 (**figuras 3.74 y 3.75**). En la **figura 3.76** se muestra una imagen y un mapco realizado con EDS en donde se puede observar que a pesar de tener distinto aspecto metalográfico, las fases indicadas como (F) y (F^0) tienen igual relación en el contenido de Zr y Sn. El mapco con el método TALF evidencia la presencia de las tres fases mencionadas y la posible presencia de puntos experimentales con la composición de Zr_4Sn (**figura 3.77**). En el diagrama de rayos-X de esta muestra se percibe con mayor intensidad que en la muestra tratada a 800 °C, el pico principal de difracción del compuesto Zr_4Sn (**figura A3.10c del Ap.3**).

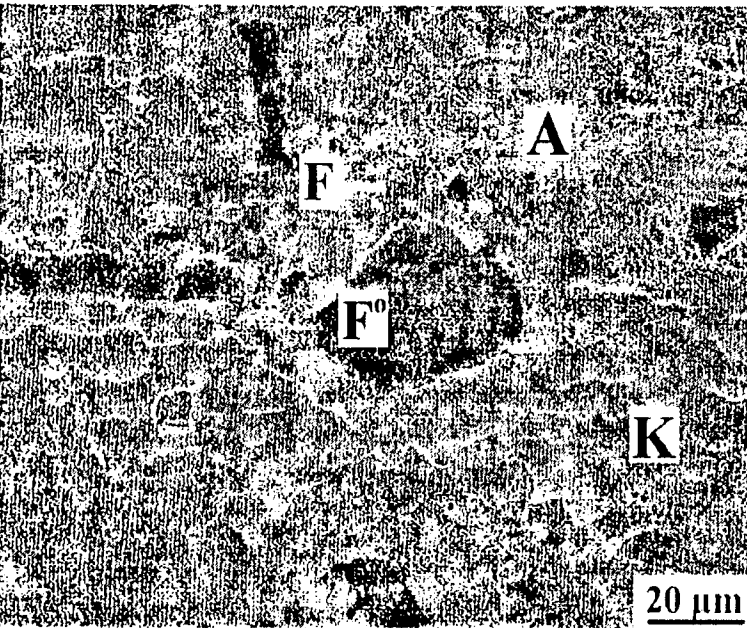


Figura 3.74
m09-900. Micrografía de MEB (800x). Aspecto general de la microestructura. Fases identificadas: (A) fase Θ , (F) Zr_5Sn_3 , (F^0) fase Zr_5Sn_3 con óxido, (K) $Zr(\alpha)$.

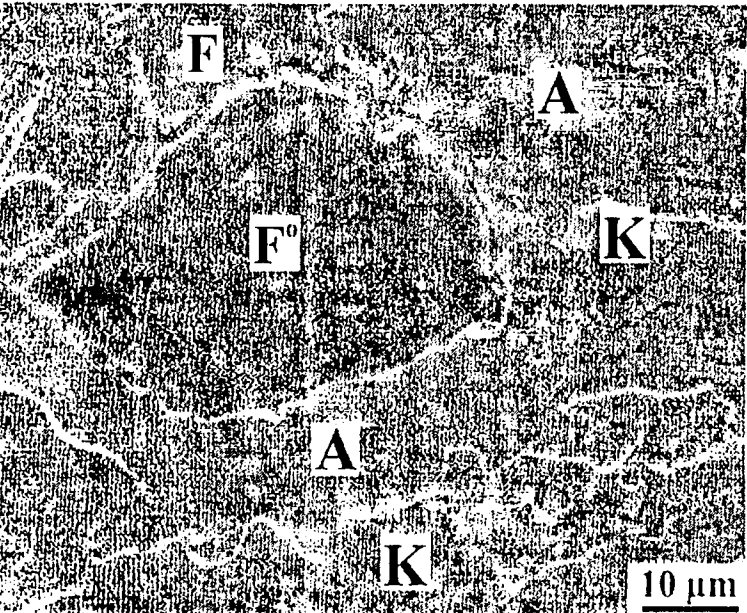


Figura 3.75
m09-900. Micrografía de MEB (3200x). Detalle dentro de la micrografía de la figura anterior. (A) fase Θ , (F) Zr_5Sn_3 , (F^0) fase Zr_5Sn_3 con óxido, (K) $Zr(\alpha)$.

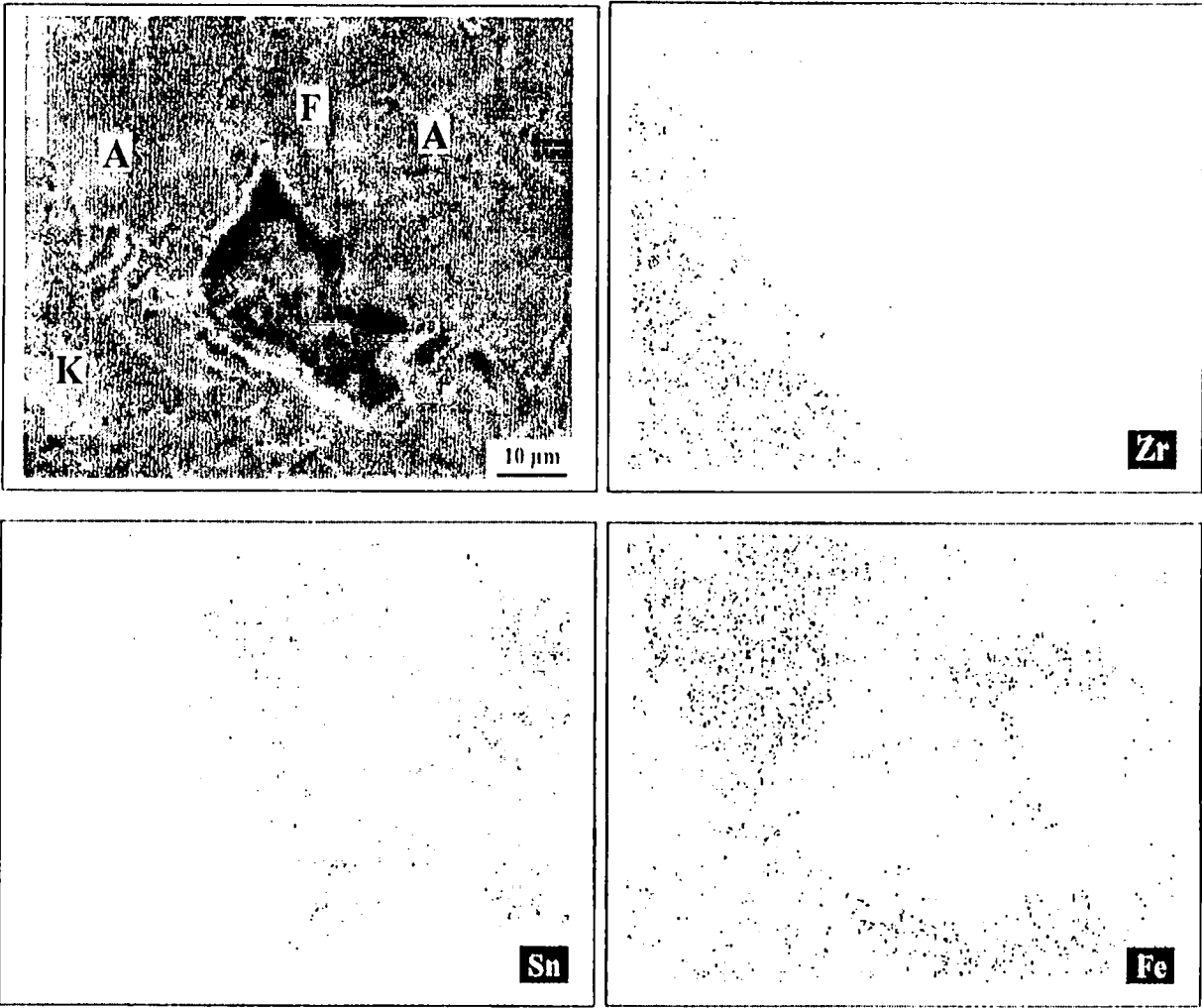
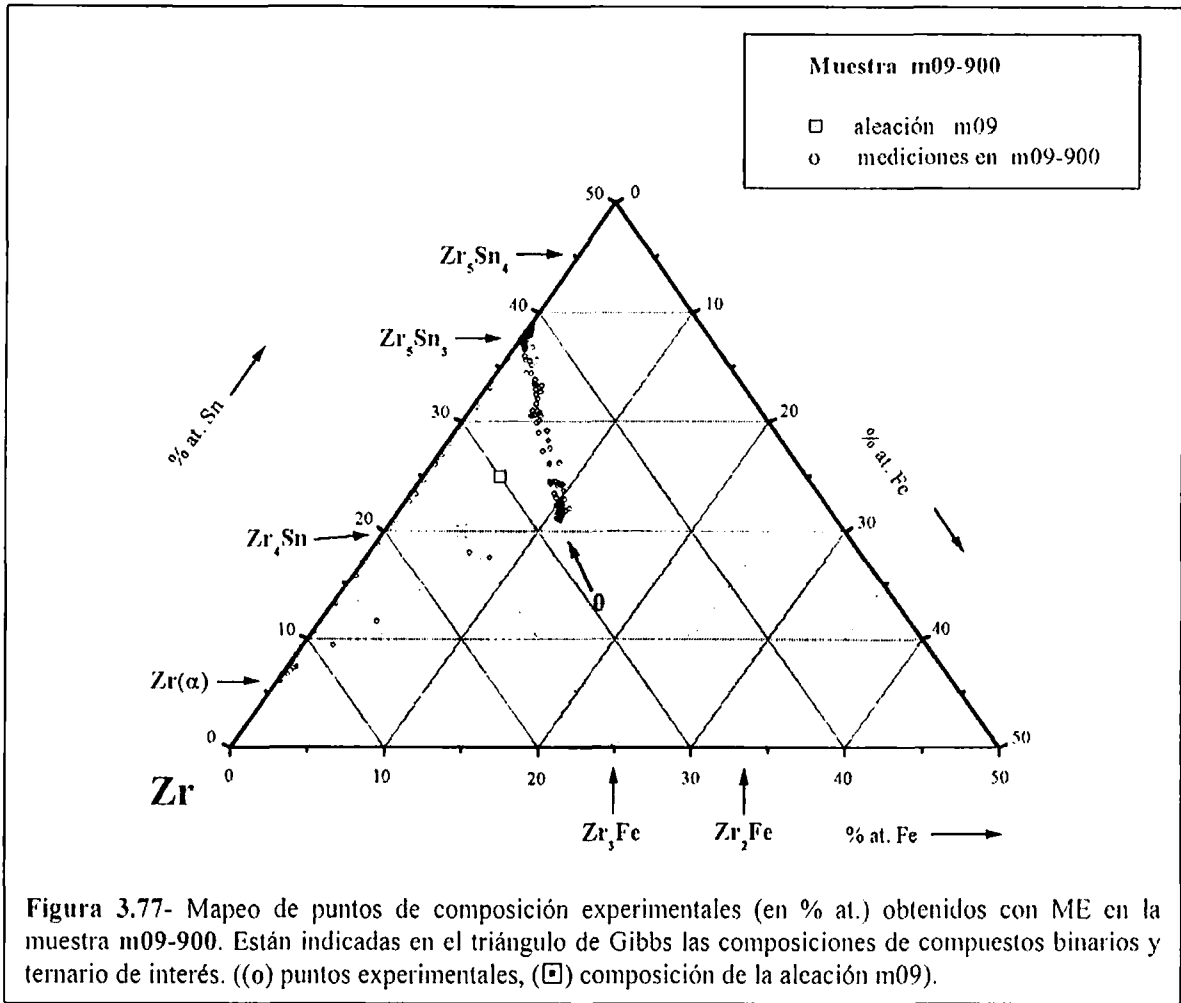


Figura 3.76- Micrografía de MEB (1600x) de la muestra m09-900. (A) Θ , (F) Zr_5Sn_3 , (K) $Zr(\alpha)$. También se muestran tres mapeos del sector fotografiado, realizados con EDS, de los elementos Zr, Sn y Fe . Los puntos oscuros del mapeo representan la presencia del elemento analizado.

En la tabla 3.16 se indican para las fases observadas: el compuesto identificado (con la estructura cristalográfica identificada con rayos-X), y el % atómico de cada elemento constituyente (obtenido con ME).

Sector 2 Muestra	Fases identificadas			Composición [% atómico]		
	Fase	Estructura cristalográfica				
		Sistema	Tipo	Zr	Sn	Fe
m08-900	Zr(α)	Hexagonal	Mg	93.8	6.1	0.1
	Zr ₄ Sn	Cúbica	Cr ₃ Si	80.1	19.7	0.2
	⊖	Hexagonal	Zr ₆ Al ₂ Co	68.6	20.9	10.5
M09-900	Zr(α)	Hexagonal	Mg	93.7	6.1	0.1
	Zr ₅ Sn ₃	Hexagonal	Mn ₅ Si ₃	62.2	37.5	0.3
	⊖	Hexagonal	Zr ₆ Al ₂ Co	67.7	21.5	10.8

Tabla 3.16- Fases identificadas en m08-900 y m09-900. Estructura cristalográfica y composición química.



3.6.3- Análisis de las muestras m11-900 y m12-900

Los resultados obtenidos para estas dos muestras son similares a los observados en las muestras correspondientes de 800°C. Es decir, en ambas se observa la presencia de la fase Zr_4Sn , tanto en los patrones de difracción de rayos-X como en las mediciones de microsonda electrónica.

- En la muestra **m11-900** (la de menor contenido de hierro, 1% at.) la fase Zr_4Sn es netamente mayoritaria. Se verifica además la presencia de la fase $Zr(\alpha)$ en menor proporción, y de la fase correspondiente al compuesto Θ en menor cantidad relativa aún (**figuras 3.78 y 3.79**). Se sigue observando la presencia, en muy escasa proporción, de la fase correspondiente al compuesto Zr_5Sn_3 . El diagrama de rayos-X de esta muestra también señala a los compuestos Zr_4Sn y $Zr(\alpha)$ como las fases mayoritarias, mientras que se distinguen con menor intensidad algunos picos del compuesto Θ (**figura A3.11c del Ap.3**). El mapeo con el método TALF genera la figura que se observa en la **figura 3.82**. A pesar de que no aparece claramente

definida la composición de la fase $Zr(\alpha)$, al igual que lo observado en la muestra m11-800 se ve delineado el triángulo de compatibilidad entre las fases Zr_4Sn , $Zr(\alpha)$ y Θ .

- En la muestra **m12-900** se observan las mismas tres fases principales que en m11-900 (Zr_4Sn , $Zr(\alpha)$ y Θ) pero con una redistribución en sus cantidades relativas (deducido de la observación metalográfica). Se observan las tres fases en cantidades aproximadamente iguales. También se observa la fase Zr_5Sn_3 , en escasa proporción (**figuras 3.80 y 3.81**). El diagrama de rayos-X (**figura A3.12c** del Ap.3) muestra los picos principales de los compuestos Zr_4Sn , $Zr(\alpha)$ y Θ . También indica una disminución apreciable de la presencia de picos del compuesto Zr_5Sn_3 , en comparación con lo observado en la misma muestra tratada a 800 °C. El mapeo con el método TALF genera la figura que se observa en la **figura 3.82**. Al igual que en la muestra m11-800 en este mapeo se puede delinear el triángulo de compatibilidad entre las fases Zr_4Sn , $Zr(\alpha)$ y Θ .

En la tabla 3.17 se indican para las fases observadas: el compuesto identificado (con la estructura cristalográfica identificada con rayos-X), y el % atómico de cada elemento constituyente (obtenido con ME).

Sector 2 Muestra	Fases identificadas			Composición [% atómico]		
	Fase	Estructura cristalográfica				
		Sistema	Tipo	Zr	Sn	Fe
m11-900	Zr(α)	Hexagonal	Mg	93.8	6.1	0.1
	Zr ₄ Sn	Cúbica	Cr ₃ Si	80.1	19.7	0.2
	⊖	Hexagonal	Zr ₆ Al ₂ Co	68.6	20.9	10.5
m12-900	Zr(α)	Hexagonal	Mg	93.8	6.1	0.1
	Zr ₄ Sn	Cúbica	Cr ₃ Si	80.1	19.7	0.2
	⊖	Hexagonal	Zr ₆ Al ₂ Co	68.6	20.9	10.5

Tabla 3.17- Fases identificadas en m11-900 y m12-900. Estructura cristalográfica y composición química.

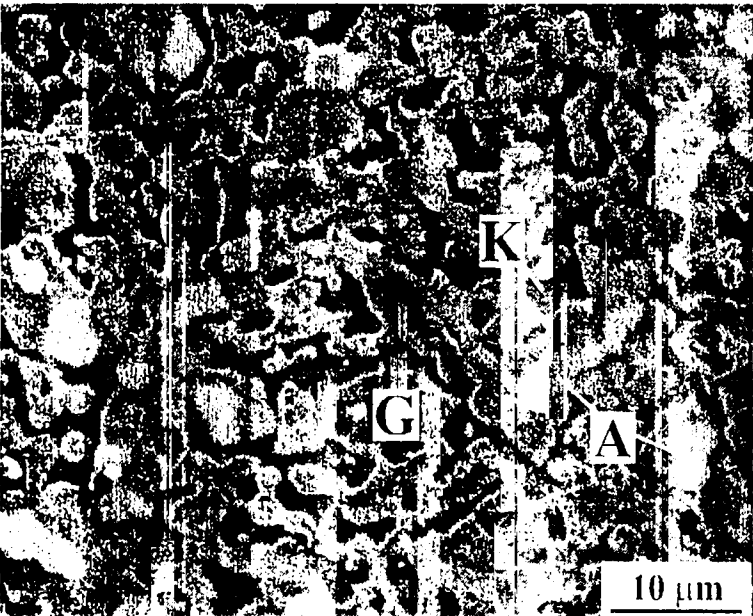


Figura 3.78
M11-900. Micrografía de MEB (1600x). Aspecto general de la microestructura. Fases identificadas: (A) fase Θ , (G) Zr_4Sn , (K) $Zr(\alpha)$.

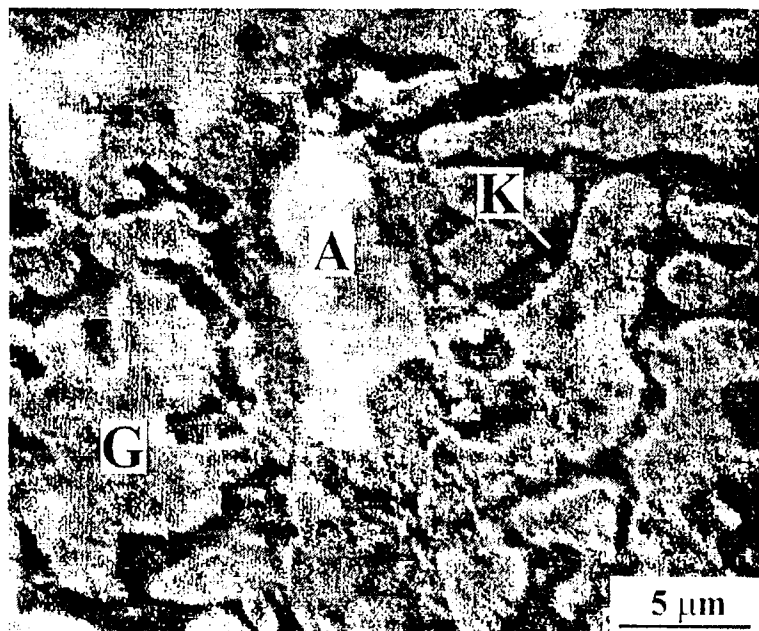


Figura 3.79

M11-900. Micrografía de MEB (3200x). Detalle dentro de la micrografía de la figura anterior. (A) fase Θ , (G) Zr_4Sn , (K) $Zr(\alpha)$.



Figura 3.80

M12-900. Micrografía de MEB (800x). Aspecto general de la microestructura. Fases identificadas: (A) fase Θ , (G) Zr_4Sn , (K) $Zr(\alpha)$, (F) Zr_5Sn_3 .

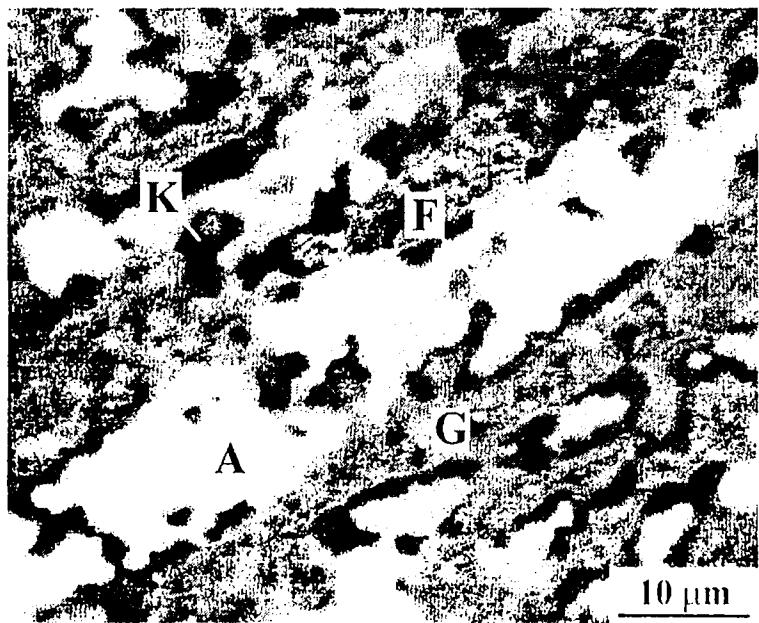
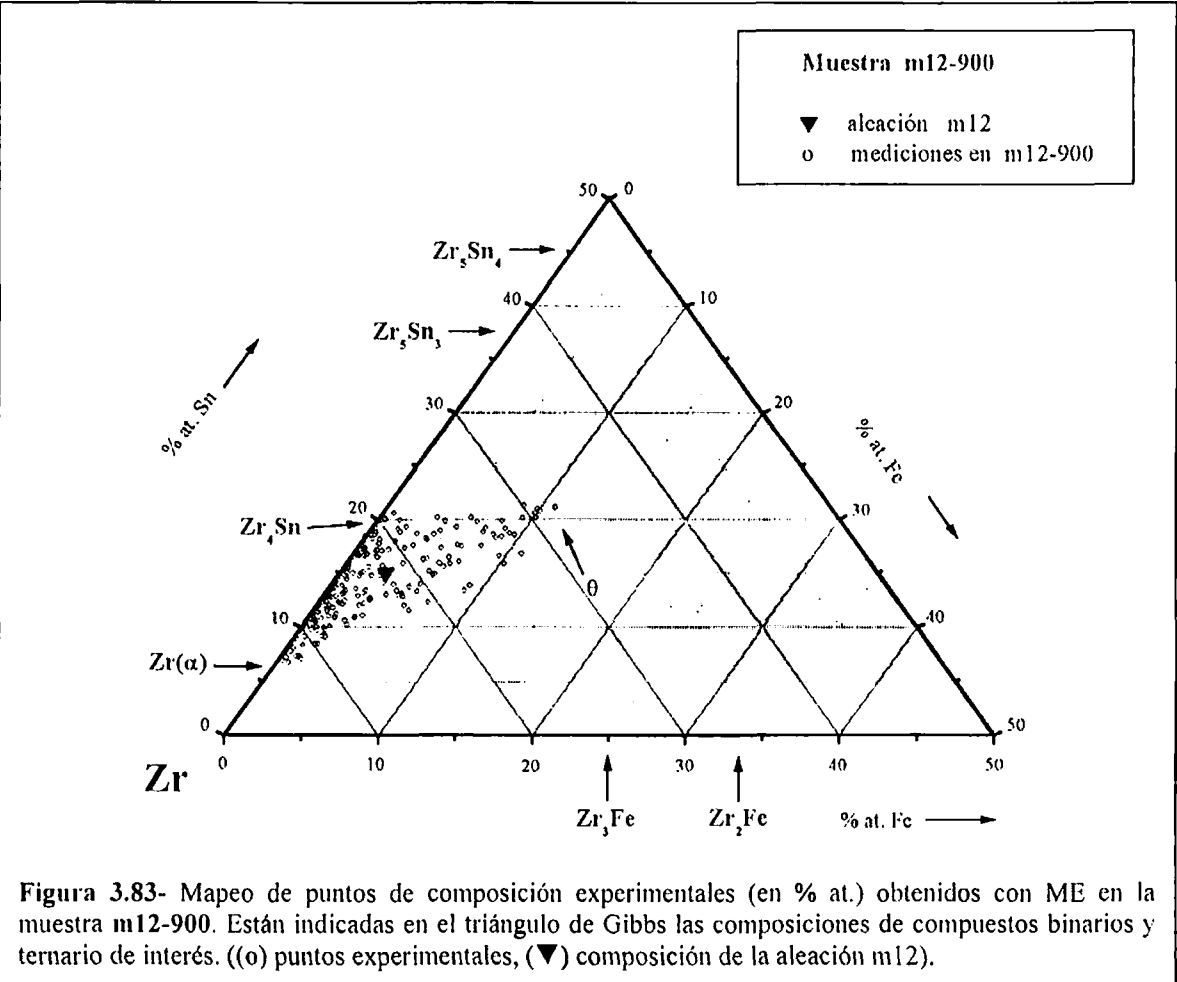
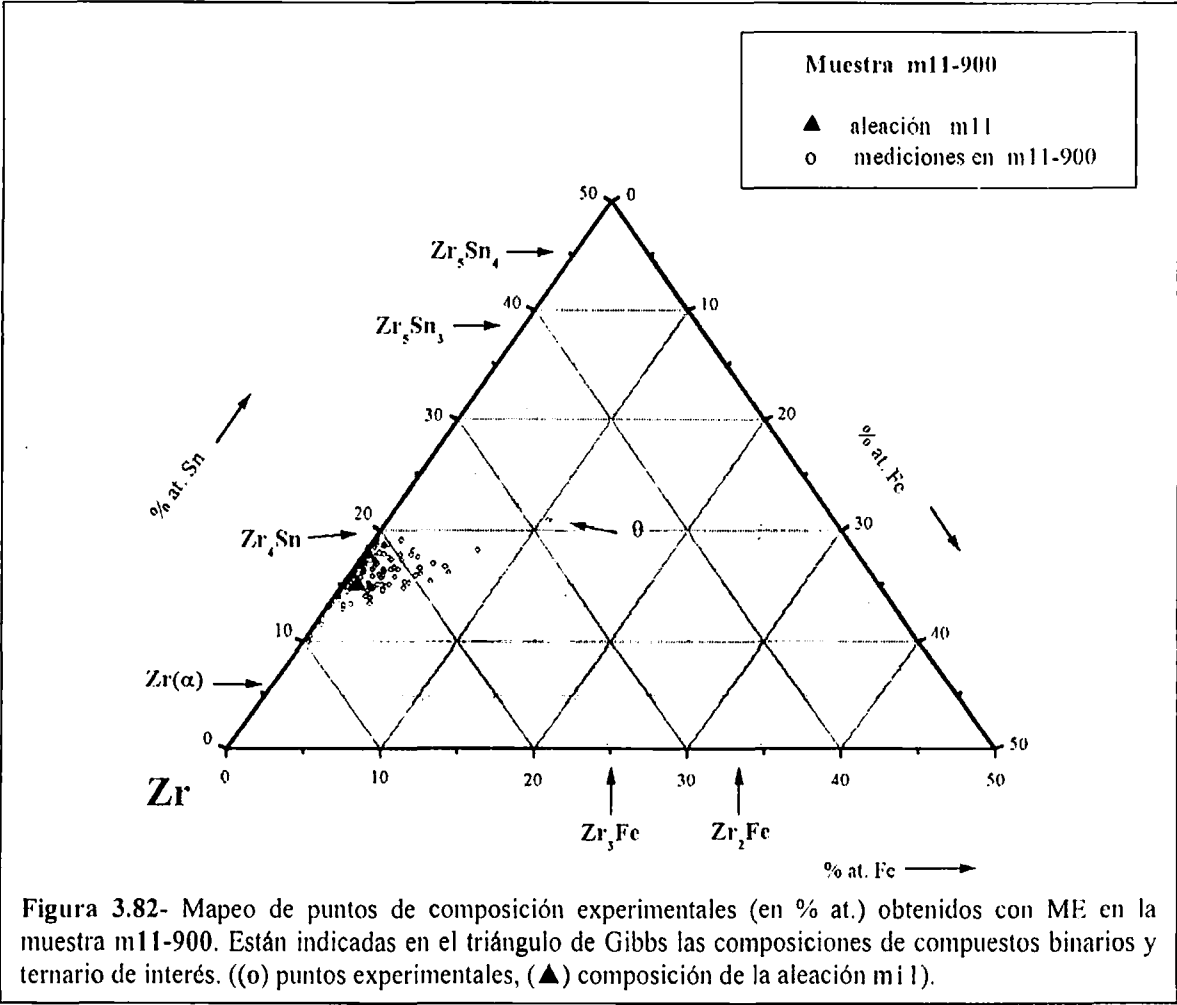


Figura 3.81

M12-900. Micrografía de MEB (3200x). Detalle dentro de la micrografía de la figura anterior. (A) fase Θ , (G) Zr_4Sn , (K) $Zr(\alpha)$, (F) Zr_5Sn_3 .



3.6.4- Breve discusión de los resultados del sector

En el análisis comparativo de los resultados obtenidos en estas cuatro muestras del Sector 2, se puso especial atención a los siguientes detalles:

- En las muestras m08-900, m11-900 y m12-900 existe la fase Zr_5Sn_3 como remanente de la aleación recién fundida, aunque en menor medida que lo observado en las mismas muestras a tratadas térmicamente a 800 °C.
- En la muestra m09-900 no se observó prácticamente la fase Zr_4Sn . En cambio sí se observó la fase $Zr(\alpha)$, y en importante proporción.
- En las muestras m11-900 y m12-900 es mucho más clara la presencia de la fase Zr_4Sn que en las mismas aleaciones a tratadas térmicamente a 800 °C.

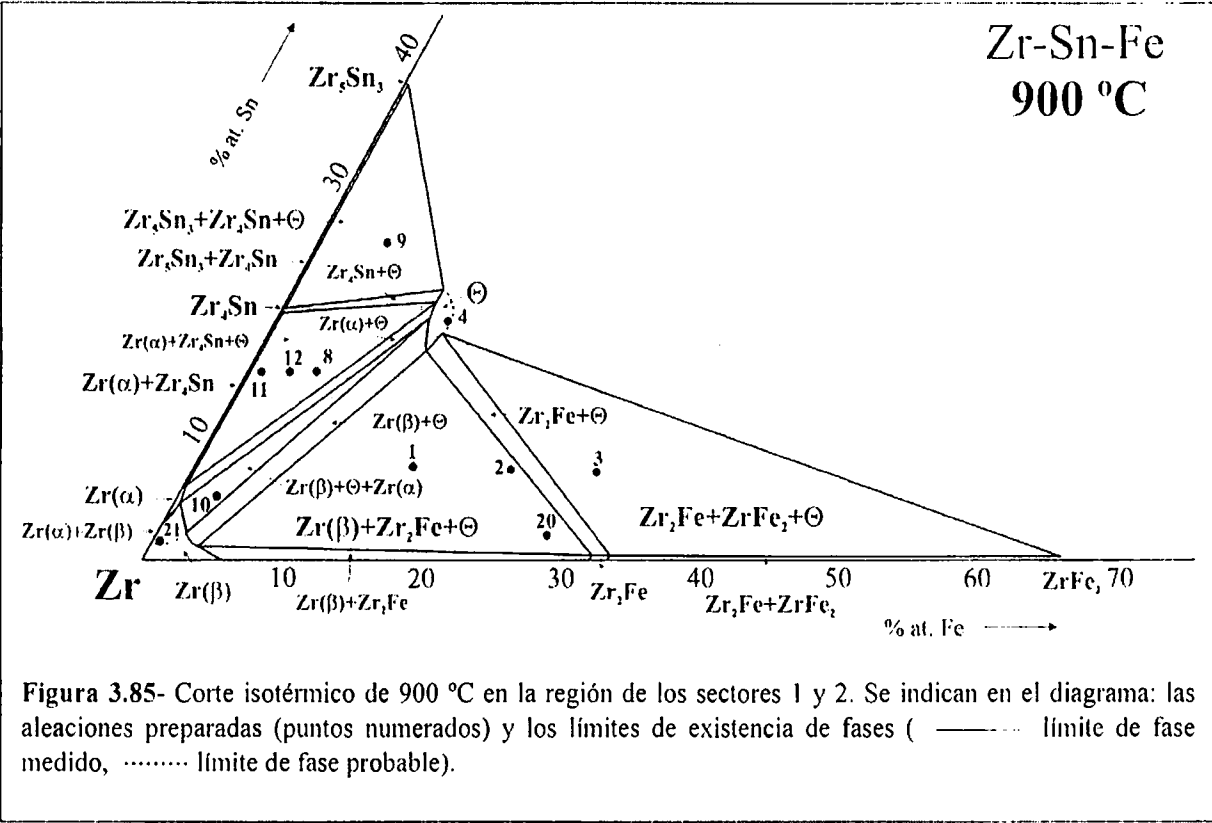
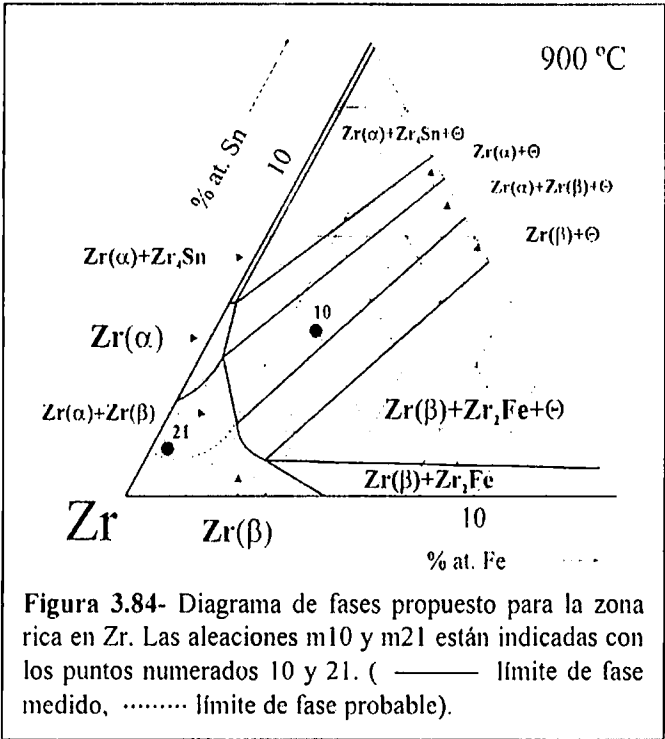
La evidencia experimental recogida para estas muestras es similar en algunos aspectos a lo observado en las mismas aleaciones tratadas a 800 °C. La discusión previamente realizada (apartado 3.2.4), referente a la mayor duración de los tratamientos térmicos de las muestras m11 y m12 respecto a los de las muestras m08 y m09, y a la lentitud evidenciada por el proceso de nucleación y crecimiento de la fase Zr_4Sn , es válida también para las mismas muestras tratadas a 900 °C. Sin embargo, es indudable que la mayor temperatura de tratamiento térmico ha favorecido a la formación de la fase Zr_4Sn .

Del análisis conjunto de lo expuesto se deduce que las muestras m08-900, m11-900 y m12-900 se encuentran en un mismo triángulo de compatibilidad entre las fases Zr_4Sn , $Zr(\alpha)$ y Θ . La muestra m09-900, por su parte, se encuentra en el triángulo de compatibilidad cuyos vértices son las fases Zr_4Sn , Zr_5Sn_3 y Θ .

3.6.5- Aleación m21 - Zona rica en zirconio – Diagrama de fases parcial 900 °C

Del análisis de los resultados de resistividad eléctrica en función de la temperatura realizado sobre esta aleación (previamente expuestos en este trabajo en apartado 3.2.5), sumado al conjunto total de resultados obtenidos para la temperatura de 900 °C, especialmente de las muestras m01-900, m10-900, m08-900, m11-900 y m12-900, y con el agregado de los resultados de los trabajos de Tanner y col. [7] y de Korotkova [10] se propone el diagrama de fases en la zona rica en zirconio (figura 3.84)

Sumada esta última propuesta, se traza el diagrama de fases correspondiente a los sectores 1 y 2 completados con la zona rica en Zr (figura 3.85).



3.7- SECTOR 3 - Tratamientos térmicos a 900 °C

3.7.1- Aleaciones del sector: m13, m14, m19.

Estas aleaciones fueron diseñadas para investigar el sector del diagrama ternario comprendido entre los compuestos Θ , Zr_5Sn_3 y $ZrFe_2$. Los contenidos de Zr, Sn y Fe de las mismas, y la duración del tratamiento térmico de 900 °C se reiteran en la tabla 3.18.

Sector 3 muestra	Composición [% atómico]			Composición [% peso]			Tratamiento térmico	
	Zr	Sn	Fe	Zr	Sn	Fe	T [°C]	t [hs.]
m13-900	62.5	30.0	7.5	58.9	36.8	4.5	900	1411
m14-900	60.0	20.0	20.0	61.1	26.5	12.5	900	1293
m19-900	62.5	25.0	12.5	60.9	31.7	7.5	900	1293

Tabla 3.18- Composición de las muestras del Sector 3. Tratamiento térmico de 900 °C.

3.7.2- Análisis de las muestras m13-900, m14-900, m19-00

Al igual que para las mismas muestras tratadas a 800°C, en estas tres muestras se observaron e identificaron las mismas tres fases en todas ellas. Estas fases corresponden a los compuestos Zr_5Sn_3 , Θ y $ZrFe_2$.

Un análisis comparativo de la microestructura de las tres muestras mostró resultados similares a los observados para la temperatura de 800°C:

- Una presencia importante de fase Zr_5Sn_3 en m13-900, que disminuye con las muestras m19-900 y m14-900.
- La presencia de la fase $ZrFe_2$ crece a medida que se observa esta disminución de Zr_5Sn_3 .
- La mayor presencia relativa de Θ se observa en m19-900.

No se observaron variaciones importantes en los diagramas de rayos-X de estas muestras con respecto a las correspondientes a 800°C (**figuras A3.13c y A3.15c** del Ap.3).

En las **figuras 3.86 y 3.87** se muestra el aspecto típico de la microestructura de la muestra m14-900. El aspecto de m19-900 (**figuras 3.88 y 3.89**) es similar al de m14-900, con la redistribución de cantidades de fase arriba señaladas. De la muestra m13-900 no se pudo obtener una buena imagen de su microestructura. Esta muestra se degradó totalmente en pocas horas.

Los mapeos realizados con el método TALF se indican en las **figuras 3.90 a 3.92**. En todos ellos se evidencia la figura de contorno triangular con vértices en las composiciones correspondientes a las fases antes mencionadas (Θ , Zr_5Sn_3 , y $ZrFe_2$). En m13-900 y m19-900 se midieron unos pocos puntos de fase Zr_2Fe .

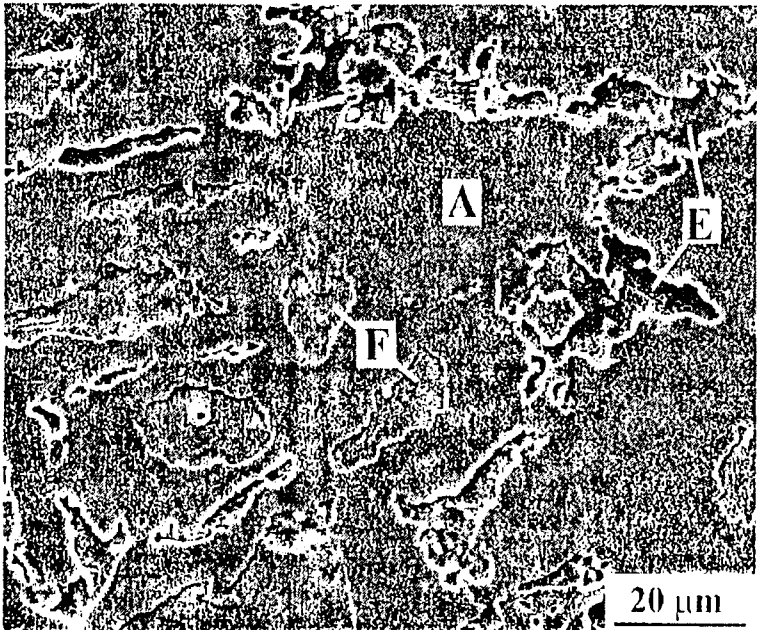


Figura 3.86

m014-900. micrografia (800x) tomada con microscopio electrónico de barrido (MEB). Fases identificadas: (A) Θ , (E) ZrFe_2 , (F) Zr_5Sn_3 .

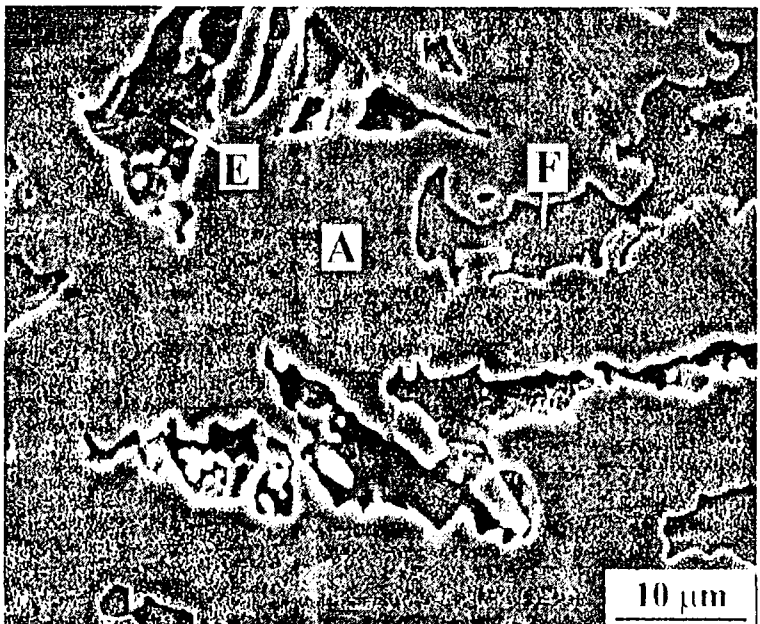


Figura 3.87

m014-900. Micrografia de MEB (1600x). Detalle dentro de la micrografia anterior. (A) Θ , (E) ZrFe_2 , (F) Zr_5Sn_3 .



Figura 3.88

M19-900. Micrografia de MEB (500x). Fases identificadas: (A) Θ , (E) ZrFe_2 , (F) Zr_5Sn_3 .

De los resultados obtenidos se deduce que a 900°C las tres muestras están en el mismo triángulo de compatibilidad de tres fases en equilibrio: Zr_5Sn_3 , fase Θ y $ZrFe_2$. Las cantidades relativas de las fases observadas en cada muestra concuerdan en forma correcta con la ubicación de las aleaciones dentro del triángulo de compatibilidad (regla de la palanca ternaria).

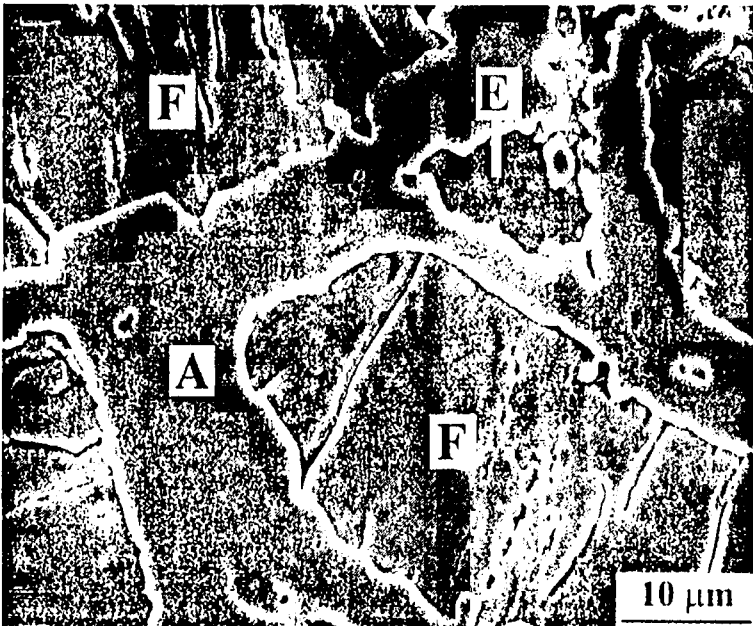
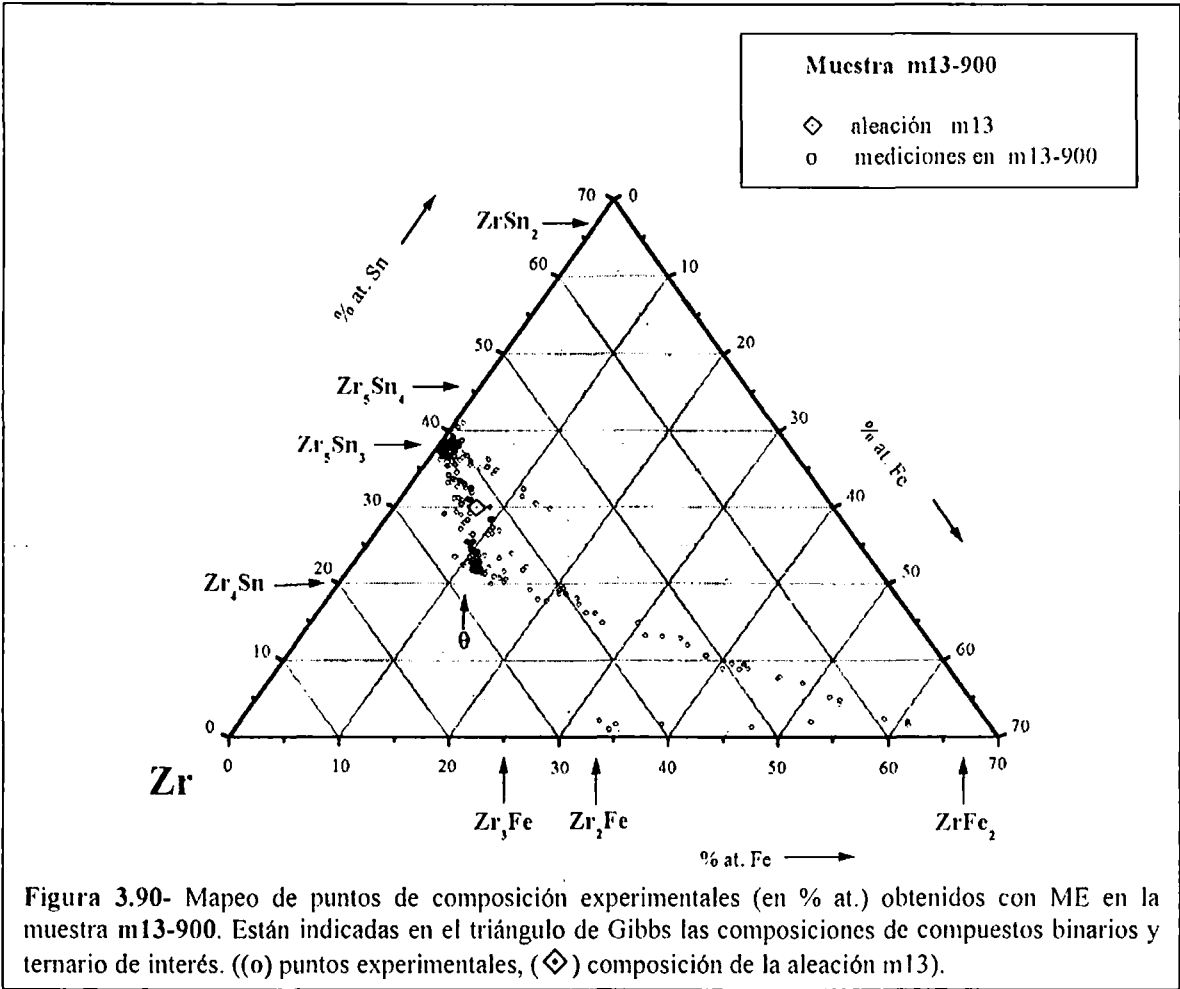
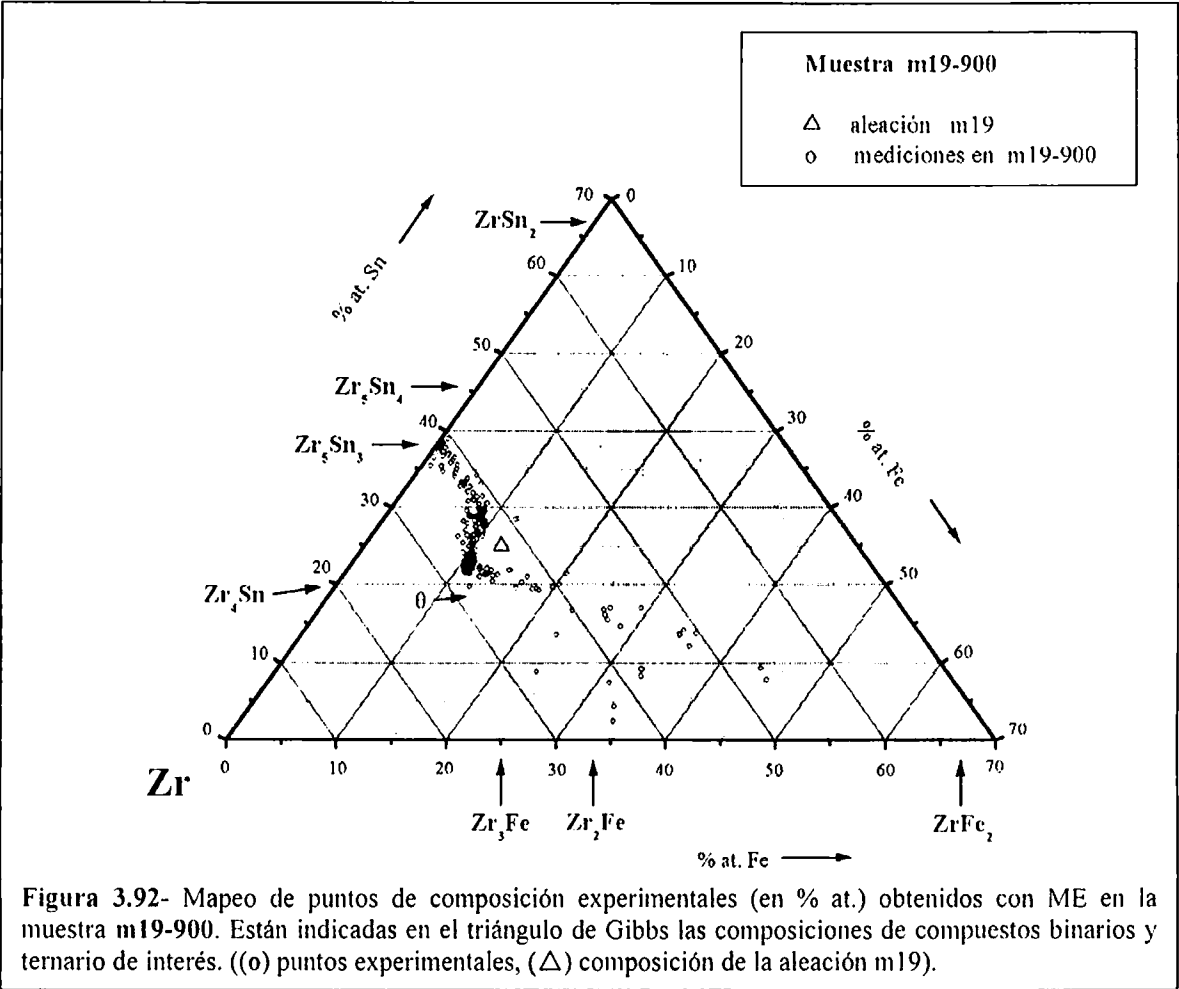
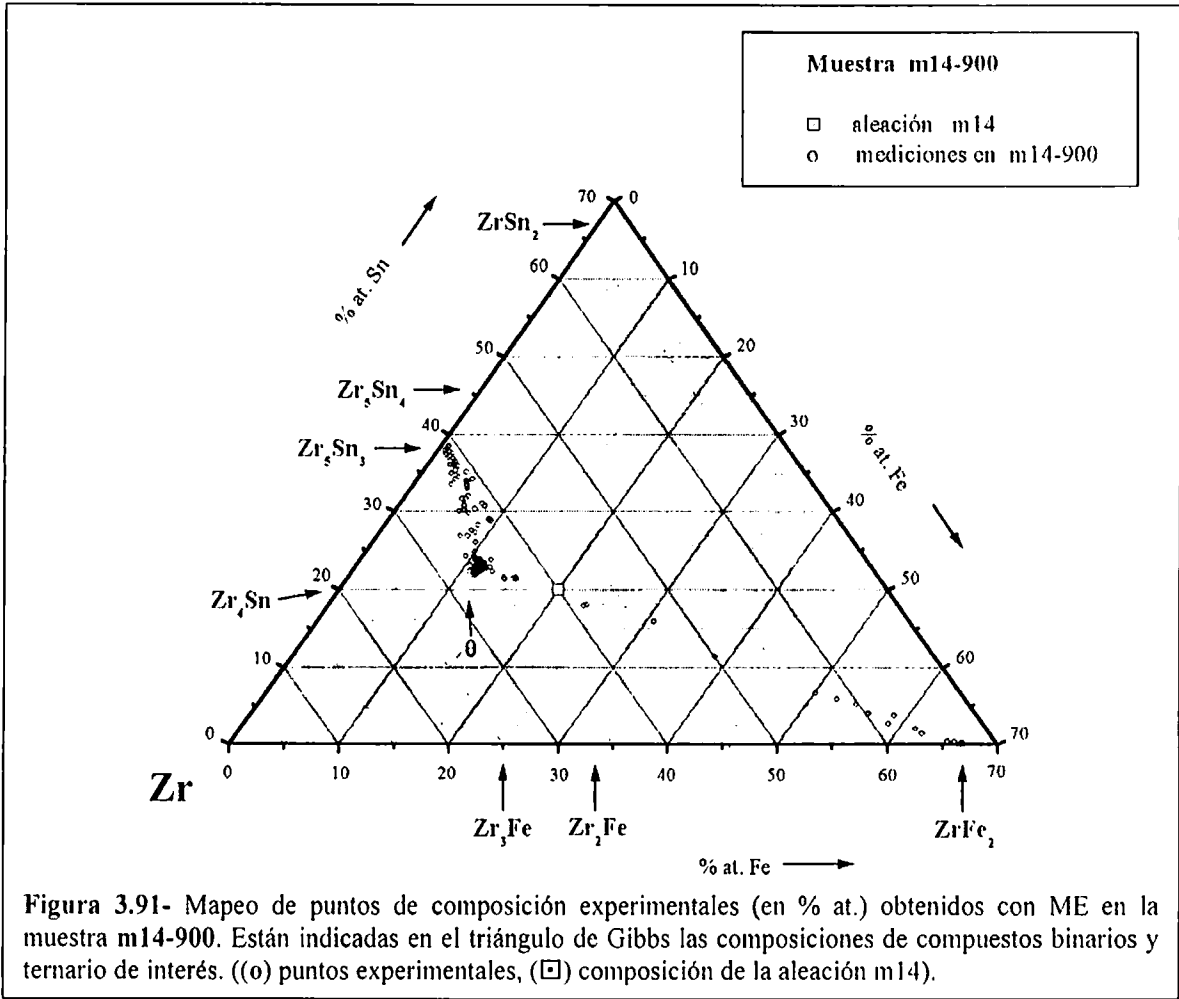


Figura 3.89

M19-900. Micrografía (1500x) tomada con MEB. Detalle dentro de la micrografía anterior. (A) Θ , (E) $ZrFe_2$, (F) Zr_5Sn_3 .





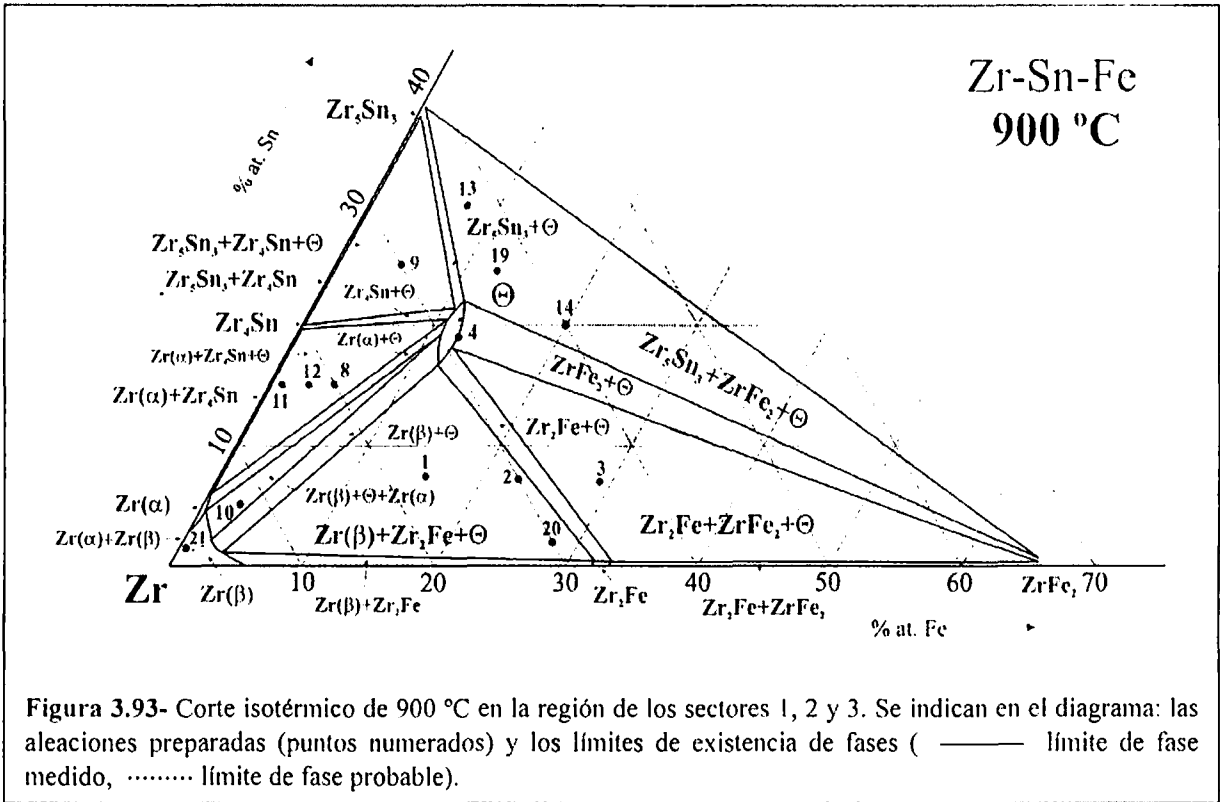
En la tabla 3.19 se indican para las fases observadas: el compuesto identificado (con la estructura cristalográfica identificada con rayos-X), y el % atómico de cada elemento constituyente (obtenido con ME).

Sector 3 Muestra	Fases identificadas			Composición [% atómico]		
	Fase	Estructura cristalográfica				
		Sistema	Tipo	Zr	Sn	Fe
m13-900	Zr ₅ Sn ₃	Hexagonal	Mn ₅ Si ₃	61.5	38.2	0.3
	ZrFe ₂	Cúbica	Cu ₂ Mg	33.3	1.1	65.6
	⊖	Hexagonal	Zr ₆ Al ₂ Co	66.7	22.0	11.3
m14-900	Zr ₅ Sn ₃	Hexagonal	Mn ₅ Si ₃	61.5	38.2	0.3
	ZrFe ₂	Cúbica	Cu ₂ Mg	33.3	1.1	65.6
	⊖	Hexagonal	Zr ₆ Al ₂ Co	66.7	22.0	11.3
m19-900	Zr ₅ Sn ₃	Hexagonal	Mn ₅ Si ₃	61.5	38.2	0.3
	ZrFe ₂	Cúbica	Cu ₂ Mg	33.3	1.1	65.6
	⊖	Hexagonal	Zr ₆ Al ₂ Co	66.7	22.0	11.3

Tabla 3.19- Fases identificadas en muestras del Sector 3 a 900 °C. Estructura cristalográfica y composición química.

3.7.3- Diagrama de fases parcial para el corte isotérmico de 900 °C

En la figura 3.93 se vuelcan los resultados obtenidos para este sector en forma de diagrama de fases ternario. Se trazan en este diagrama los resultados acumulados en los tres sectores hasta ahora analizados.



3.8- SECTOR 4 – Tratamientos térmicos a 900 °C

3.8.1- Aleaciones del sector: m05, m06, m07, m15, m16, m17, m18

Como se expuso previamente, este conjunto de aleaciones se diseñó y fabricó para investigar el diagrama de fases en la región más rica en contenido de Sn, y se encuentra cubriendo un amplio sector del diagrama ternario. Sus composiciones parten desde el binario Zr-Sn (entre el compuesto Zr_5Sn_3 hasta el Sn puro) hacia el centro del diagrama ternario.

En primer término se fabricaron y trataron las aleaciones m05, m06 y m07, y en función de resultados obtenidos en ellas se fabricaron y analizaron las cuatro restantes. Los contenidos de Zr, Sn y Fe de las mismas y la duración del tratamiento térmico de 900 °C se reiteran en la tabla 3.20.

Sector 4 muestra	Composición [% atómico]			Composición [% peso]			Tratamiento térmico	
	Zr	Sn	Fe	Zr	Sn	Fe	T [°C]	t [hs.]
m05-900	50.0	40.0	10.0	46.2	48.1	5.7	900	432
m06-900	40.0	50.0	10.0	36.0	58.5	5.5	900	432
m07-900	20.0	70.0	10.0	17.1	77.7	5.2	900	432
m15-900	40.0	20.0	40.0	44.2	28.7	27.1	900	1411
m16-900	27.9	36.6	35.5	28.69	48.96	22.35	900	1411
m17-900	40.0	43.0	17.0	37.6	52.6	9.8	900	1411
m18-900	35.0	50.0	15.0	32.0	59.6	8.4	900	1411

Tabla 3.20- Composición de las muestras del Sector 4. Tratamiento térmico de 900 °C.

3.8.2- Análisis de las muestras m05-900, m06-900 y m07-900

La inspección metalográfica, combinada con las otras técnicas de análisis, permite realizar las siguientes apreciaciones:

- En la muestra **m05-900** se observan sólo dos fases: las correspondientes a los compuestos Zr_5Sn_4 y X. En las **figuras 3.94 y 3.95** se muestran dos micrografías con la microestructura típica observada en esta muestra. A diferencia de la m05-800, en esta muestra la fase N prácticamente no fue observada. El diagrama de rayos-X confirma la presencia mayoritaria del compuesto Zr_5Sn_4 , y la presencia de los picos de difracción adjudicados a la fase X (**figura A3-16c** del Ap.3). Aparecen en el mismo diagrama escasos picos de difracción adjudicados al compuesto N. El mapeo procesado con el método TALF se muestra en la **figura 3.96**. En el mapeo se observa que la aleación m05 se encuentra a esta temperatura sobre un campo de dos fases: Zr_5Sn_4 y X.
- La **m06-900** ha sido la muestra que más rápidamente se degradó de todas las analizadas. Tan rápida fue su destrucción que no dio posibilidades de realizar ningún análisis sobre ella.

- En la muestra **m07-900** se observó la presencia de las mismas tres fases principales que en la m07-800. Estas fases corresponden a: $ZrSn_2$, Sn y Θ . El difractograma de esta muestra es coincidente con esta observación (**figura A3.18c** del Ap.3). A esta muestra se le aplicó el método TALF parcialmente. Las corridas automáticas con ME no fueron azarosas sino que fueron realizadas directamente sobre los distintos tipos de granos observados. Facilitó esta tarea el hecho de que la microestructura de esta muestra se “reveló” con el pulido mecánico, sin necesidad de ataque químico. En la misma **figura 3.96** antes mencionada se muestra el resultado del mapeo.

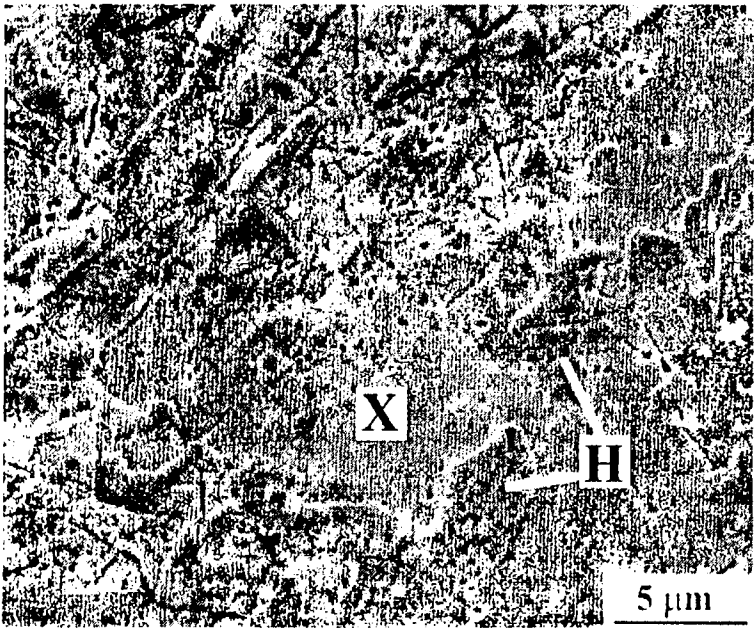


Figura 3.94

M05-900. Micrografía (3200x) de MEB. Aspecto general de la microestructura. Fases identificadas: (H) Zr_5Sn_4 , (X) fase X.

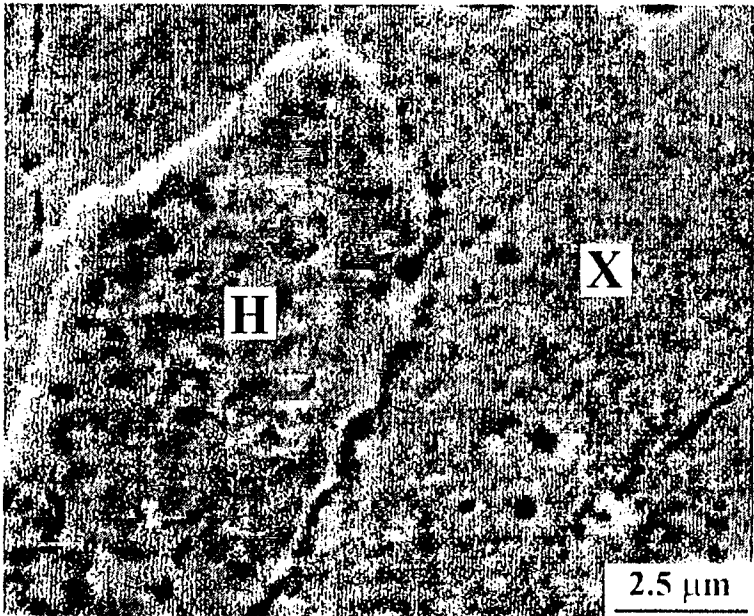
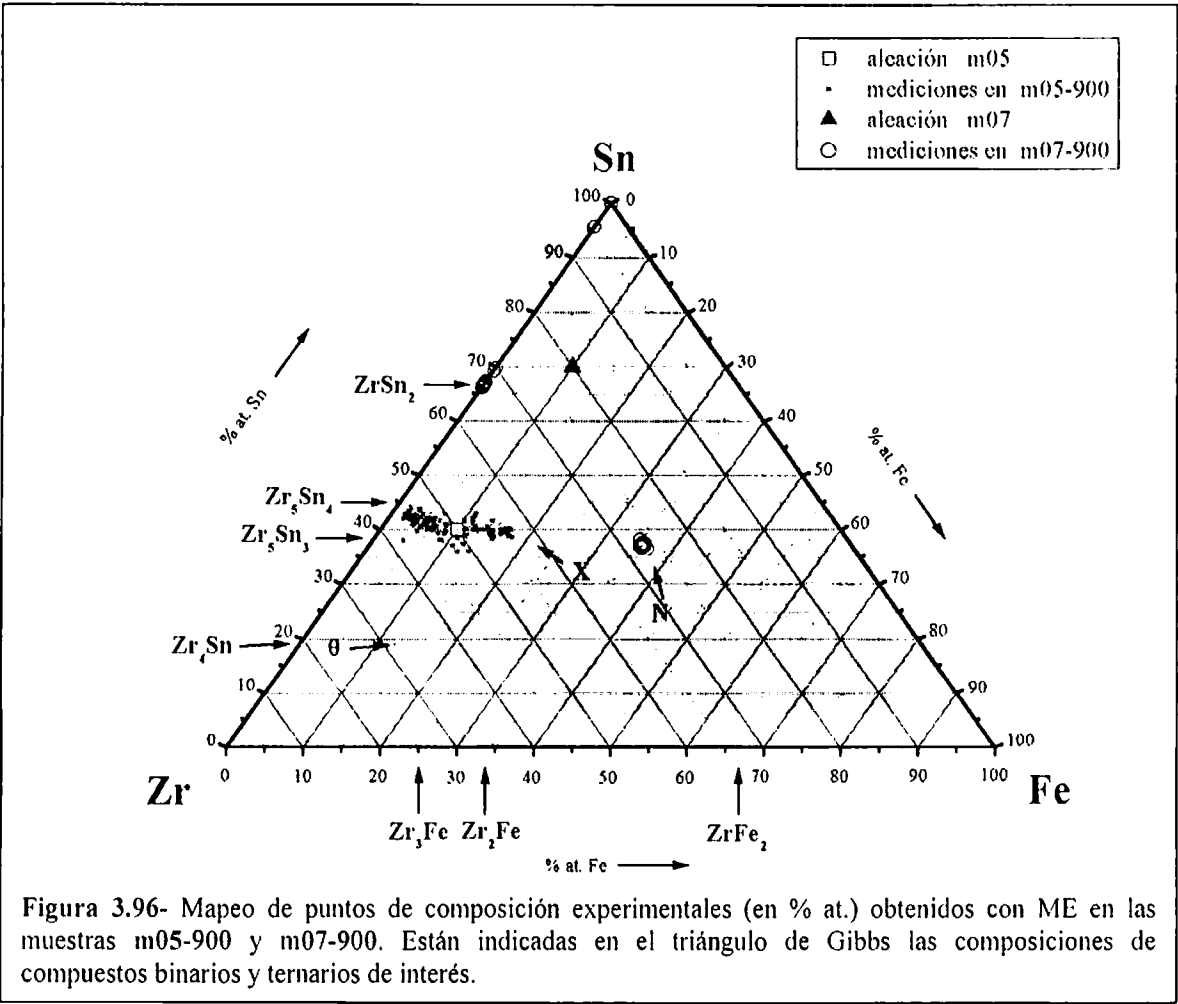


Figura 3.95

M05-900. Micrografía de MEB (6400x). Detalle dentro de la micrografía anterior. (H) Zr_5Sn_4 , (X) fase X.



En la tabla 3.21 se indican para las fases observadas en las muestras m05-900 y m07-900: el compuesto identificado (con la estructura cristalográfica identificada con rayos-X), y el % atómico de cada elemento constituyente. Puesto que se considera que la muestra m05-900 se encuentra en un campo de dos fases con un ancho apreciable, se indican los dos valores extremos de la franja de composición medidos para cada uno de los compuestos.

Sector 4 Muestra	Fases identificadas			Composición [% atómico]		
	Fase	Estructura cristalográfica				
		Sistema	Tipo	Zr	Sn	Fe
M05-900	Zr ₅ Sn ₄	Hexagonal	Ti ₅ Ga ₄	54.5	42.7	2.8
	54.3			39.3	6.4	
	fase X	-	-	43.0	40.0	17.0
				43.6	38.7	17.7
M07-900	ZrSn ₂	Ortorrónica	TiSi ₂	32.9	67.0	0.1
	Sn	Tetragonal	Sn(β)	0.1	99.8	0.1
	Fase N	-	-	27.0	38.1	35.0

Tabla 3.21- Fases identificadas en m05-900 y m07-900. Estructura cristalográfica y/o composición química.

3.8.3- Muestras m16-900, m17-900 y m18-900

Los resultados obtenidos en estas muestras son similares a los obtenidos en las mismas aleaciones tratadas térmicamente a 800°C. Esto es:

- La muestra **m16-900** es una muestra inhomogénea pero con una gran proporción de fase N. Se observaron metalográficamente granos de $ZrSn_2$, y de X (**figuras 3.97 y 3.98**). No hay grandes diferencias en el diagrama de rayos-X de esta muestra respecto al de la muestra m16-800. En el diagrama se observan principalmente los picos de difracción adjudicados al compuesto N, así como picos correspondientes a $ZrSn_2$, Zr_5Sn_4 y X (**figura A3.19b del Ap.3**). El método TALF aplicado a esta muestra indica una concentración de puntos experimentales alrededor de la composición nominal de la aleación m16 (**figura 3.101**). Se observa también una dispersión de puntos de composición hacia la esquina rica en Fe.
- La **m17-900** presenta en su microestructura a la fase X como mayoritaria. Se observan también pequeños granos de Zr_5Sn_4 y $ZrSn_2$ (**figura 3.99**). El diagrama de rayos-X muestra a los picos de la fase X como principales, y a algunos picos de fases secundarias como $ZrSn_2$, Zr_5Sn_4 , N y Sn (**figura A3.20c del Ap.3**). El método TALF se aplicó parcialmente; se trazó sobre una región homogénea de fase X y generó una distribución de puntos experimentales prácticamente puntual y de la misma composición de la aleación m17 (**figura 3.102**).
- La muestra **m18-900** presenta a las fases $ZrSn_2$, X y N (**figura 3.100**). El diagrama de rayos-X es compatible con esta observación. Los picos principales del difractograma corresponden a estos tres compuestos mencionados (**figura A3.20c del Ap.3**). El mapeo generado con el método TALF genera la figura de contorno triangular que se observa en la **figura 3.103**. En ella se aprecia claramente que los vértices del triángulo corresponden a las composiciones de la fases consideradas en equilibrio en esta región y a esta temperatura: **$ZrSn_2$, X y N**.

En la tabla 3.22 se indican para las fases observadas en las tres muestras analizadas: el compuesto identificado (con la estructura cristalográfica identificada con rayos-X), y el % atómico de cada elemento constituyente.

Sector 4 Muestra	Fases identificadas			Composición [% atómico]		
	Fase	Estructura cristalográfica				
		Sistema	Prototipo	Zr	Sn	Fe
M16-900	fase N	-	-	26.8	37.3	35.9
M17-900	fase X	-	-	40.0	43.1	16.9
M18-900	ZrSn ₂	Ortorrónica	TiSi ₂	33.9	65.9	0.2
	Fase X	-	-	38.2	43.1	18.7
	Fase N	-	-	28.1	37.1	34.9

Tabla 3.22- Fases identificadas en m16-900, m17-900 y m18-900. Estructura cristalográfica y/o composición química.

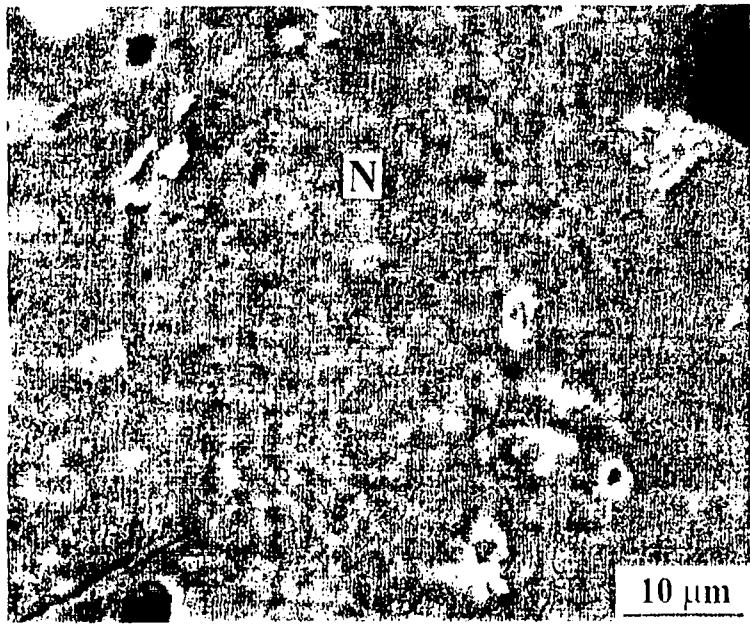


Figura 3.97

M16-900. Micrografía de MEB (1600x). Matriz de fase N (N), con algunos granos pequeños de fase X.



Figura 3.98

M16-900. Micrografía (3200x) de MEB. Detalle dentro de la micrografía anterior. (N) fase N, (X) fase X.

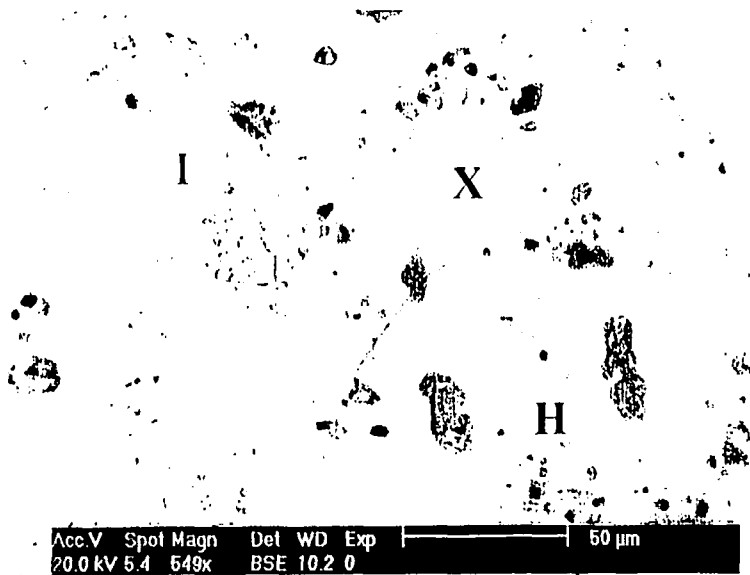


Figura 3.99

M17-900. Micrografía (550x) de MEB. Aspecto general de la microestructura. Fases identificadas (H) Zr_3Sn_4 , (I) $ZrSn_2$, (X) fase X.

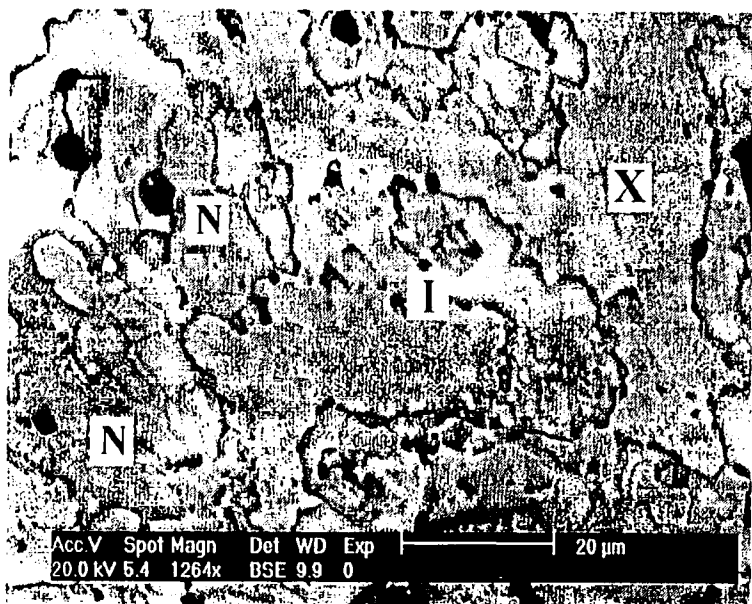


Figura 3.100

M18-900. Micrografía de MEB (1264x). Aspecto general de la microestructura. Fases identificadas: (I) ZrSn₂, (N) fase N, (X) fase X.

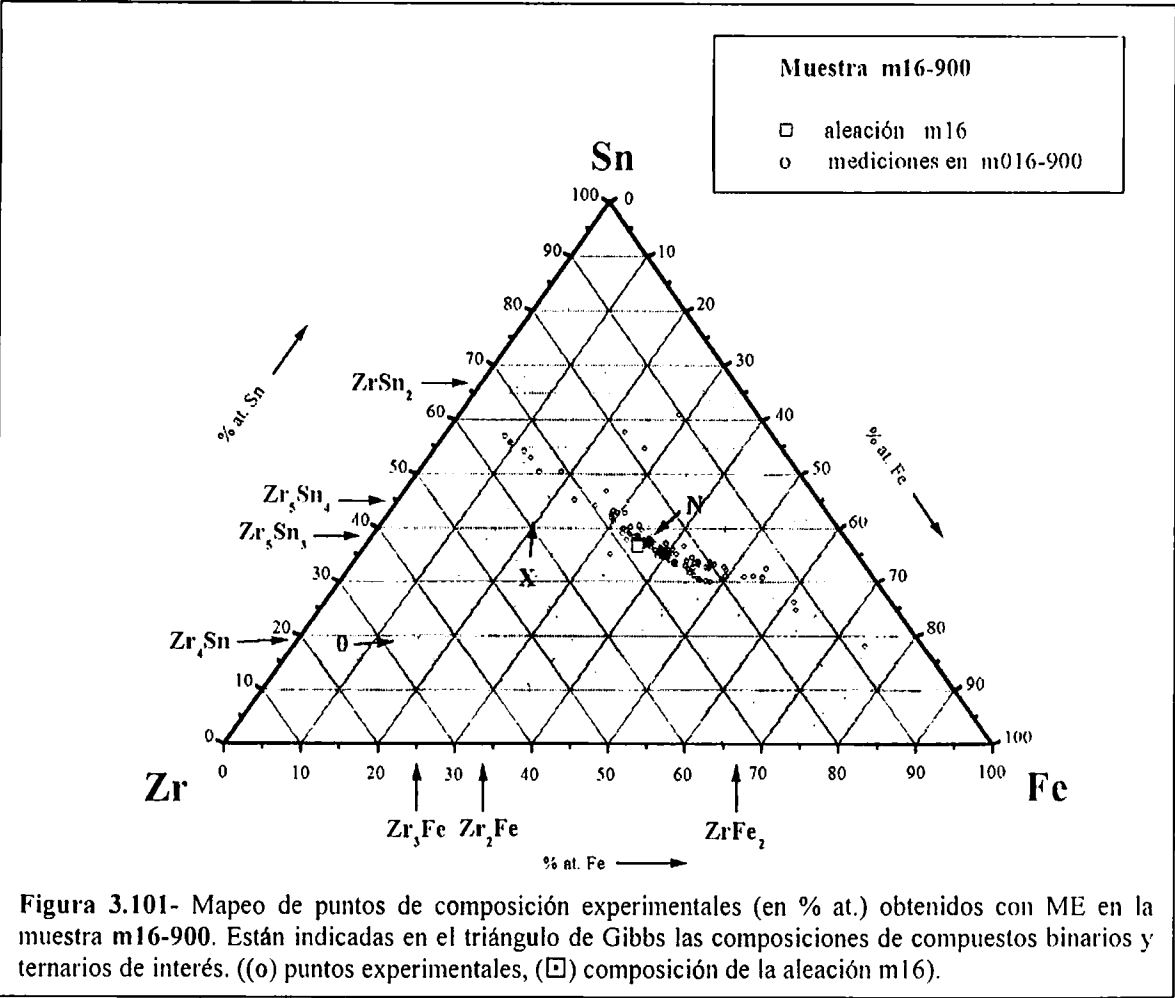
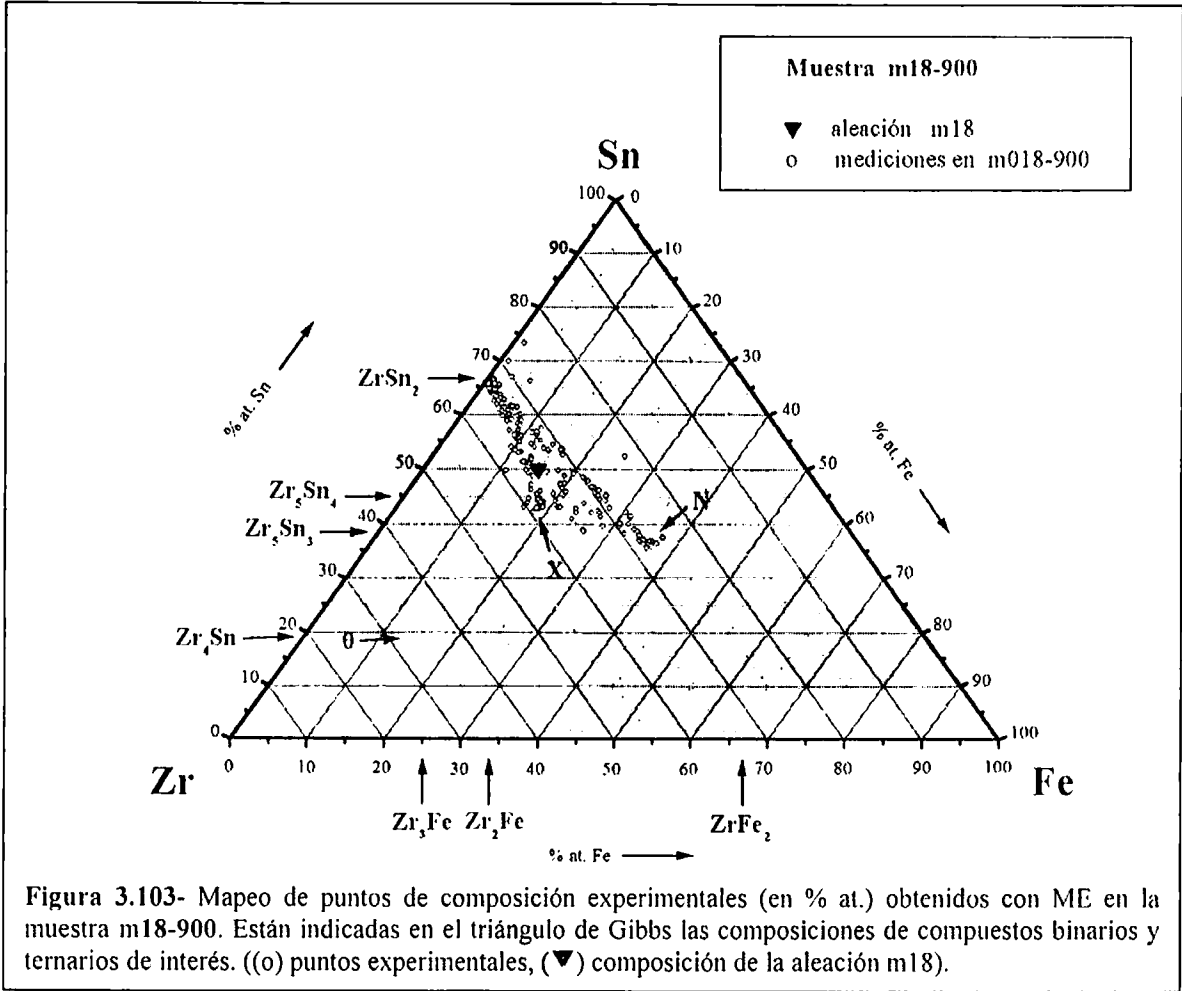
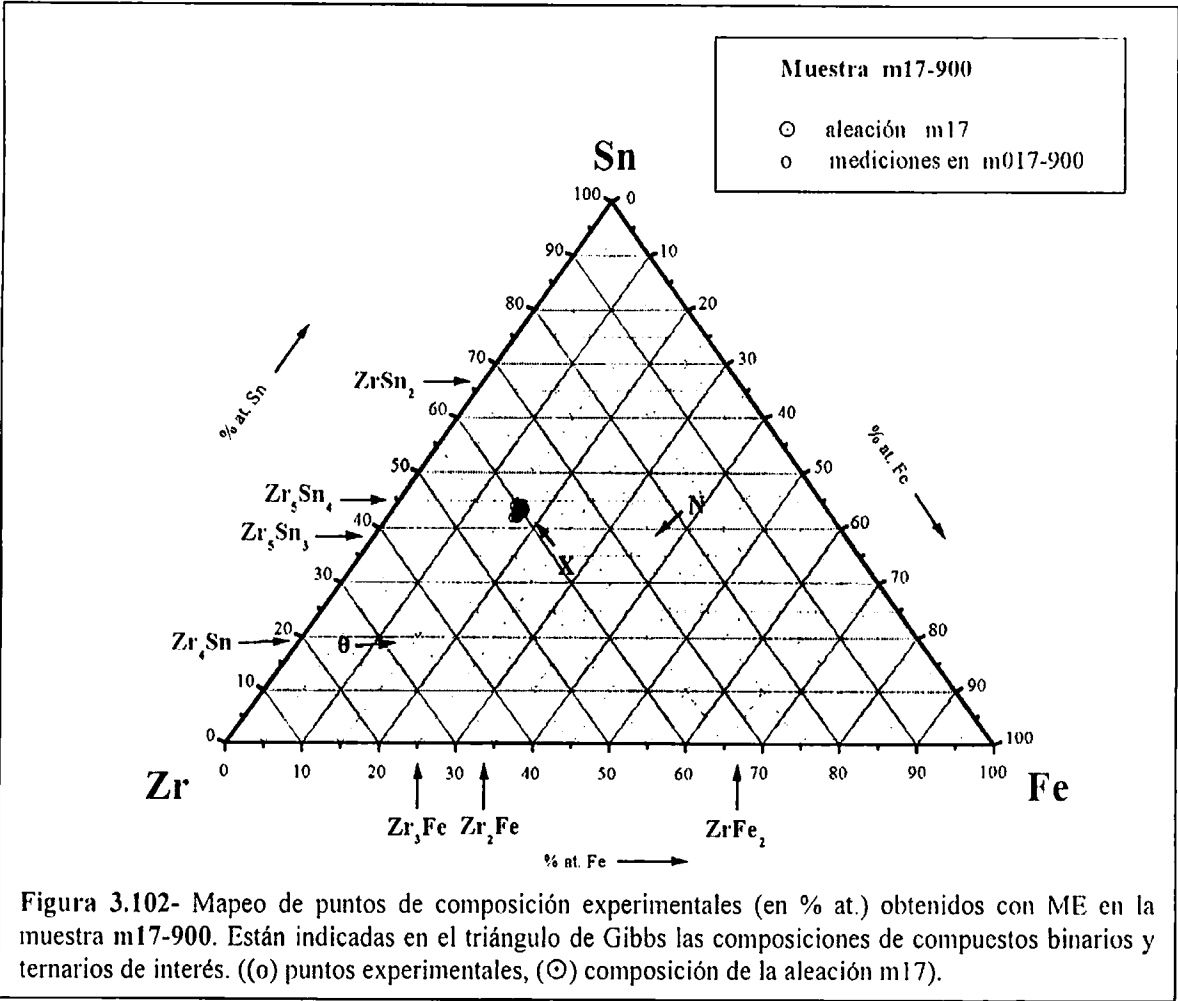


Figura 3.101- Mapeo de puntos de composición experimentales (en % at.) obtenidos con ME en la muestra m16-900. Están indicadas en el triángulo de Gibbs las composiciones de compuestos binarios y ternarios de interés. ((o) puntos experimentales, (□) composición de la aleación m16).



3.8.4- Análisis de la muestra m15-900

En esta muestra, la observación metalográfica indica la presencia de dos fases. Al igual que en la m15-800 estas dos fases corresponden a los compuestos Zr_5Sn_4 y $ZrFe_2$ (figuras 3.104 y 3.105). El difractograma de rayos-X muestra claramente la presencia de los picos de difracción de estos dos compuestos (figura A3.22b del Ap.3). El mapeo con TALF genera, en forma similar a lo observado en la muestra m15-800, una dispersión de puntos que forman una franja entre el compuesto Zr_5Sn_4 (con importante contenido de Fe en su composición) y el compuesto $ZrFe_2$ (con importante contenido de Sn en su composición).

En la tabla 3.23 se indican, para las fases observadas en la muestra m15-900: el compuesto identificado (con la estructura cristalográfica identificada con rayos-X), y el % atómico de cada elemento constituyente (obtenido con ME). Puesto que se considera que la muestra se encuentra en un campo de dos fases con un ancho apreciable, se indican los dos valores extremos de composición medidos para cada uno de los compuestos.

Sector 4 Muestra	Fases identificadas			Composición [% atómico]		
	Fase	Estructura cristalográfica				
		Sistema	Tipo	Zr	Sn	Fe
M15-900	Zr ₅ Sn ₄	Hexagonal	Ti ₅ Ga ₄	54.3	39.3	6.4
				55.6	37.9	6.5
	ZrFe ₂	Cúbica	Cu ₂ Mg	29.9	7.7	62.4
				32.4	3.2	64.4

Tabla 3.23- Fases identificadas en m15-900. Estructura cristalográfica y composición química.

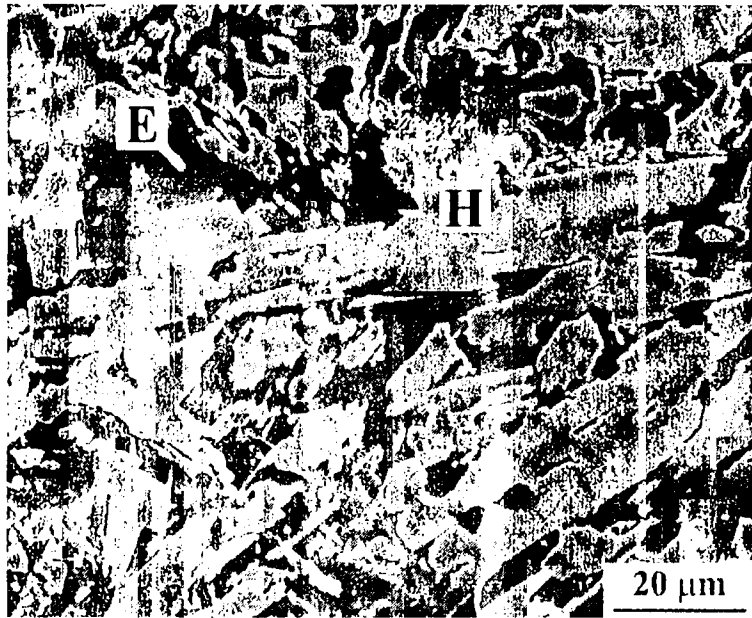


Figura 3.104

M15-900. Micrografía de MEB (800x). Aspecto general de la microestructura. Fases identificadas: (E) $ZrFe_2$, (H) Zr_5Sn_4 .

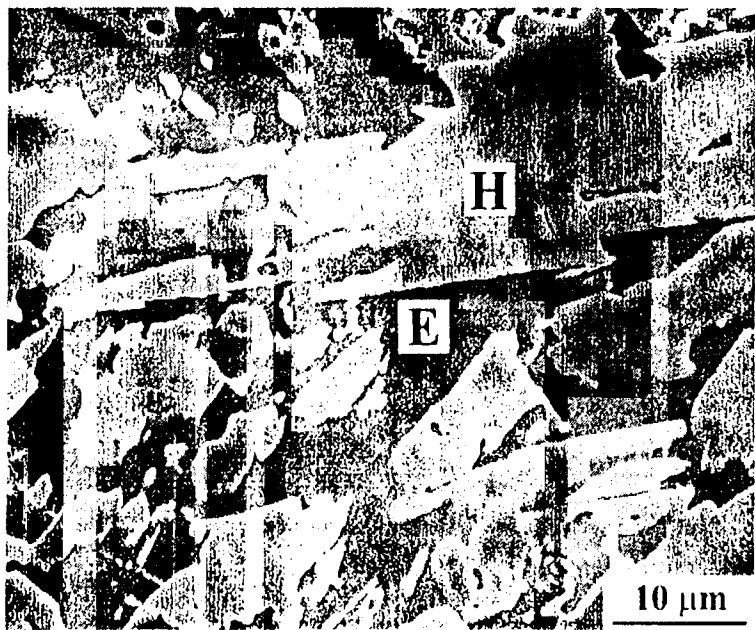


Figura 3.105

M15-900. Micrografía de MEB (1600x).
Detalle dentro de la micrografía anterior. (E) $ZrFe_2$, (H) Zr_5Sn_4

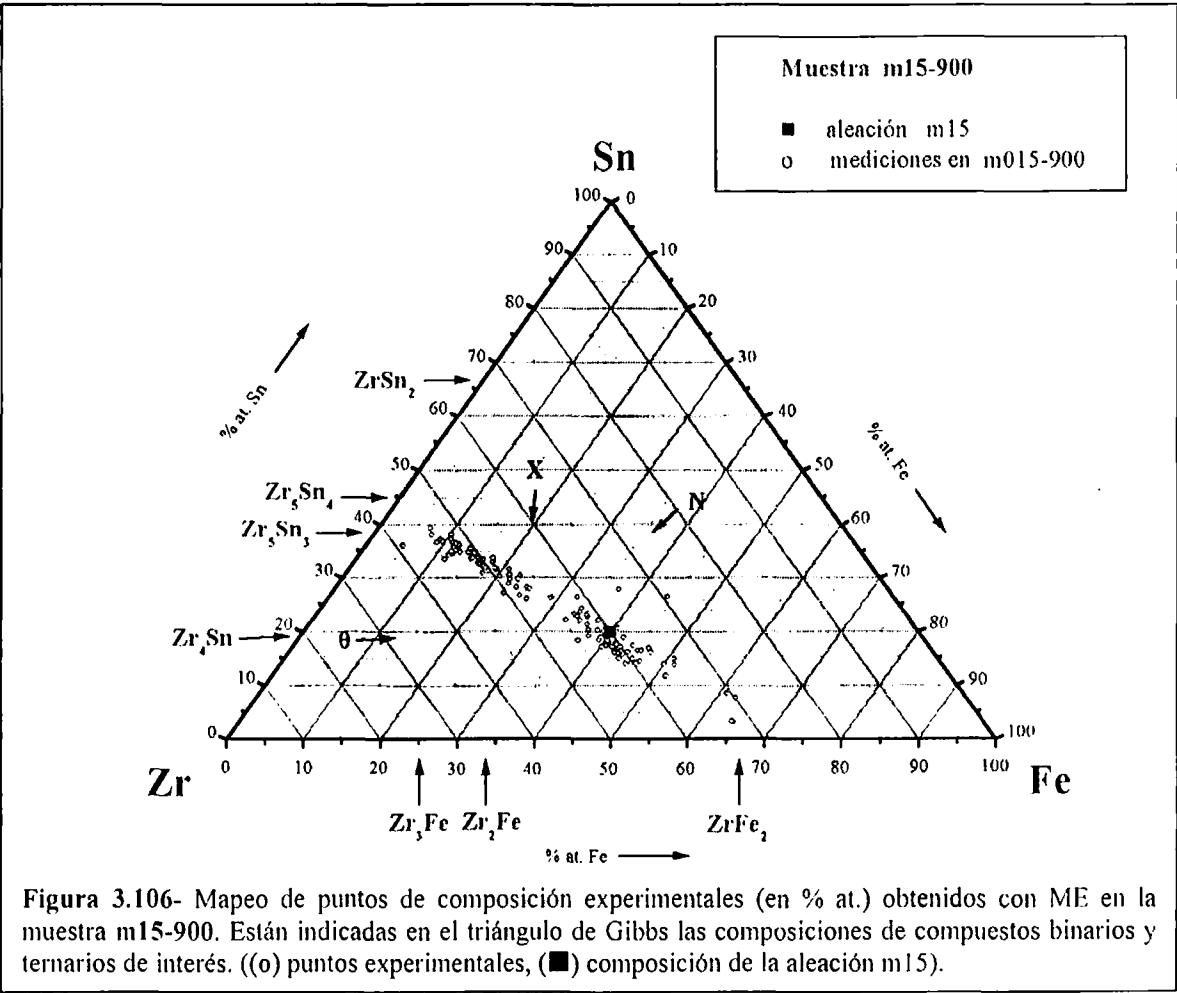


Figura 3.106- Mapeo de puntos de composición experimentales (en % at.) obtenidos con ME en la muestra m15-900. Están indicadas en el triángulo de Gibbs las composiciones de compuestos binarios y ternarios de interés. ((o) puntos experimentales, (■) composición de la aleación m15).

3.8.5- Discusión y conclusiones de los resultados del Sector 4 a 900°C

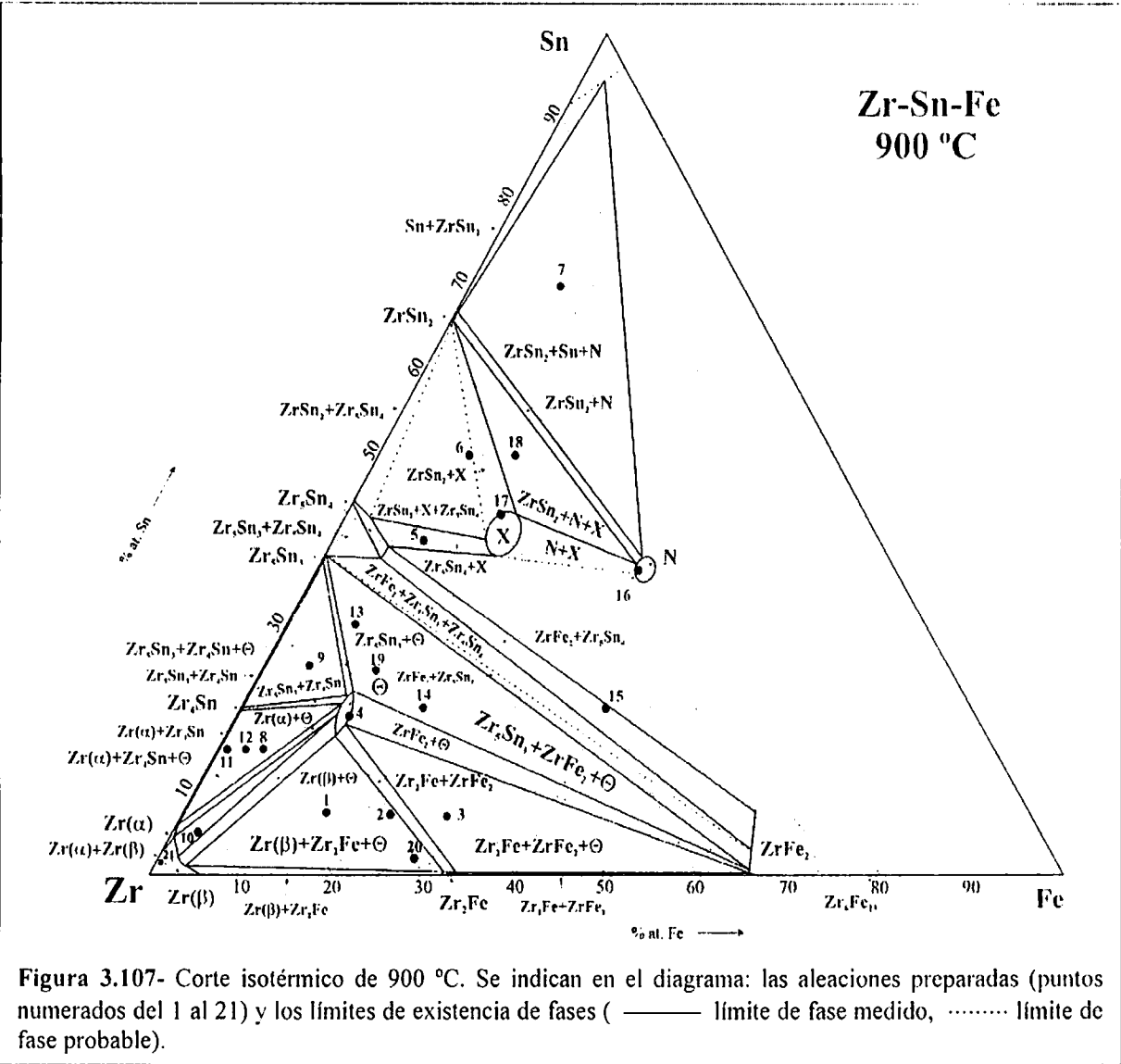
De los resultados obtenidos de las muestras de este sector es posible deducir que:

- La muestra **m07-900** se encuentra en el mismo campo de tres fases que la m07-800: **ZrSn₂**, **N** y **Sn**.
- La muestra **m18-900** se encuentra en el mismo campo de tres fases que la m18-800: **ZrSn₂**, **N** y **X**.
- La muestra **m15-900** se encuentra en un campo de dos fases: **Zr₅Sn₄** y **ZrFe₂**.
- La muestra **m05-900** mostró la presencia de dos fases: **Zr₅Sn₄** y **X**. A diferencia de lo indicado para 800 °C, a 900 °C la fase N no fue observada. Se considera que la fase N, siendo una fase de alta temperatura (como fue propuesto en una discusión anterior, en el apartado 3.4.5) aún retenida luego del tratamiento de 800 °C, tuvo a 900 °C mayor oportunidad de completar una reacción de transformación que la hace desaparecer totalmente de esta región del diagrama.
- La muestra **m16-900** mostró una menor dispersión de composiciones que la m16-800. Sin embargo se notó un importante rango de valores para la composición de la fase N, como se observó en el mapeo TALF.
- La muestra **m17-900** mostró una composición prácticamente puntual de la fase X. Sin embargo, por los valores de composición medidos en las otras muestras del sector (fundamentalmente en m18-900 y m05-900), se deduce que en realidad la fase X tiene una importante extensión de existencia en el diagrama ternario.

Una observación que debe ser resaltada en este punto es que la fase **Zr₅Sn₄** fue detectada, en mayor o menor medida, en prácticamente todas las muestras recién fundidas del sector 4. Esto se pudo comprobar a través de los diagramas de rayos-X correspondientes a las muestras m05-ac, m06-ac, m07-ac, m17-ac y m18-ac (figuras A3.16, A3.17, A3.18, A3.20 y A3.21 del Ap.3). Esto podría estar indicando que este compuesto es una fase de alta temperatura. Sin embargo no se cuenta con evidencia experimental confiable ni siquiera a nivel del propio sistema binario Zr-Sn acerca de las características de la formación de este compuesto (ver en el apartado en el 2.1.1 el subtítulo **Modificaciones al diagrama Zr-Sn**).

3.8.6- Diagrama de fases para el corte isotérmico de 900 °C

Con los resultados conjuntos obtenidos de todas las muestras del Sector 4, más los obtenidos de los Sectores 1 al 3, se propone el diagrama de fases para el corte isotérmico de 900 °C de la figura 3.107.

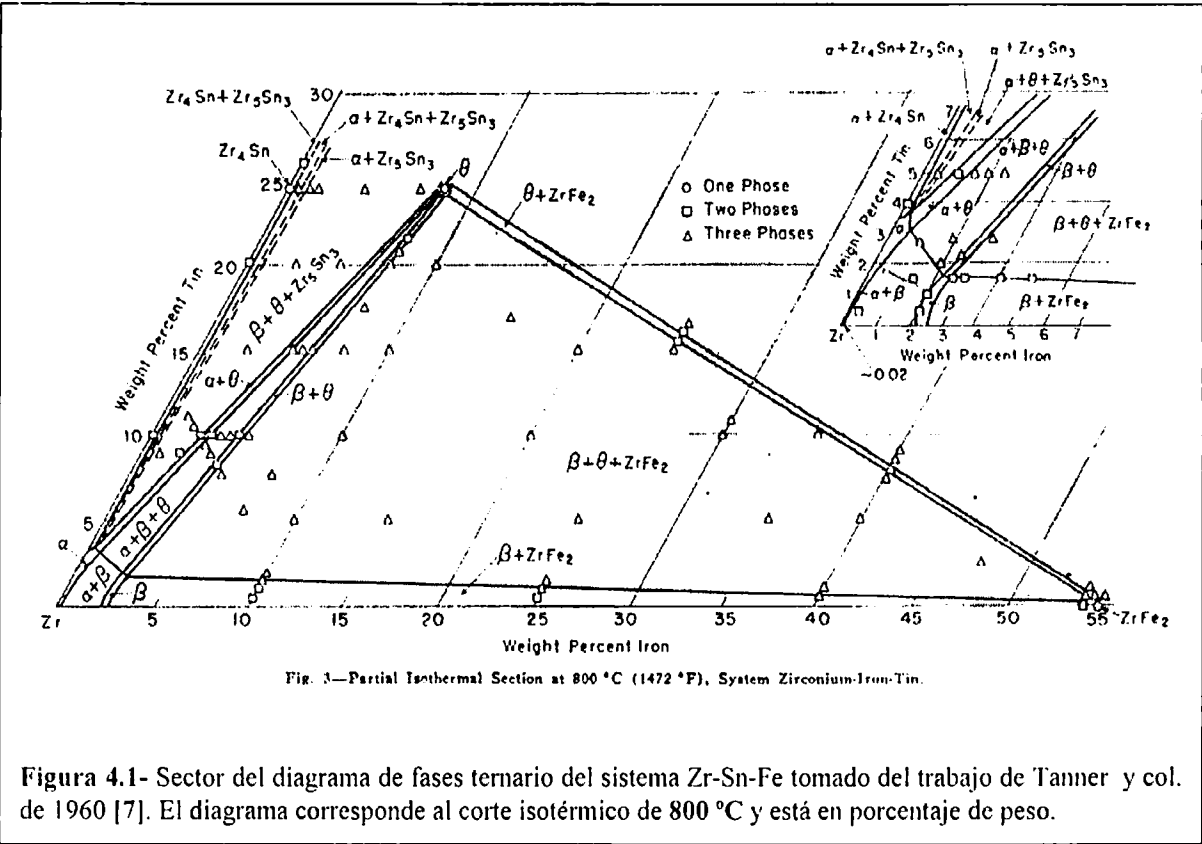


Capítulo 4

CONCLUSIONES

4.1- Breves comentarios previos a las conclusiones

Creemos oportuno reiterar en este punto los principales trabajos utilizados como bases de partida al presente trabajo. En lo que respecta a los diagramas de fases del sistema ternario Zr-Sn-Fe, se han usado principalmente los trabajos de Tanner y col. [7], Korotkova [10], y la recopilación realizada por el Instituto Indio de Metales [12]. También se han tenido como referencia insoslayable los estudios experimentales y revisiones sobre dos de los diagramas binarios que conforman el ternario. Respecto al binario Zr-Fe se ha usado principalmente la revisión realizada por Arias y col. [1]. Del binario Zr-Sn se han usado como referencia principal la revisión de Abriata y col. [2], y los resultados de Roberti [5].



A modo de ilustración y comparación se muestran en las figuras 4.1 y 4.2 los resultados obtenidos por Tanner y col. en su trabajo de 1960 [7] a las temperaturas de 800 y 900 °C. Sobre estos diagramas, y a la luz del conocimiento actual, se pueden comentar algunos detalles. En primer lugar, en la región del diagrama que correspondería a nuestro Sector 1, se

observa que no están marcados los intermetálicos Zr_2Fe y Zr_3Fe . En segundo lugar, en la región de nuestro Sector 2 es diferente el diagrama de fases en cuanto al rango de existencia de la fase Zr_4Sn .

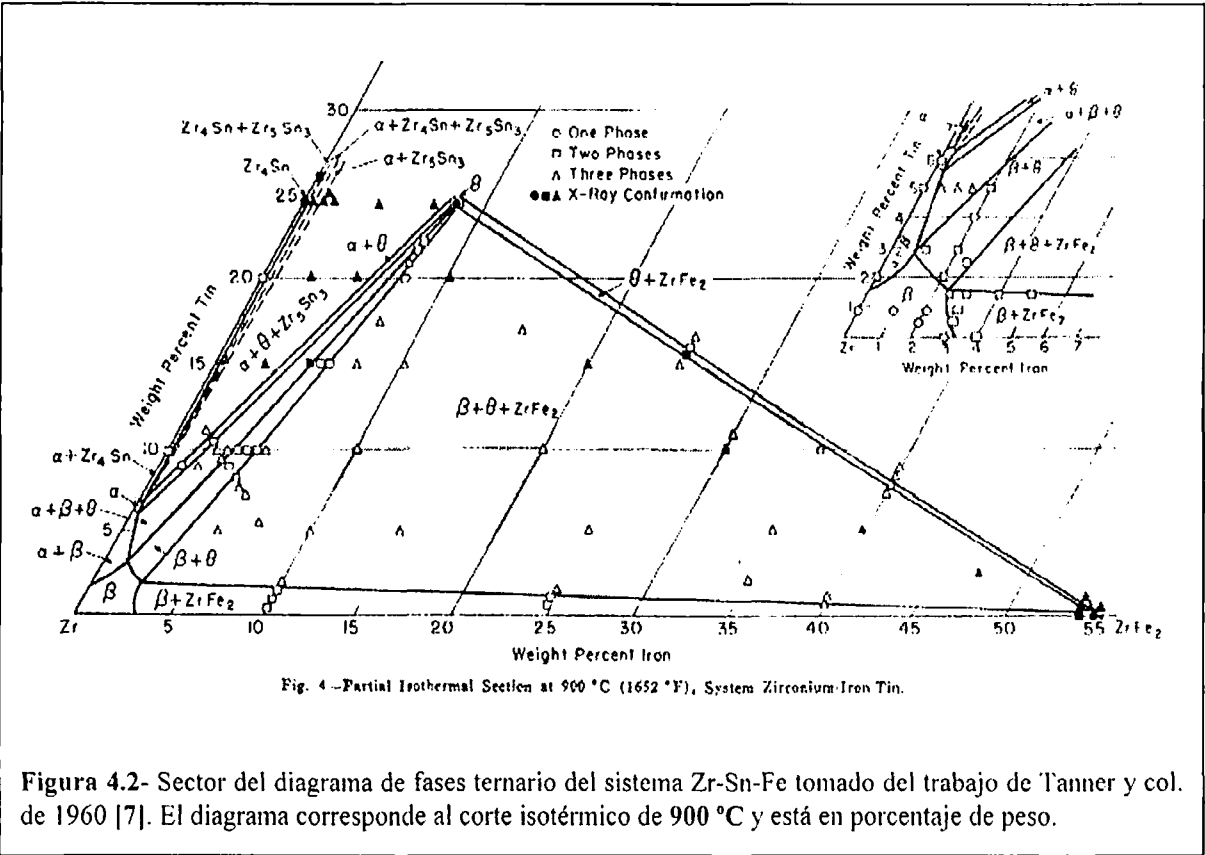


Figura 4.2- Sector del diagrama de fases ternario del sistema Zr-Sn-Fe tomado del trabajo de Tanner y col. de 1960 [7]. El diagrama corresponde al corte isotérmico de 900 °C y está en porcentaje de peso.

También queremos mencionar que la recopilación realizada por el Instituto Indio de Metales [12], propone (basada en los trabajos de Tanner y col. [7], Kudriatsev y col. [9] y Korotkova [10]) diagramas de fases calificados como “tentativos”, solo para las temperaturas de 700 y 1100 °C, y restringidos a la región del subsistema ternario $ZrFe_2$ -Zr- Zr_5Sn_3 .

Con esto queremos resaltar que no existían, al momento de encarar nuestros estudios experimentales, antecedentes de diagramas de fases experimentales en regiones tan extendidas del triángulo de Gibbs de este sistema y a las temperaturas de 800 y 900 °C.

4.2- Conclusiones

Las conclusiones del presente trabajo se pueden resumir en los siguientes puntos:

(1) Se ha estudiado experimentalmente el diagrama de fases del sistema Zr-Sn-Fe en una importante superficie del triángulo de Gibbs, a las temperaturas de 800 y 900 °C. En la región estudiada se ha detectado la presencia de al menos tres compuestos ternarios. Uno de ellos previamente informado en la literatura (el compuesto Θ), y otros dos observados e informados

por primera vez en el desarrollo del presente trabajo de investigación (compuestos N y X) [24-26].

(2) Se dividió el estudio en cuatro conjuntos de aleaciones que cubren o se corresponden con otras tantas superficies del triángulo de Gibbs que se denominaron como sectores 1 a 4. En el sector 1 se verificó la desestabilización de la fase correspondiente al compuesto Zr_3Fe a 900 °C. Los compuestos Zr_2Fe y Zr_3Fe mostraron tener una baja solubilidad de Sn en su composición. A ninguna de las dos temperaturas se midió un contenido mayor que 0.4% at. de Sn en sus composiciones.

(3) El diagrama de fases en la esquina rica en Zr (en las cercanías de la aleación m21) se trazó a partir de resultados experimentales propios y de los resultados de Tanner y col. [7] y Korotkova [10]. Se proponen algunas modificaciones en los bordes de fases en esta zona respecto a lo propuesto por los dos trabajos de referencia mencionados (figuras 3.27 y 3.84).

(4) El diagrama en el Sector 2 no presenta mayores modificaciones respecto a los resultados planteados por Korotkova [10]. Se verificó el carácter fuertemente “perezoso” en el proceso de nucleación y crecimiento de la fase Zr_4Sn .

(5) Existen diferencias respecto a lo informado por los autores anteriormente citados respecto a la composición del compuesto ternario Θ . Tanner y col. [7] y Korotkova [10] lo informan como un compuesto de composición puntual (Zr 68.6%, Sn 19%, Fe 12.4% at). En el presente trabajo este compuesto fue medido con una importante extensión en su composición, tanto a 800 como a 900°C.

(6) En el sector 3 el estudio se centró en analizar el triángulo de equilibrio entre las fases Zr_5Sn_3 , Θ y $ZrFe_2$. En esta región se verificó que, a las temperaturas de estudio, los intermetálicos Zr_5Sn_3 y $ZrFe_2$ aceptan muy poco Fe y Sn en solución sólida, respectivamente.

(7) En el sector 4 se observó la presencia de dos nuevas fases ternarias que se identificaron como N y X. La estructura cristalina de estos compuestos aún no ha sido identificada. Las composiciones de tales nuevas fases presentan una cierta extensión en sus valores. Se tomaron como composiciones medias de las mismas los siguientes valores (en % at.):

- a 800 °C: N $\rightarrow$ Zr 27.3%, Sn 37.0 %, Fe 35.7 % (corresponde a m16-800)

- a 900 °C : N → Zr 26.8 %, Sn 37.3 %, Fe 35.9 % (corresponde a m16-900)
- a 800 °C: X → Zr 39.1 %, Sn 43.8 %, Fe 17.5 % (corresponde a m17-800)
- a 900 °C: X → Zr 40.0 %, Sn 43.1 %, Fe 16.9 % (corresponde a m17-900)

Se verificó también en este sector una importante solubilidad del Fe en la fase Zr_5Sn_4 , y una amplia solubilidad del Sn en la fase $ZrFe_2$.

(8) Se verificó la existencia de la fase Zr_5Sn_4 con la estructura cristalina del tipo Ti_5Ga_4 . Tal como se observa en la presentación de los resultados del sector 4, esta fase siempre aparece, en mayor o menor proporción, en todas las muestras recién fundidas. Se verificó que el compuesto Zr_5Sn_4 admite una importante solubilidad de Fe en su composición (del orden del 8 % at a 800 °C, y del 6 % at. a 900 °C).

(9) Se desarrolló y aplicó con practicidad y efectividad el método TALF para el trazado de los límites de fases dentro del diagrama ternario, utilizando los datos experimentales de la microsonda electrónica.

4.3- Diagramas ternarios resultantes

A modo de conclusión final se exponen en las **figuras 4.3 y 4.4** los diagramas ternarios resultantes del trabajo experimental.

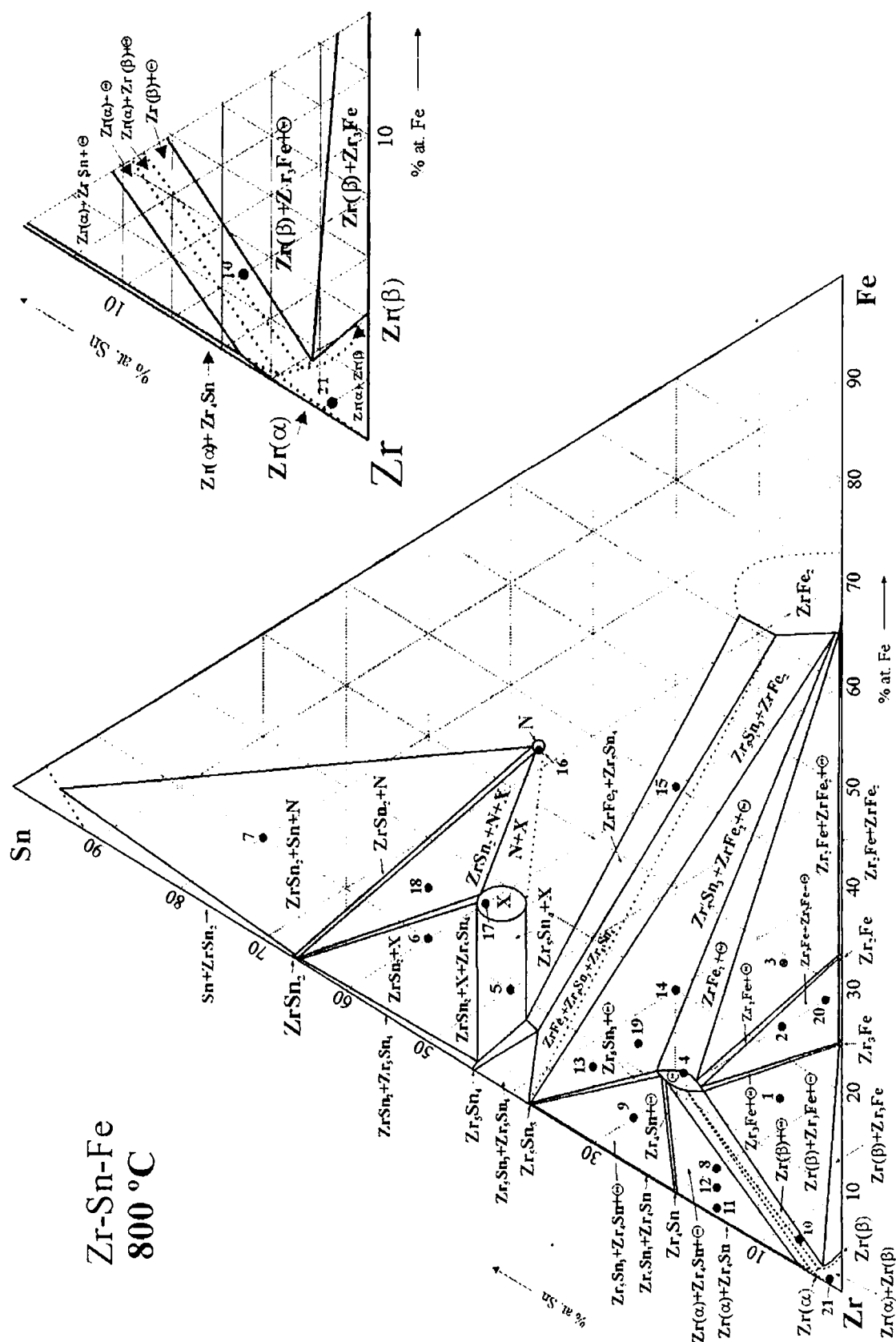


Figura 4.3- Diagrama de fases experimental del sistema Zr-Sn-Fe. Corte isotérmico de 800 °C. Se indican en el diagrama: las aleaciones preparadas (puntos numerados del 1 al 21), y los límites de existencia de fases (— límite de fase medido, límite de fase probable).

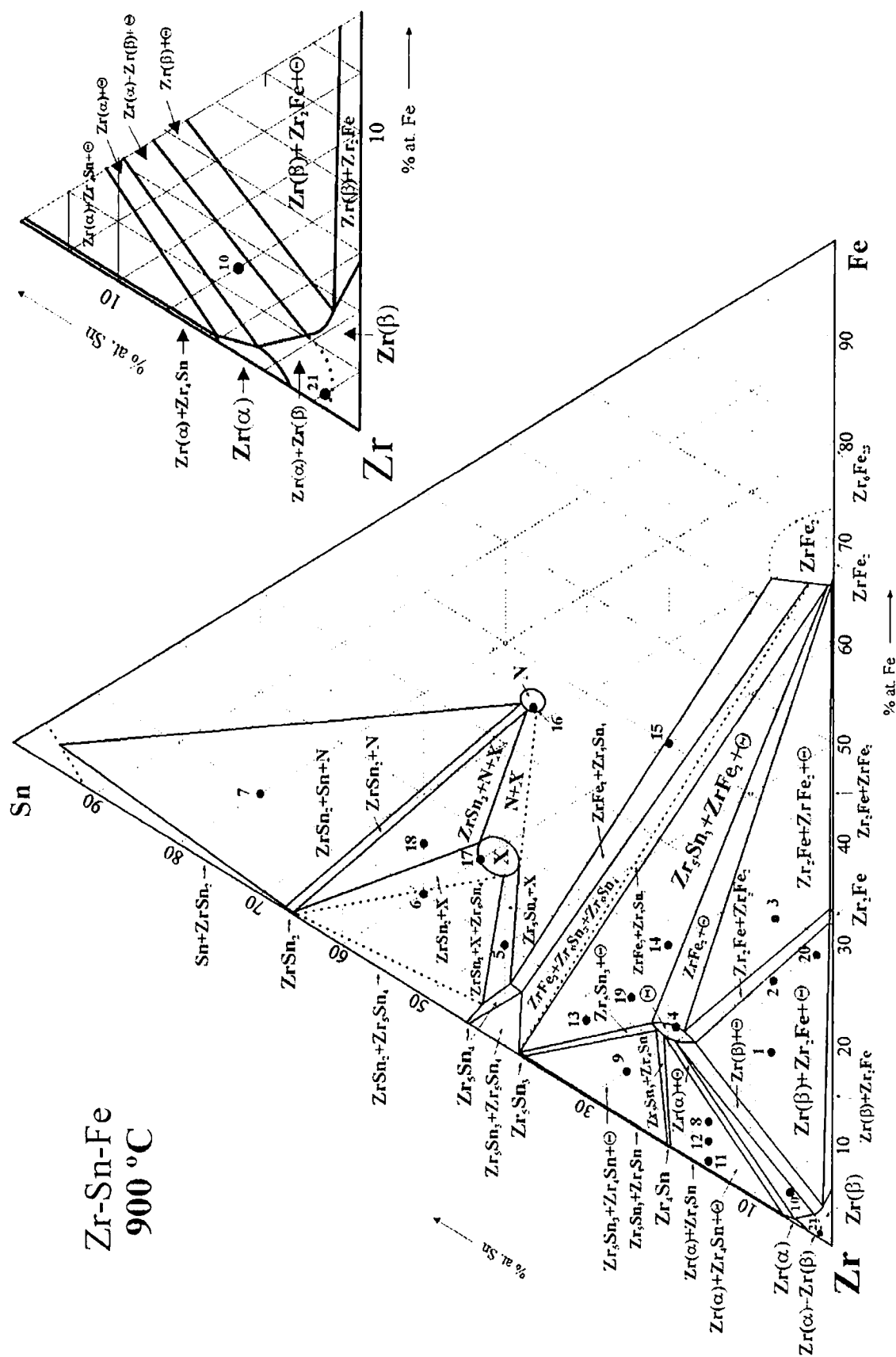


Figura 4.4- Diagrama de fases experimental del sistema Zr-Sn-Fe. Corte isotérmico de 900 °C. Se indican en el diagrama: las aleaciones preparadas (puntos numerados del 1 al 21), y los límites de existencia de fases (— límite de fase medido, límite de fase probable).

APÉNDICE 1: Definiciones relacionadas a diagramas de fases

En este apéndice se desarrollan, en forma breve, algunas definiciones y conceptos relacionados a los diagramas de fases en general. Existe abundante bibliografía sobre este tema. Para el presente trabajo se han consultado, entre otros, los textos de Hume-Rothery y col. [27], Porter y col. [28] y Pelton [29].

Fase: Se define como el conjunto de cada una de las partes de un sistema con iguales propiedades físicas y químicas.

Diagrama de equilibrio de fases o diagrama de fases: Es la forma gráfica más usual para representar las zonas o campos de existencia de las diferentes fases presentes en un sistema en función de diferentes variables termodinámicas. Un sistema queda termodinámicamente definido cuando se conocen la presión, la temperatura y la composición de cada una de las fases. En metalurgia los diagramas de fases más comunes son aquellos en los que la presión se mantiene constante y son variables la composición y la temperatura. Una composición y una temperatura determinan un punto en dicho diagrama. La información de las fases que se esperan encontrar en un sistema en el equilibrio se obtienen observando el campo en que se encuentra dicho punto dentro del diagrama.

Regla de las fases de Gibbs: Es una herramienta de análisis muy útil para los diagramas de fases. Fue deducida por Gibbs mediante consideraciones termodinámicas. Es el fundamento teórico de los diagramas de fases y junto con otras relaciones termodinámicas permite dar reglas para la construcción de diagramas. Permite deducir el número de máximo de fases que pueden existir en un sistema dado. Se puede expresar de la siguiente manera: “el número de fases F que se encuentran en equilibrio en un sistema, sumado al número de grados de libertad o variancia V del sistema es igual al número de componentes C más dos”: $F + V = C + 2$

La variancia V es el número de variables externamente controlables que deben ser especificadas para definir termodinámicamente el sistema. O sea, es el número de variables que pueden modificarse independientemente sin modificar el número y naturaleza de las fases presentes.

En el caso de un diagrama de fases en el cual la presión se mantiene constante (en consecuencia quedando definida una de las variables termodinámicas) la regla de las fases debe expresarse: $F + V = C + 1$

Escribiendo de otra forma la regla para este último caso se tiene: $V = C - F + 1$

Así por ejemplo, en un sistema binario ($C = 2$), si hay tres fases en equilibrio ($F = 3$), la regla de las fases indica que $V = 0$. En consecuencia en un sistema binario no pueden existir más de tres fases en equilibrio. En general, para un sistema de C componentes el número máximo de fases posibles en equilibrio es $C + 1$, y coexisten a una sola temperatura. Cualquier variación hace desaparecer una de ellas.

Solución sólida binaria metálica: Es aquella mezcla en estado sólido en la cual los átomos de dos metales están homogéneamente distribuidos en la red cristalina. En forma general, la distribución del soluto en la red del solvente puede presentarse de dos maneras: (1) el átomo del soluto ocupa los intersticios de la red del solvente, en este caso se llama solución sólida de tipo intersticial, y (2) el átomo del soluto reemplaza átomos del solvente en la red, en este caso se llama solución sólida tipo sustitucional.

En ambos tipos de soluciones los átomos pueden estar distribuidos al azar en la red cristalina, u ordenados en forma parcial o total.

Es aceptado que todos los metales o compuestos presentan algún grado de solubilidad. Existen sistemas en los cuales se observa solubilidad total en todo el rango de composición de la mezcla. En estos casos sólo es posible la solubilidad tipo sustitucional. Este tipo de sistemas se llama isomorfo.

Si la solubilidad está limitada solo a regiones cercanas a los componentes puros, estas soluciones sólidas se llaman primarias o terminales y tienen la misma estructura cristalina que el compuesto puro del cual provienen.

En principio cualquier número de componentes pueden mezclarse para formar una serie de soluciones sólidas. En el caso que se mezclen tres componentes puros formando una solución sólida, la misma se denomina solución sólida ternaria.

Fases intermedias o compuestos intermetálicos: Toda fase que no sea componente puro o solución sólida se denomina fase intermedia, o compuesto intermetálico o de valencia. Estos cristalizan con estructura diferente a la de cada elemento componente y queda definidos por su composición química, su sistema cristalino y parámetro de red. Su rango de composición es pequeño, pudiendo quedar restringido en ocasiones a la composición estequiométrica.

Diagramas binarios: Se definen para sistemas de dos componentes. Si se aplica la regla de las fases de Gibbs a un sistema de este tipo (manteniendo la presión constante) se observa que se encuentran dominios o campos de una, dos y tres fases en equilibrio ($C = 2 \Rightarrow V = 3 - F$).

En campos de una fase ($F = 1 \Rightarrow V = 2$) la temperatura y la presión varían independientemente, por lo que se llaman *bivariantes*. En campos de dos fases ($F = 2 \Rightarrow V = 1$), si se fija una de las variables la otra queda determinada. En este caso se denominan *monovariantes*. Cuando tres fases están en equilibrio ($V = 0$), tanto la temperatura como la composición están fijos, y se denominan *invariantes*.

Cuando un diagrama binario presenta un punto invariante es usual llamar *reacción* a la transformación que se produce cuando se calienta o se enfría una aleación que pasa por el punto invariante. El término está asociado a la descomposición o recomposición de una de las fases a partir de otras.

Los eutécticos y peritéticos son dos grandes tipos de equilibrios invariantes en un sistema binario. En el invariante eutéctico, cuando el sistema es enfriado se verifica una reacción isotérmica de tipo $\alpha \rightleftharpoons \beta + \delta$ (donde α , β y δ son tres fases distintas que se pueden encontrar en el estado líquido (L) o el estado sólido (S)).

Casos típicos de invariantes tipo eutécticos son los siguientes:

Eutéctico $L \rightleftharpoons S_1 + S_2$

Monotético $L_1 \rightleftharpoons L_2 + S_1$

Eutectoide $S_1 \rightleftharpoons S_2 + S_3$

En el invariante tipo peritético se verifica una reacción del tipo $\alpha + \beta \rightleftharpoons \delta$ (donde α , β y δ son tres fases distintas que se pueden encontrar en el estado líquido (L) o el estado sólido (S)) cuando el sistema es enfriado.

Casos típicos de invariantes tipo peritéticos son los siguientes:

Peritético $L + S_1 \rightleftharpoons S_2$

Sintético $L_1 + L_2 \rightleftharpoons S$

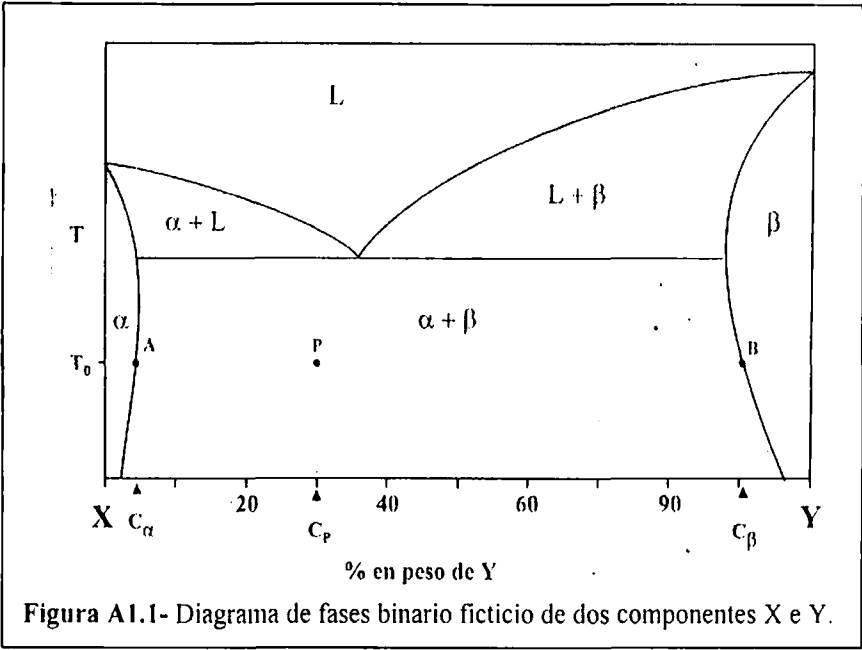
Peritectoide $S_1 + S_2 \rightleftharpoons S_3$

Regla de la palanca en campos bifásicos: El diagrama de fases no sólo permite conocer la composición de las fases presentes en un campo bifásico, sino también la proporción en que se encuentran ambas fases en un determinado punto del diagrama aplicando la regla de la palanca.

En el ejemplo de la **figura A1.1** el punto P representa la ubicación en un diagrama de fases binario ficticio (de componentes X e Y) de una aleación de composición C_P a una temperatura T_0 . A esta temperatura y para esta composición se encuentran en equilibrio la fase α de composición C_α y la fase β de composición C_β . La regla de la palanca permite establecer las siguientes relaciones:

$$(\text{masa de fase } \alpha / \text{masa total de la aleación}) = (PB / AB) = (C_\beta - C_P) / (C_\beta - C_\alpha)$$

$$(\text{masa de fase } \beta / \text{masa total de la aleación}) = (AP / AB) = (C_P - C_\alpha) / (C_\beta - C_\alpha)$$



Diagramas ternarios: La representación de un diagrama de equilibrio de fases de un sistema ternario necesita un modelo tridimensional. Se requieren dos dimensiones para indicar la variación en composición y una tercera dimensión para la variación de temperatura. El diagrama consiste en un prisma de base triangular en cuyos lados se encuentran los diagramas binarios de los componentes puros de cada extremo. La altura del prisma representa la temperatura del sistema. En la **figura A1.2** se muestra un diagrama ternario ficticio completo de componentes puros A, B y C. Tres binarios tipo eutécticos conforman los lados del prisma.

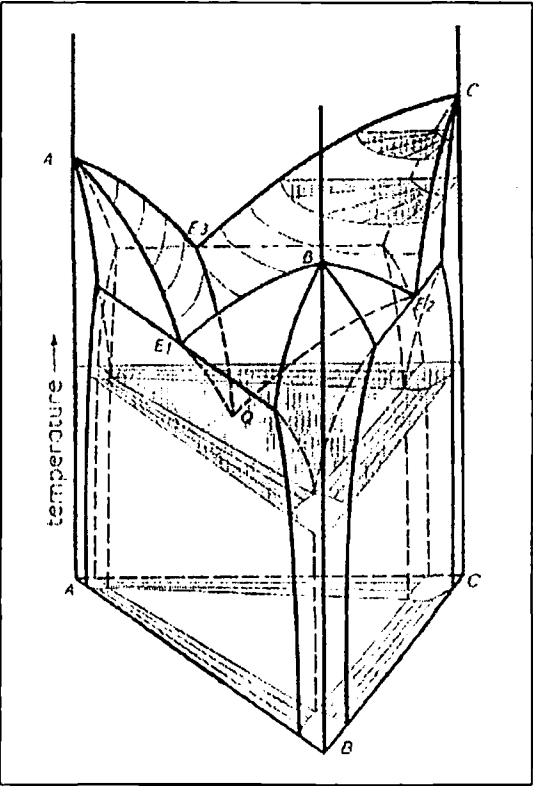


Figura A1.2- Modelo en tres dimensiones de un diagrama de fases de un sistema ternario de componentes A, B, y C. Los caras verticales del prisma representan los diagramas binarios de los sistemas A-B, A-C y B-C. En el ejemplo de la figura, son tres binarios con invariantes eutécticos E₁, E₂ y E₃. Dibujo tomado de referencia [27].

En la misma **figura A1.2** se puede observar un punto Q en el interior del prisma que representa un invariante eutéctico ternario. Es una reacción de tipo $L \rightleftharpoons S_1 + S_2 + S_3$.

La composición de una aleación ternaria puede ser indicada en el triángulo equilátero (plano horizontal en el prisma, perpendicular al eje de temperatura) cuyos vértices representan el 100 % de los componentes puros de la aleación. Este marco de referencia triangular se conoce como *triángulo de Gibbs*. Tomemos como ejemplo el triángulo dibujado en la **figura A1.3**. Los componentes puros de los vértices están indicados con las letras A, B y C. Se acostumbra subdividir el triángulo con líneas equidistantes paralelas a los lados del triángulo marcando, por ejemplo, intervalos de 10 % en porcentaje atómico o en peso. De este modo todos los puntos sobre una línea paralela al lado BC contienen el mismo porcentaje de A. Las líneas paralelas al lado AC representan los puntos de composición B constante, y las líneas paralelas al lado AB representan los puntos de composición C constante. Por ejemplo, la aleación de composición indicada con la letra P en el triángulo de Gibbs de la **figura A1.3** tiene una composición: A 50 % - B 20 % - C 30 %.

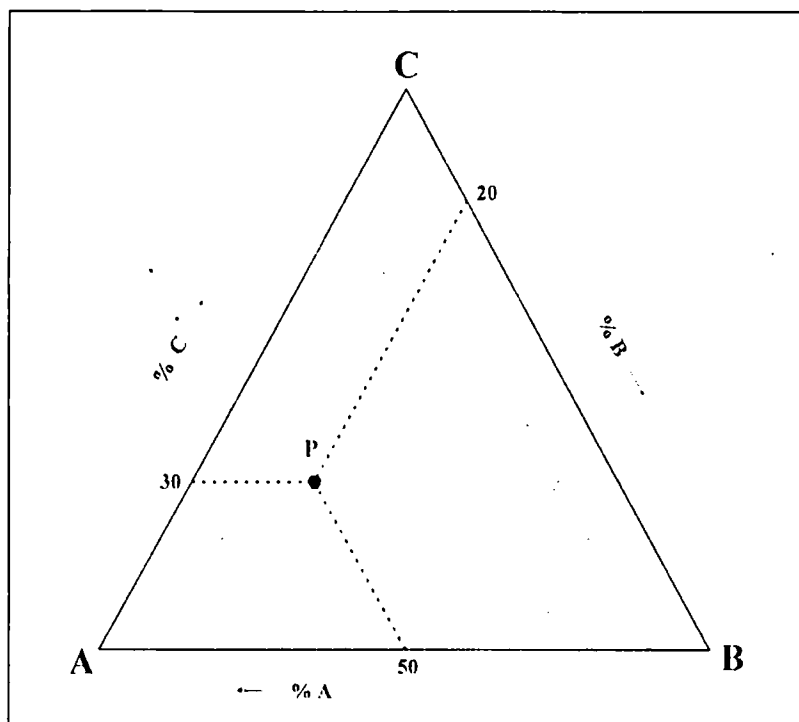


Figura A1.3- Determinación de la composición de la aleación P dentro del triángulo de Gibbs.

Cortes isotérmicos en diagramas ternarios: Como vimos, el diagrama ternario completo puede ser representado únicamente mediante un modelo tridimensional. Es difícil tratar con tales modelos aún en los sistemas ternarios más sencillos. Es más usual describir los diagramas ternarios por medio de secciones o cortes planos horizontales del prisma tridimensional. Tales secciones se denominan *cortes isotérmicos*, y representan diagramas bidimensionales de las fases presentes a una dada temperatura.

En la **figura A1.2** antes expuesta se observa un corte isotérmico (sombreado en perspectiva y también proyectado sobre la base del prisma) a una temperatura por debajo del

eutéctico ternario Q. Este corte se muestra en la **figura A1.4** y en el se pueden resaltar los siguientes detalles:

- (1) Los campos de una fase están representados por un área. Tal es el caso de las áreas A, B y C que corresponden a los campos de las soluciones sólidas ternarias provenientes de los componentes puros A, B y C. Las líneas que limitan estas áreas representan las composiciones de la fase en equilibrio con otras fases.
- (2) Los campos de dos fases están representados por áreas atravesadas por líneas denominadas líneas de compatibilidad (*tie-lines* en inglés). Todas las aleaciones cuyas composiciones se encuentren sobre una de estas líneas consisten de dos fases, siempre de la misma composición, y sobre las cuales se puede aplicar la regla de la palanca para sistemas binarios para encontrar las cantidades relativas de cada una de las fases. En la figura del ejemplo se pueden observar tres campos de dos fases: A+B, A+C, y B+C.
- (3) Los campos de tres fases están representados por triángulos. Se denominan triángulos de compatibilidad (*tie-triangles* en inglés). Todas las aleaciones con composición ubicada dentro de estos triángulos presentan las mismas tres fases en equilibrio, cuyas composiciones están dadas por los vértices. En la figura del ejemplo se observa un triángulo de compatibilidad: A+B+C.

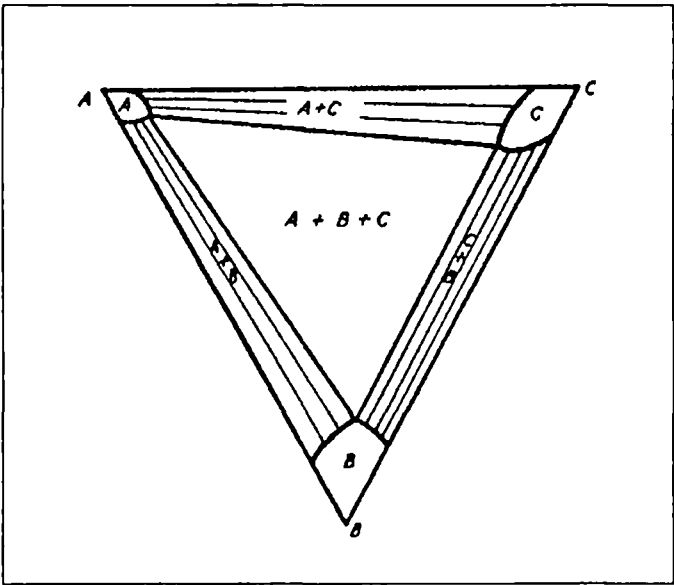


Figura A1.4- Corte isotérmico por debajo del eutéctico ternario Q del diagrama tridimensional de la **figura A1.2**. Están indicados los campos de una fase (A, B y C), los campos de dos fases (A+B, A+C y B+C) con sus líneas de compatibilidad (*tie-lines*) y el campo triangular de tres fases (A+B+C).

Regla de la palanca ternaria: Las cantidades relativas de las tres fases en equilibrio en un campo trifásico pueden ser obtenidas mediante la construcción de un esquema como el indicado en la **figura A1.5**. En esta figura el punto P representa la composición de una aleación dentro del triángulo de compatibilidad de las fases α , β y γ . Si se trazan rectas que partan desde cada uno de los vértices α , β y γ y que pasen por el punto P, las mismas intersectan los lados opuestos del triángulo en los puntos D, E y F respectivamente. Las

cantidades relativas de cada una de las fases presentes en la aleación P (suponiendo que las composiciones están dadas en % en peso) están dadas por las siguientes relaciones geométricas:

(masa de fase α / masa total de aleación) = (segmento DP / segmento Dα)

(masa de fase β / masa total de aleación) = (segmento EP / segmento Eβ)

(masa de fase γ / masa total de aleación) = (segmento FP / segmento Fγ)

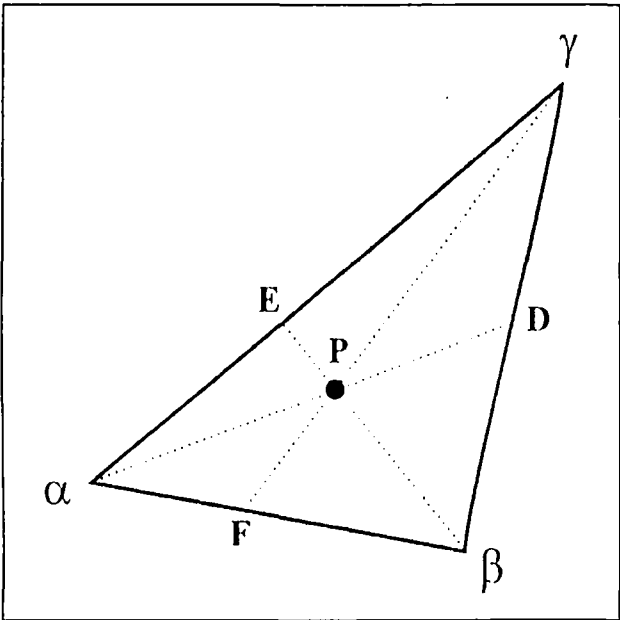


Figura A1.5- Esquema utilizado para determinar las cantidades relativas de fase α, fase β y fase γ presentes en la aleación P ubicada dentro del triángulo de compatibilidad αβγ.

Diagramas ternarios con fase intermedia ternaria: En la figura A1.6 se presenta un corte isotérmico de un sistema ternario de componentes W, X y Z, en el cual se observa, además de los campos monofásicos de las soluciones sólidas ternarias terminales, un área o campo monofásico correspondiente a un compuesto o fase ternaria intermedia Y.

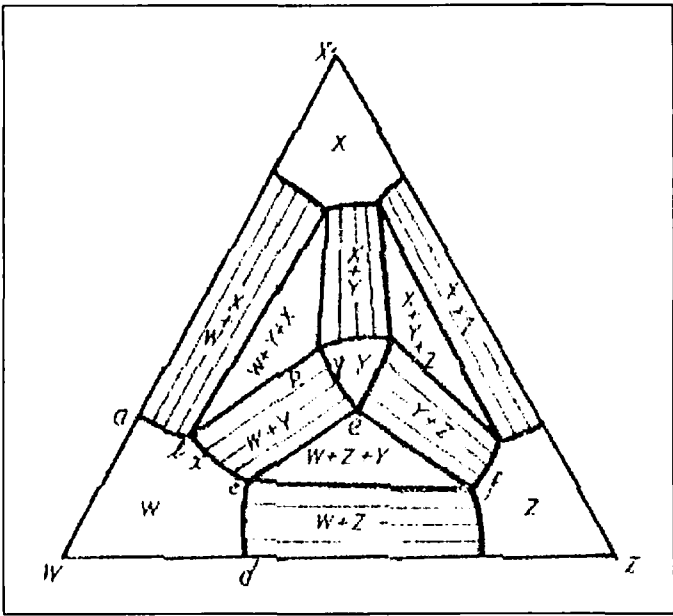


Figura A1.6- Corte isotérmico de un sistema ternario W-X-Z con un compuesto ternario Y.

En este diagrama de fases se pueden resaltar los siguientes detalles:

- (1) Existen, además de los cuatro campos de una fase antes mencionados, seis campos de dos fases (las franjas $X+W$, $W+Z$, $X+Z$, $W+Y$, $Y+Z$ y $X+Y$) y tres campos de tres fases (los triángulos $W+Y+X$, $W+Z+Y$ y $X+Y+Z$).
- (2) Una aleación de composición P como la indicada en la figura se encuentra en un campo de dos fases. Como se observa, la misma está ubicada sobre la línea de compatibilidad x,y por lo tanto está compuesta (a la temperatura del corte isotérmico) de la solución sólida W de composición x en equilibrio con la solución sólida Y de composición y .

APÉNDICE 2: Horno de arco para la fabricación de las aleaciones - Técnica de resistividad eléctrica

A2.1- Horno de arco para la fabricación de las aleaciones

El dispositivo utilizado para la fabricación de las aleaciones es un horno de arco tipo “botón”. Es de sencillo funcionamiento y manejo y permite fabricar pequeñas muestras. El equipo se encuentra en el Departamento Materiales del CAC.

Consta de una cámara cilíndrica de vidrio Pirex sellada en la parte superior e inferior por piezas de bronce mecanizadas especialmente para contener dispositivos específicos.

Las pequeñas piezas a fundir se colocan sobre un crisol de cobre macizo que permite una rápida evacuación de calor. El crisol está ubicado en la base de bronce y se puede extraer y colocar fácilmente por la parte inferior de dicha base.

El arco eléctrico se realiza por medio de un electrodo de tungsteno no consumible, el que puede ser manipulado en forma limitada por medio de una esfera móvil de teflón ubicada en la pieza superior de bronce.

La energía eléctrica del arco es provista a través de cables de potencia refrigerados con circulación de agua, y proviene de una fuente de potencia de corriente continua. La corriente eléctrica durante el proceso de fusión se mantiene en el orden de los 250 A (a 30 V).

Un esquema básico del horno de arco utilizado se muestra en la **figura A2.1**.

A temperaturas superiores a 600 °C el Zr absorbe oxígeno y nitrógeno del aire. Las temperaturas que se logran durante el proceso de fundición alcanzan los 3000 °C, por lo que

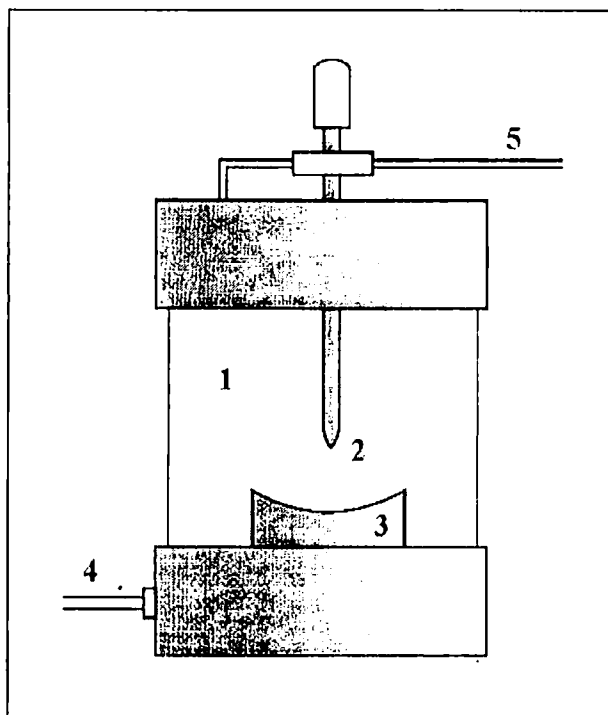


Figura A2.1- Esquema básico del horno de arco. Referencias: (1) cámara evacuada, (2) electrodo o torcha de tungsteno, (3) crisol de cobre macizo, (4) cable refrigerado (+), (5) cable refrigerado (-).

para minimizar la contaminación con estos gases se trabaja, durante el proceso de fundición, bajo atmósfera de un gas inerte (argón de alta pureza).

Para el proceso de fundición la cámara de Pirex se evacua de aire con bomba de vacío hasta obtener una presión del orden de 1 Pa. Posteriormente se inserta el gas inerte, argón, y se vuelve a evacuar con bomba de vacío, repetidas veces para purgar la cámara de trabajo. Luego se introduce nuevamente argón hasta la presión de trabajo (1.4 atm). Como último paso antes de la fundición, se funde una pequeña cantidad de una aleación de Zr-Ti colocada, dentro de la cámara, en un sector aparte. Este procedimiento permite la absorción, por parte de esta aleación al ser fundida, del oxígeno residual que quedara en la cámara.

Cada aleación se funde cuatro veces, sin cambiar las condiciones de la cámara, para lograr una mayor homogeneización.

A2.2- Técnica de resistividad eléctrica

Esta técnica consiste básicamente en la medición de resistencia eléctrica de la muestra en función de la variación de temperatura. La experiencia se realizó en el Departamento Materiales del CAC.

Para la medición de la resistencia se utiliza el método de las cuatro puntas o terminales. Por dos de ellos se hace circular una corriente eléctrica de bajo valor y constante, y por los otros dos se toma la medición de caída de tensión producida por esta corriente al atravesar el cuerpo de la muestra. La variación de la caída de tensión es proporcional a la variación de la resistencia eléctrica (suponiendo la corriente constante), y ésta a su vez es proporcional a la resistividad eléctrica de la muestra, amén de un factor geométrico que no varía significativamente a lo largo de la experiencia.

La corriente que se hace circular es pequeña. Esto se hace así para evitar un calentamiento excesivo en la muestra por efecto joule. Para elevar el nivel de señal de tensión tomada de la muestra se lamina la misma buscando obtener una baja sección de circulación de la corriente. La muestra ensayada (la aleación m21) se laminó hasta un espesor de 0.3 mm aproximadamente, y se cortó una tira de 2 mm de ancho por 25 mm de largo.

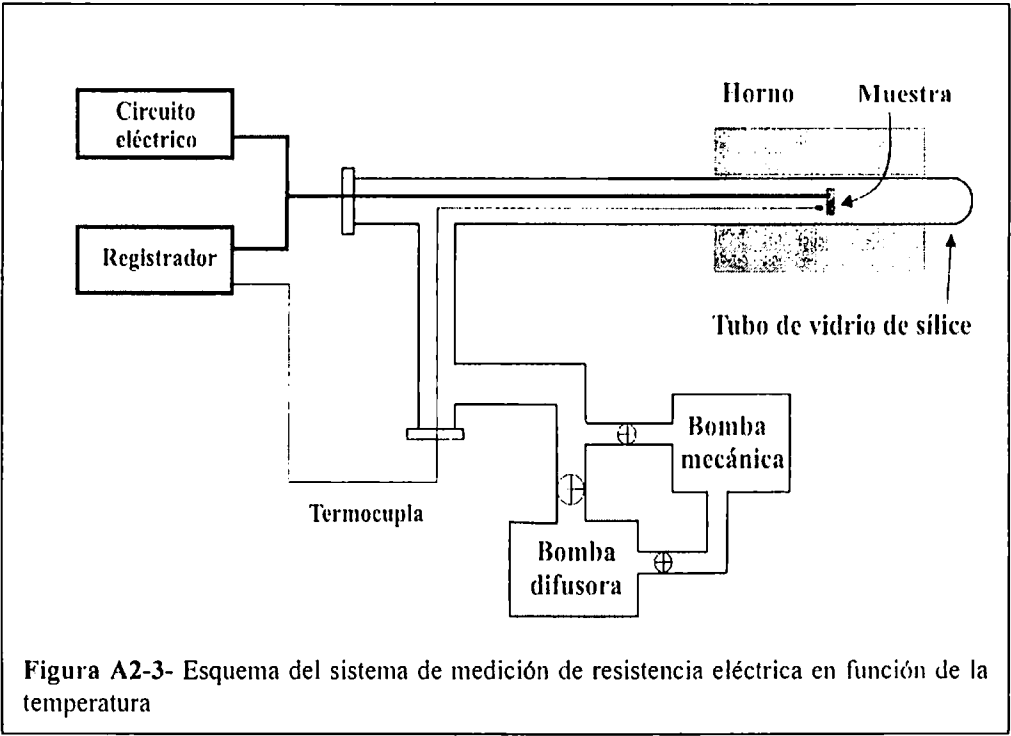
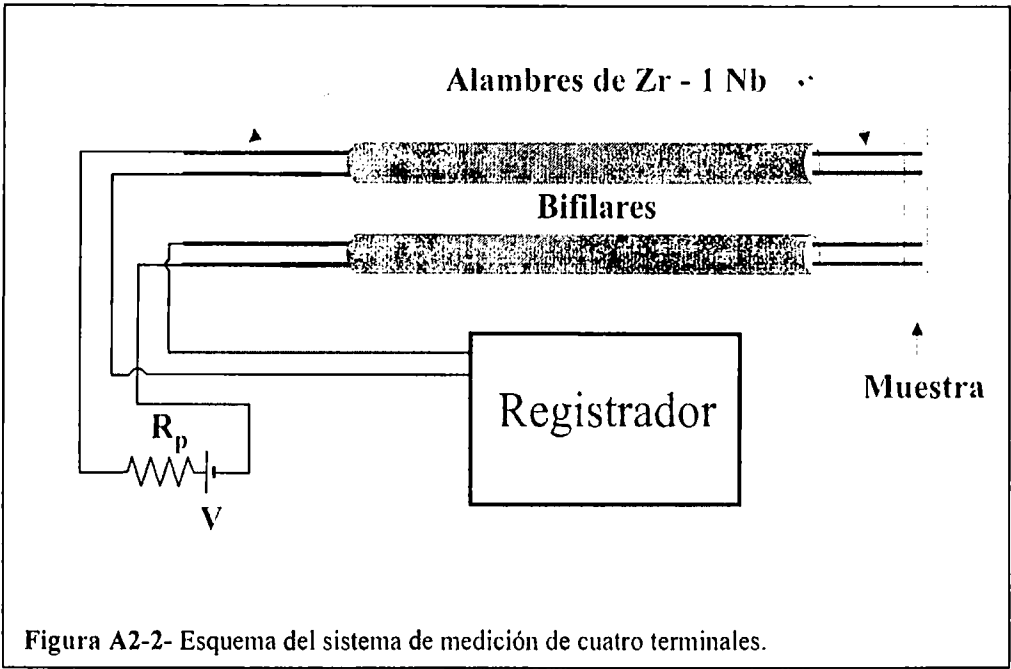
La muestra se coloca dentro de un tubo de vidrio de sílice el cual se introduce dentro de un horno tubular. Toda la experiencia de calentamiento y enfriamiento se realiza en vacío de bomba difusora. El tubo de vidrio de sílice se conecta a una estación de bombeo marca Veeco modelo VS-9 con la cual se alcanza un vacío mejor que 10^{-8} atm. A la muestra se sueldan (soldadura de punto) cuatro conductores de Zr-1%Nb, los cuales se colocan dentro de bifilares cerámicos y pasantes que permiten introducir y sacar las señales hacia y desde la muestra. La corriente eléctrica que se hace circular por la muestra es generada por un circuito eléctrico que

consta de una fuente de tensión y una resistencia patrón colocada en serie con la muestra. La resistencia patrón es de unos tres órdenes de magnitud mayor que la resistencia de la muestra. Con esto se asegura una circulación de corriente prácticamente constante.

En proximidades de la muestra se coloca una termocupla de Pt-Pt10%Rh para medir la temperatura. La temperatura del horno es controlada por un programador Yamatake-Honeywell DCP-200.

Las señales de caída de tensión y temperatura son tomadas por un programa de adquisición de datos por una computadora, y por un registrador al mismo tiempo.

En las **figuras A2-2 y A2-3** se muestran esquemas del equipo de resistividad eléctrica utilizado en el presente trabajo.



APÉNDICE 3: Diagramas de rayos-X

La técnica aplicada, así como el instrumental empleado se encuentran expuestos en el Capítulo 2 del presente trabajo. En este apéndice se muestran los diagramas de rayos-X obtenidos para las distintas muestras analizadas, indicando en cada uno de ellos las distintas fases identificadas y una muy breve síntesis de los resultados observados. Como comentario general respecto al empleo de esta técnica se puede decir que, tal como se verá a continuación, en muy pocos casos se lograron diagramas de picos angostos y “limpios” de ruido de base. Se atribuye esto principalmente a que en la mayoría de las muestras se observa la presencia de múltiples fases cristalográficas, de estructuras complejas muchas de ellas, y con un alto grado de solapamiento de sus principales picos de difracción. Algunas muestras no pudieron ser analizadas debido al rápido proceso de degradación observado.

En primer término y a modo de introducción, en la **figura A3.1** se exponen los dos diagramas completos obtenidos para las muestras m01-ac (aleación m01 recién fundida) y m01-800. El barrido en el ángulo 2θ de estos diagramas comprende desde 25° hasta 120° .

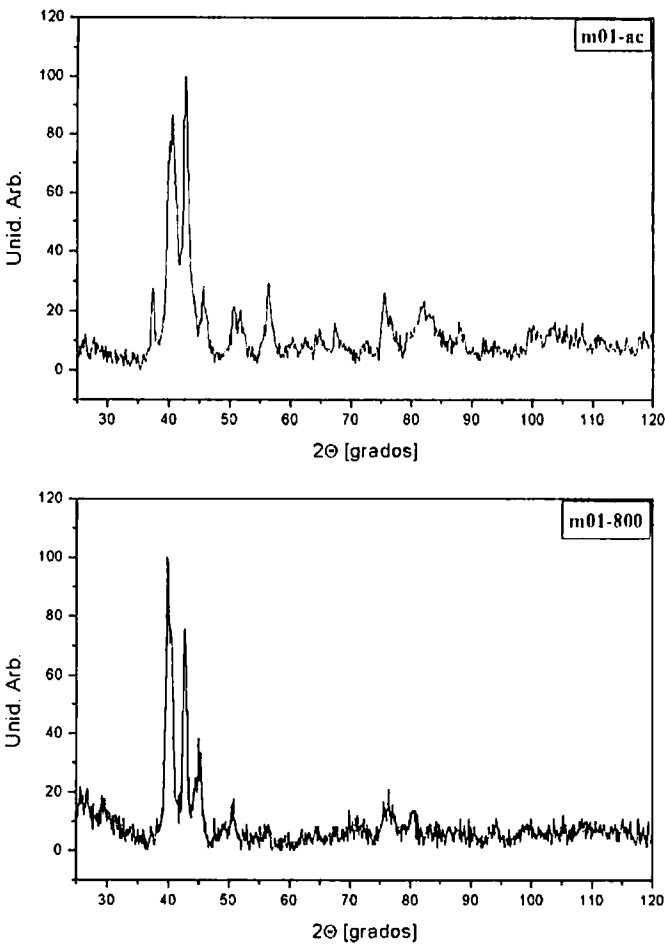


Figura A3.1- Diagramas de difracción de rayos-X de las muestras m01-ac y m01-800. Barrido en ángulo 2θ entre 25° y 120° .

En estos dos diagramas, así como en prácticamente todos los obtenidos para las muestras de todos los sectores, la mejor información acerca de los distintos compuestos cristalográficos presentes se encuentra concentrada en el intervalo comprendido entre los ángulos 2θ 30° y 60° . Por esta razón los resultados obtenidos por medio de esta técnica se exponen en este apéndice, para cada muestra en que se haya aplicado, mediante la presentación de este intervalo particular (a menos que un caso particular indique la necesidad de presentar otro formato diferente). Los picos identificados en los difractogramas se marcan con una letra identificatoria indicativa del compuesto cristalino a que corresponde.

En la tabla A3.1 se indican los compuestos con que fueron contrastados los diagramas experimentales, la letra identificatoria correspondiente y los datos cristalográficos básicos que se utilizaron para la generación de los diagramas patrón de comparación.

Compuesto	Letra identificatoria	Estructura	Prototipo	Grupo espacial	Parámetros de red [nm]		
					a	b	c
Zr(α)	K	Hexagonal	Mg	$P6_3/mmc$	0.3232		0.5148
Sn (β)	J	Tetragonal	Sn(β)	$I4_1/amd$	0.5831		0.3181
Zr ₃ Fe	B	Ortorrónica	Br ₃	$Cmcm$	0.3324	1.0990	0.8810
Zr ₂ Fe	D	Tetragonal	Al ₂ Cu	I_4/mcm	0.6385		0.5596
ZrFe ₂	E	Cúbica	MgCu ₂	$Fd\bar{3}m$	0.704		
Zr ₄ Sn	G	Cúbica	Cr ₃ Si	$Pm\bar{3}n$	0.5631		
Zr ₅ Sn ₃	F	Hexagonal	Mn ₅ Si ₃	$P6_3/mcm$	0.8460		0.5780
Zr ₅ Sn ₄	H	Hexagonal	Ti ₅ Ga ₄	$P6_3/mcm$	0.8766		0.5937
ZrSn ₂	I	Ortorrónica	TiSi ₂	$Fddd$	0.9573	0.5644	0.9927
Θ	A	Hexagonal	Zr ₆ Al ₂ Co	$P\bar{6}2m$	0.7967		0.3486

Tabla A3.1- Compuestos binarios y ternario de interés con sus datos cristalográficos básicos.

En los difractogramas, en el caso que la letra vaya acompañada de un cero como subíndice indica que se trata del pico principal del compuesto de referencia.

A continuación se presentan los diagramas de rayos-X obtenidos de las muestras del presente trabajo.

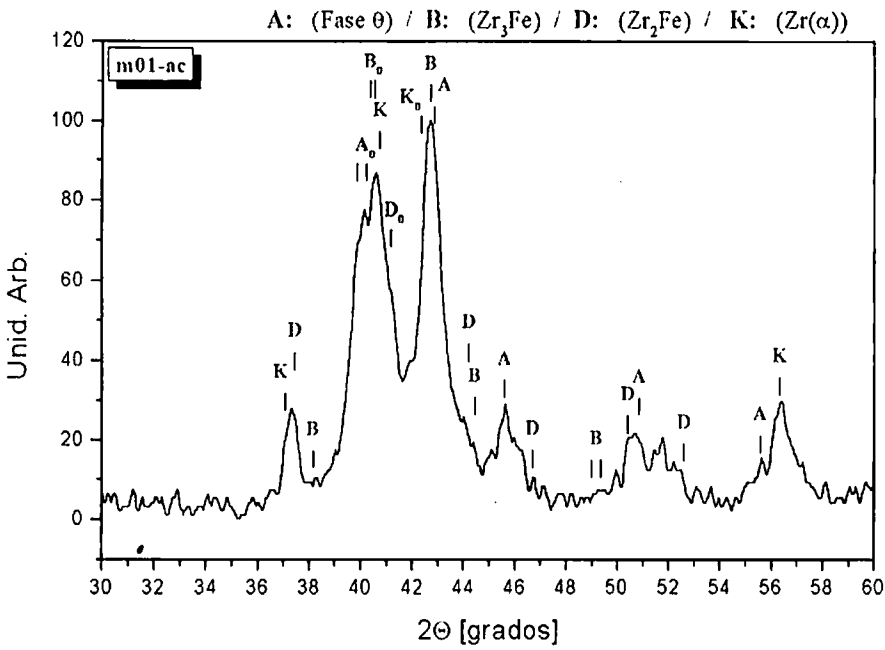


Figura A3.2

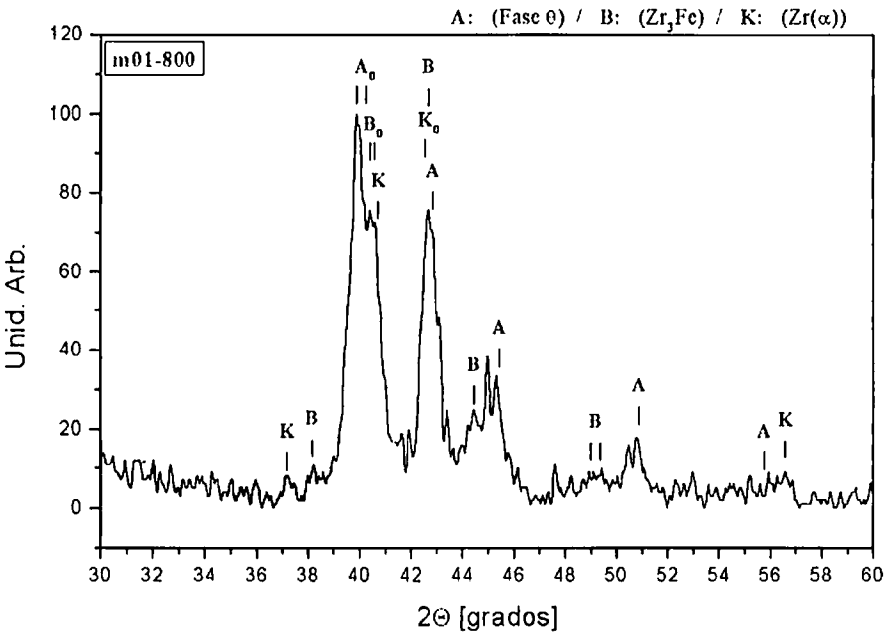
Difractogramas de las muestras m01-ac, m01-800 y m01-900.

(a)

Fases identificadas:

m01-ac:

A: fase θ
B: Zr_3Fe
D: Zr_2Fe
K: $Zr(\alpha)$

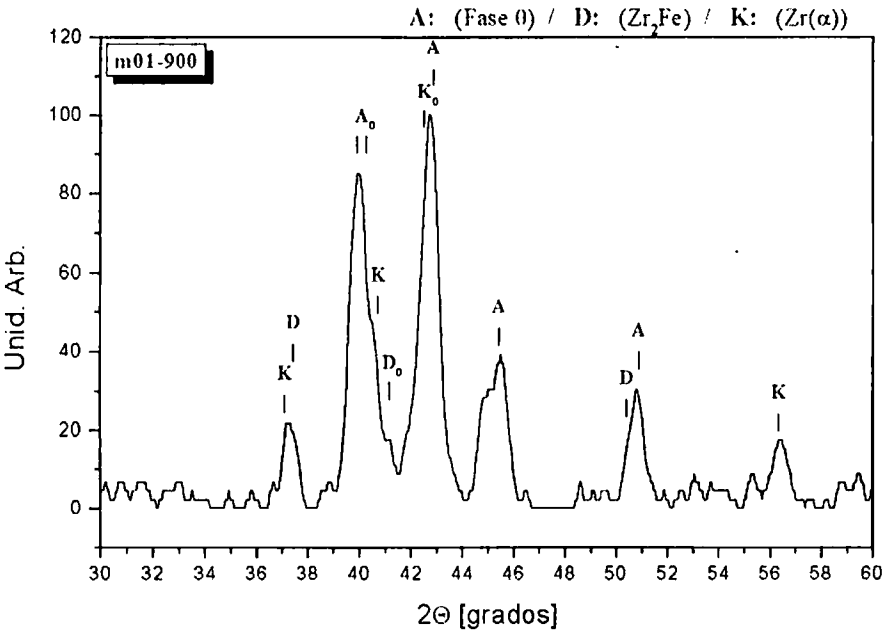


(b)

Fases identificadas:

m01-800:

A: fase θ
B: Zr_3Fe
K: $Zr(\alpha)$



(c)

Fases identificadas:

m01-900:

K: $Zr(\alpha)$
A: fase θ
D: Zr_2Fe

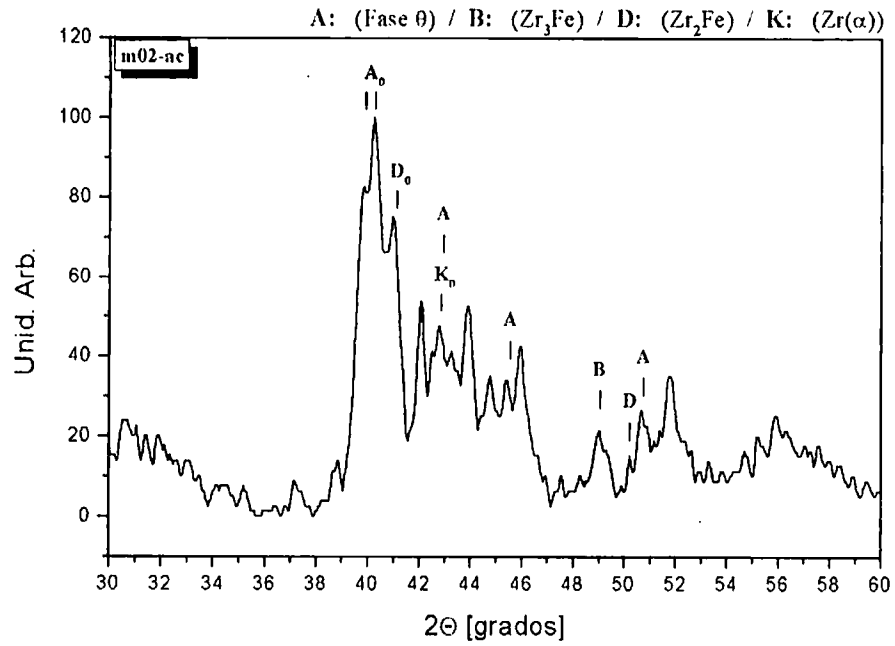


Figura A3.3

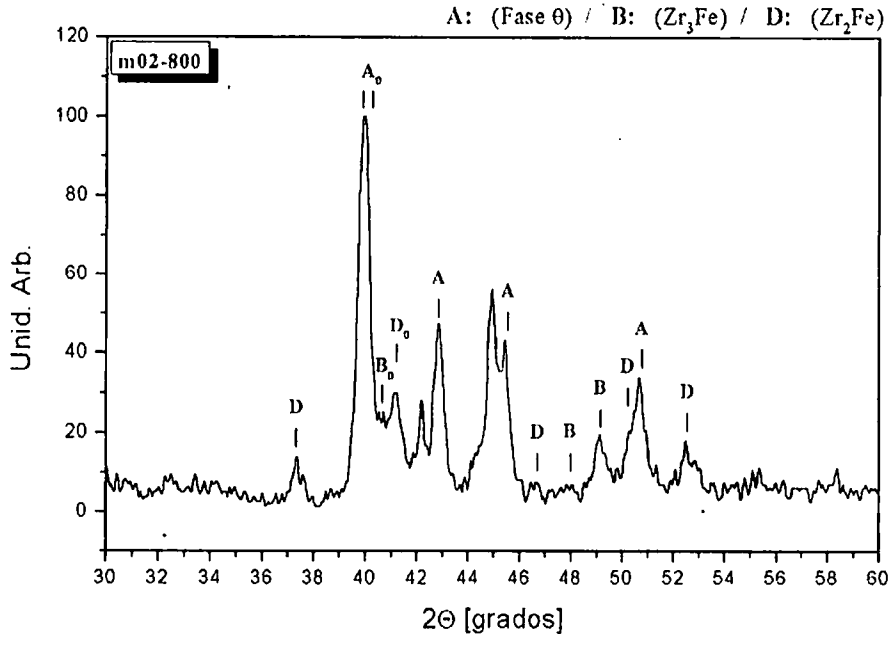
Difractogramas de las muestras m02-ac, m02-800 y m02-900.

(a)

Fases identificadas:

m02-ac:

- A: fase θ
- D: Zr_2Fe
- B: Zr_3Fe
- K: $Zr(\alpha)$

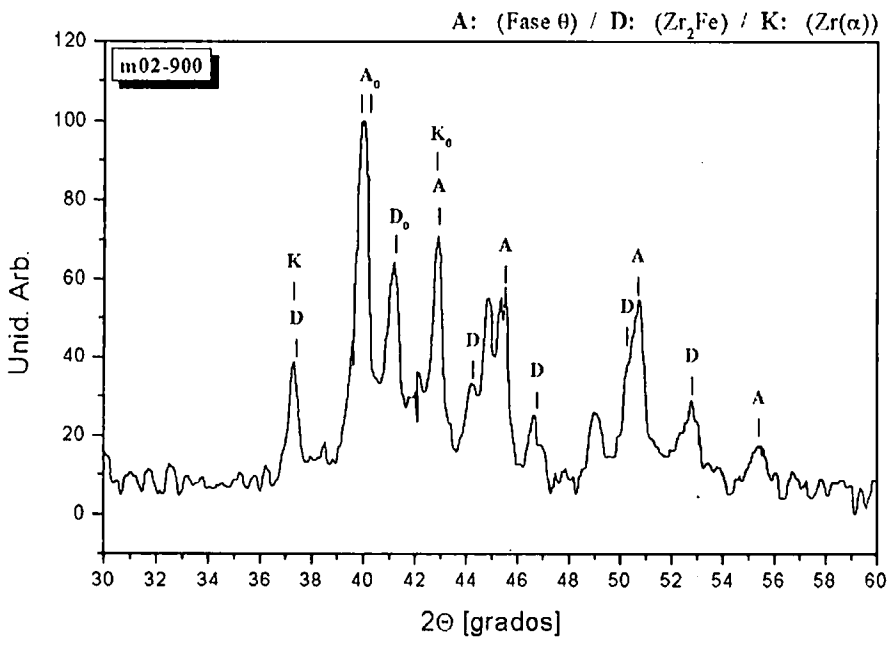


(b)

Fases identificadas:

m02-800:

- A: fase θ
- B: Zr_3Fe
- D: Zr_2Fe



(c)

Fases identificadas:

m02-900:

- A: fase θ
- D: Zr_2Fe
- K: $Zr(\alpha)$

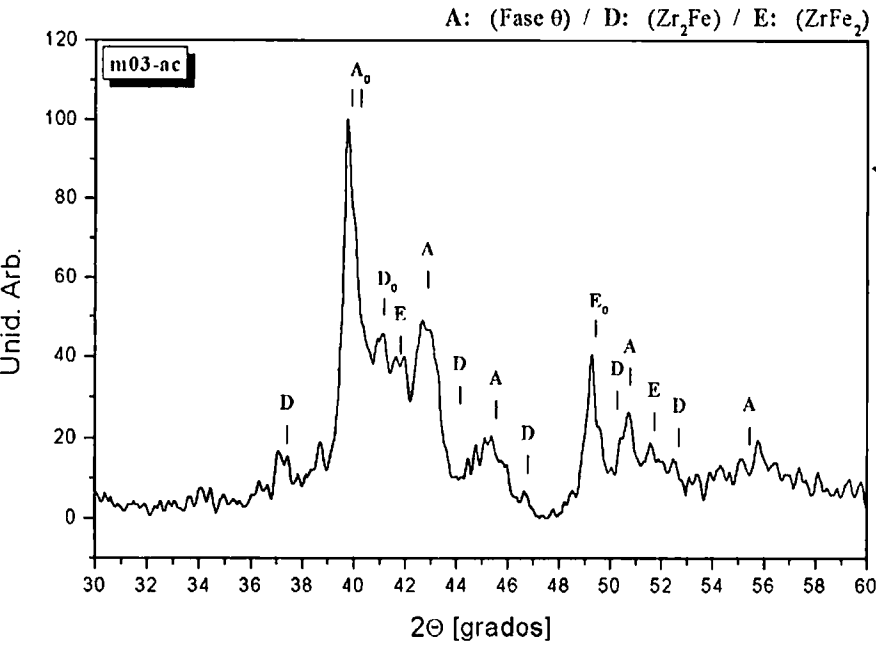


Figura A3.4

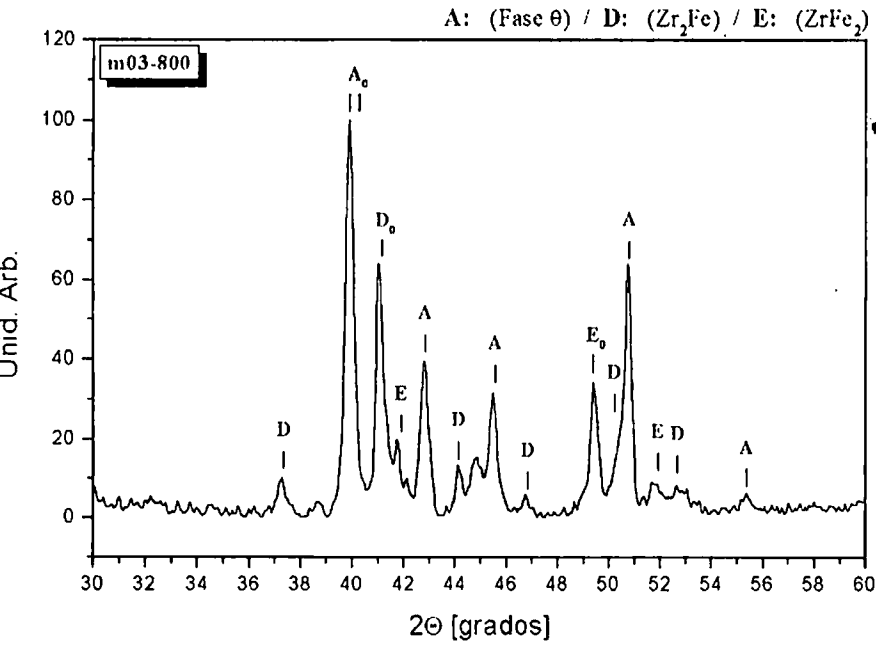
Difractogramas de las muestras m03-ac, m03-800 y m03-900.

(a)

Fases identificadas:

m03-ac:

A: fase θ
E: ZrFe_2
D: Zr_2Fe

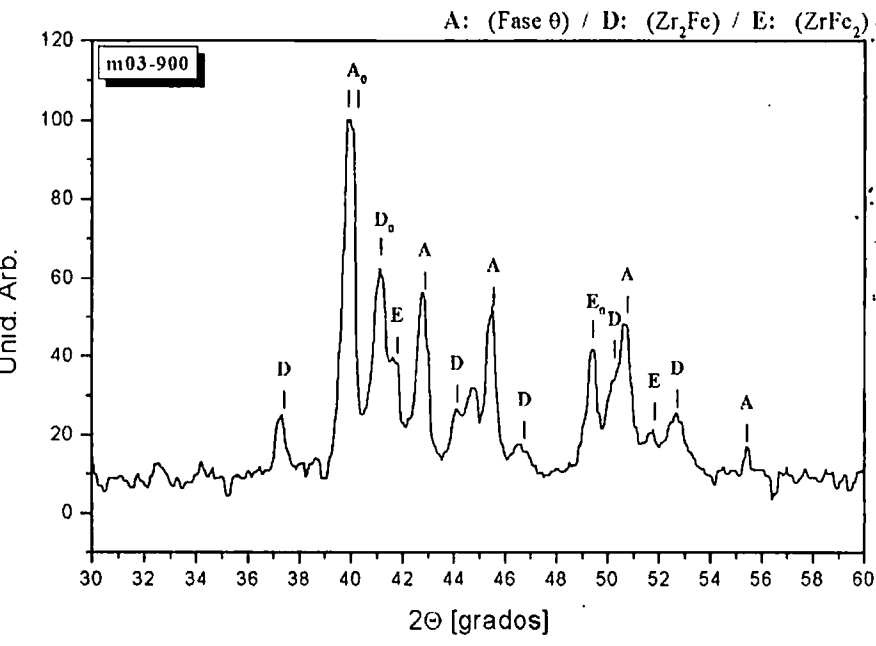


(b)

Fases identificadas:

m03-800:

A: fase θ
E: ZrFe_2
D: Zr_2Fe



(b)

Fases identificadas:

m03-900:

A: fase θ
E: ZrFe_2
D: Zr_2Fe

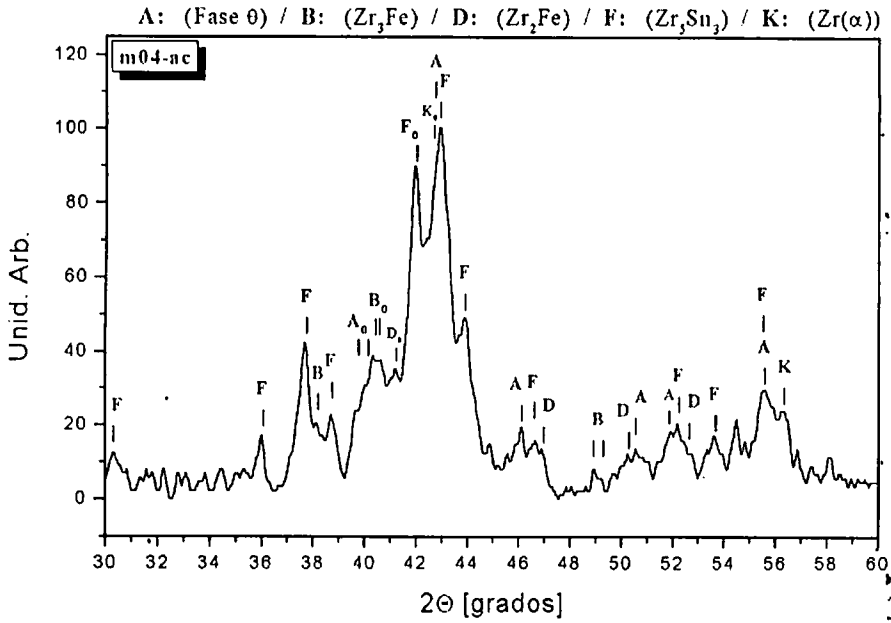


Figura A3.5

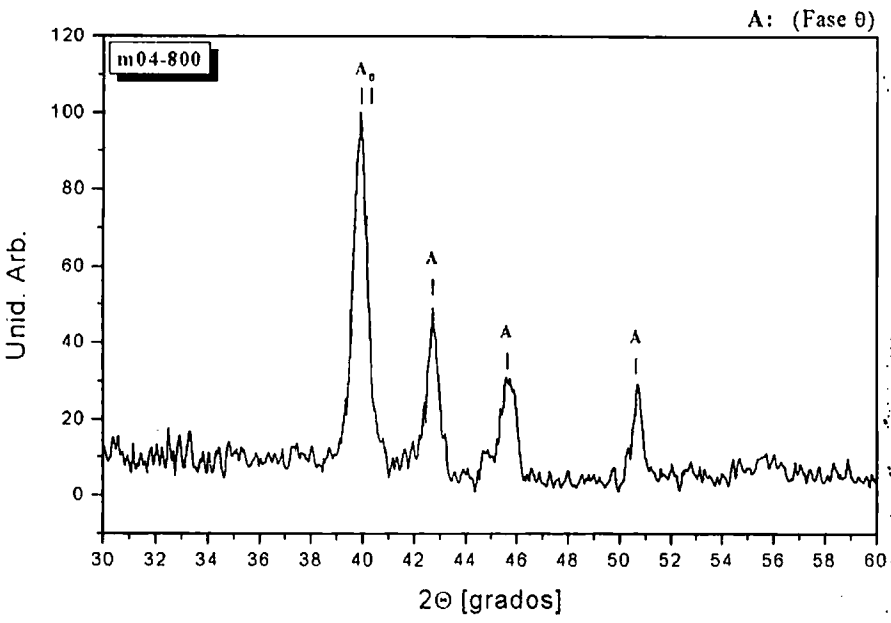
Difractogramas de las muestras m04-ac, m04-800 y m04-900.

(a)

Fases identificadas:

m04-ac:

- F: Zr_5Sn_3
- A: fase θ
- B: Zr_3Fe
- D: Zr_2Fe
- K: $Zr(\alpha)$

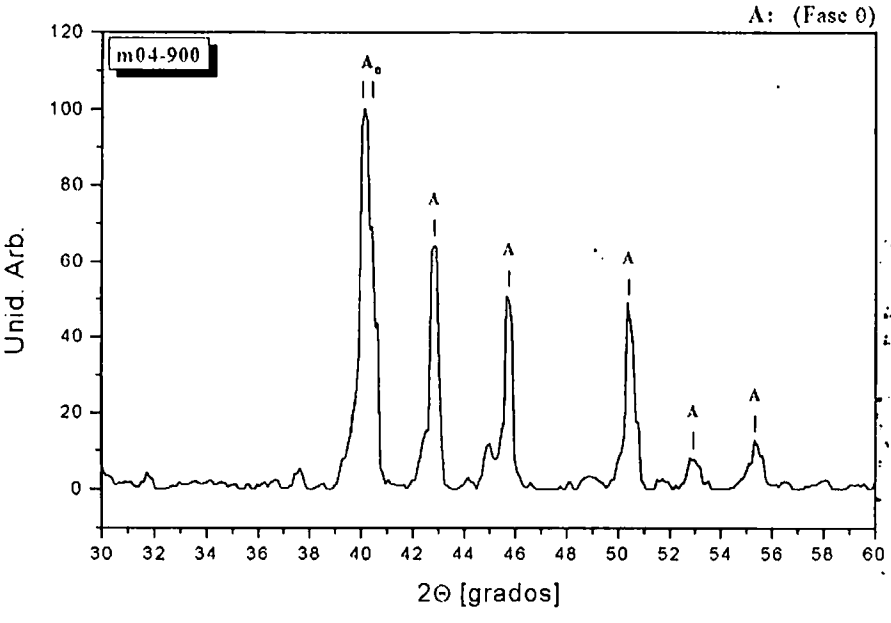


(b)

Fase identificada:

m04-800:

- A: fase θ



(c)

Fase identificada:

m04-900:

- A: fase θ

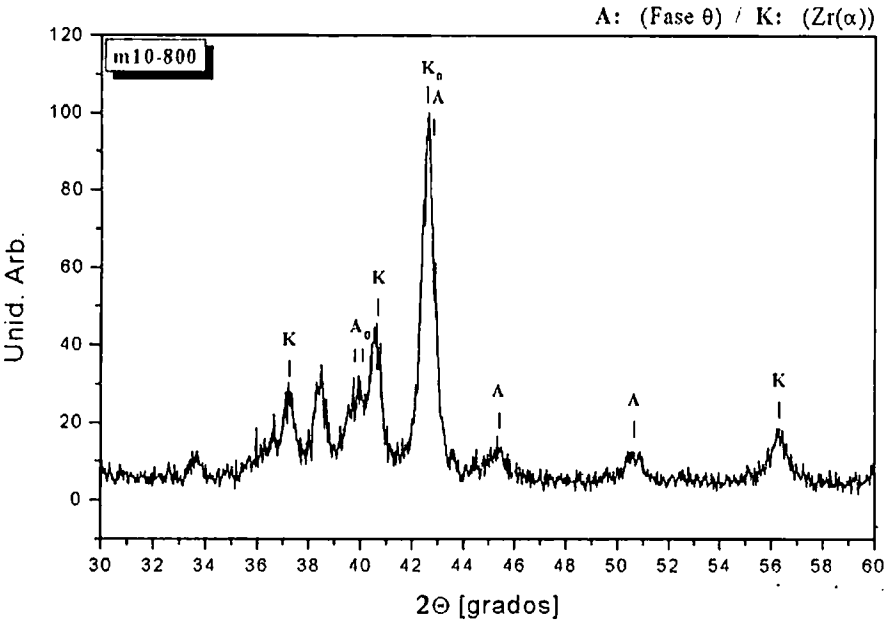


Figura A3.6

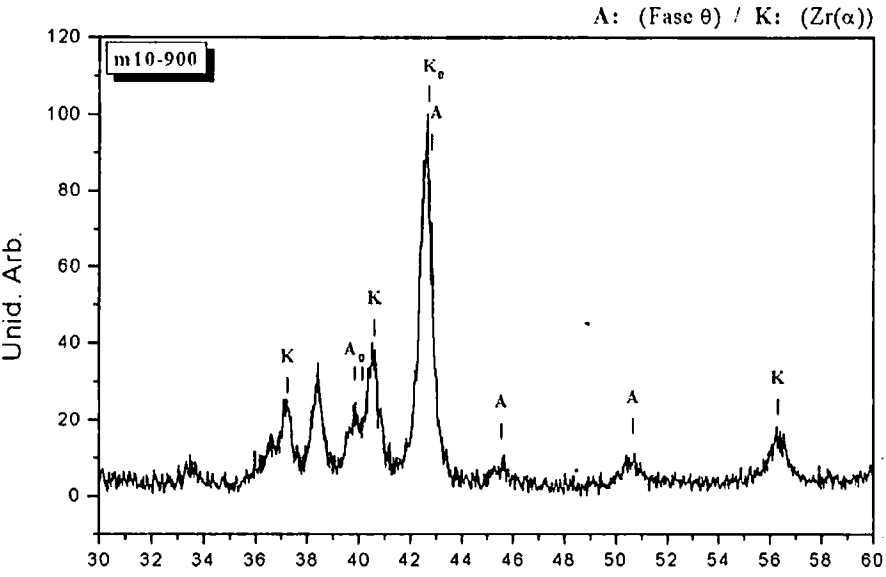
Difractogramas de las muestras m10-800 y m10-900.

(a)

Fases identificadas:

m10-800:

K: Zr(α)
A: fase θ



(b)

Fases identificadas:

m10-900:

K: Zr(α)
A: fase θ

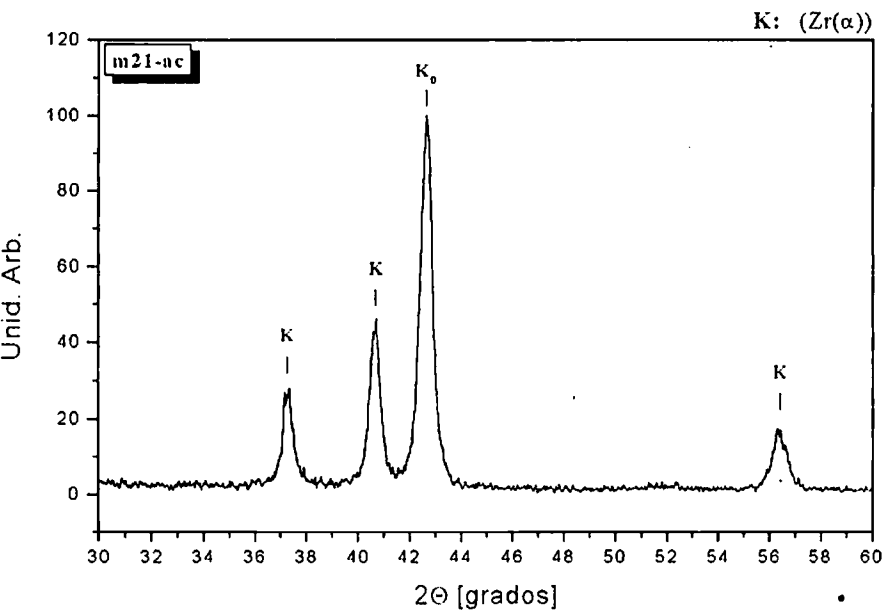


Figura A3.7

Difractograma de la muestra m21-ac.

Fase identificada:

M21-ac:

K: Zr(α)

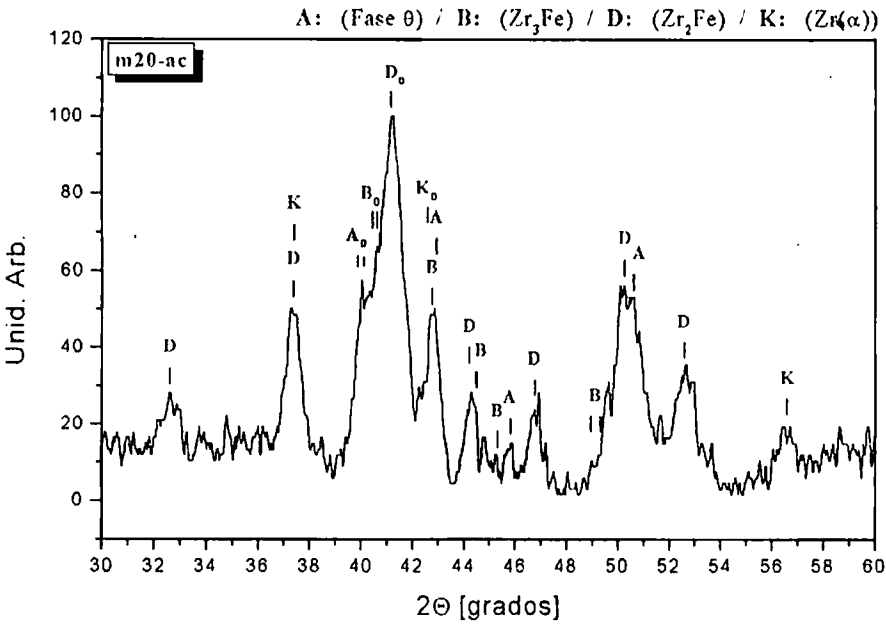


Figura A3.8

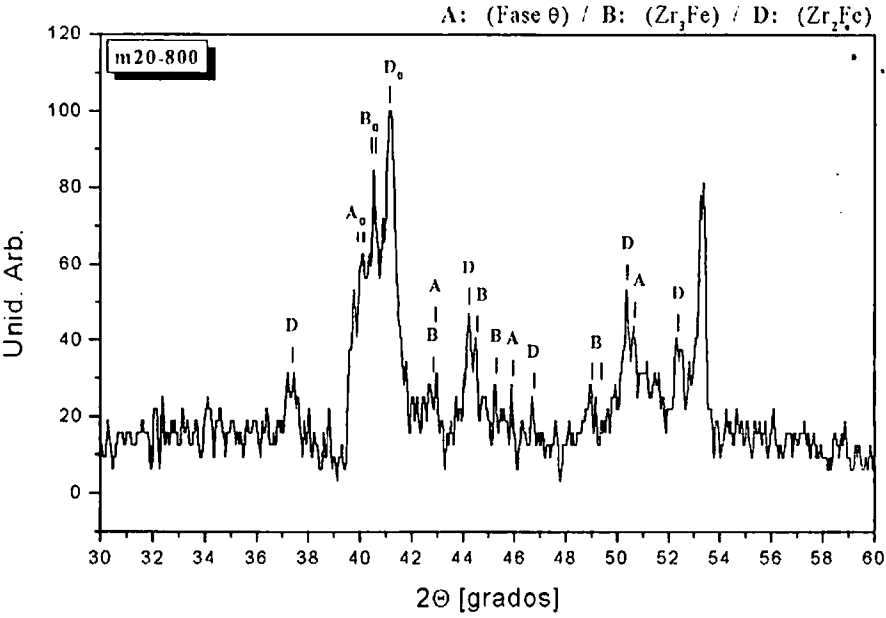
Difractogramas de las muestras m20-ac, m20-800 y m20-900.

(a)

Fases identificadas:

m20-ac:

- D: Zr_2Fe
- B: Zr_3Fe
- A: fase θ
- K: $Zr(\alpha)$

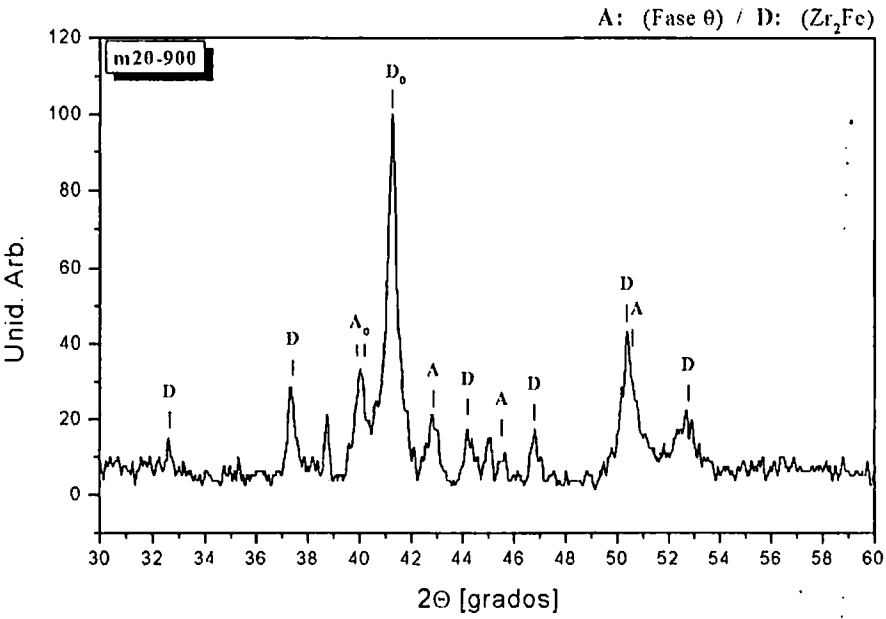


(b)

Fases identificadas:

m20-800:

- D: Zr_2Fe
- B: Zr_3Fe
- A: fase θ



(c)

Fases identificadas:

m20-900:

- D: Zr_2Fe
- A: fase θ

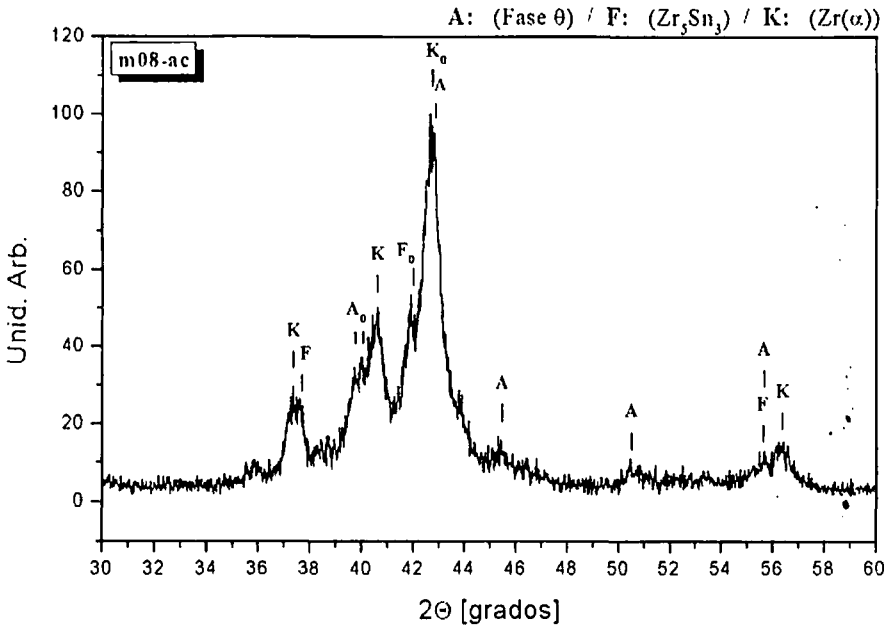


Figura A3.9

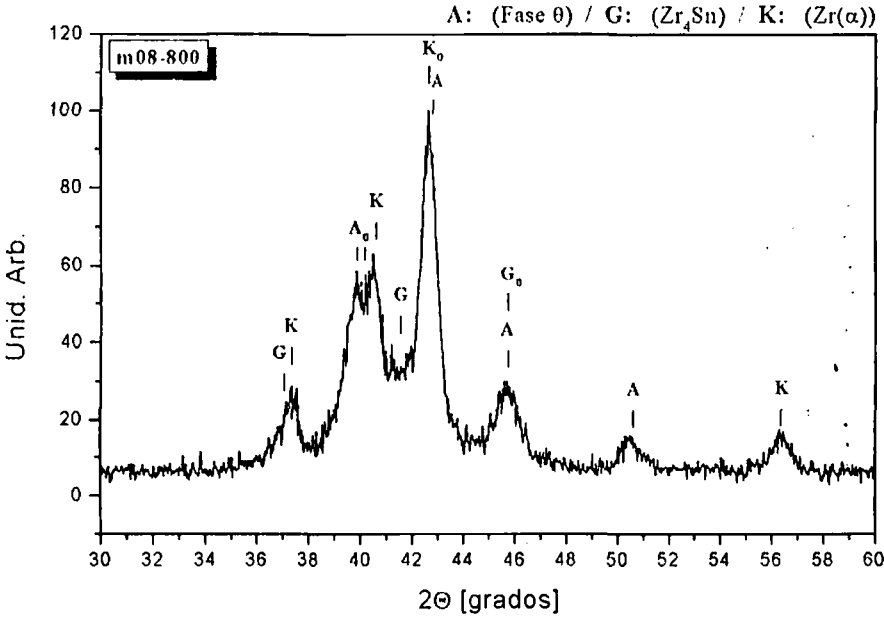
Difractogramas de las muestras m08-ac, m08-800 y m08-900.

(a)

Fases identificadas:

m08-ac:

K: $Zr(\alpha)$
F: Zr_5Sn_3
A: fase θ

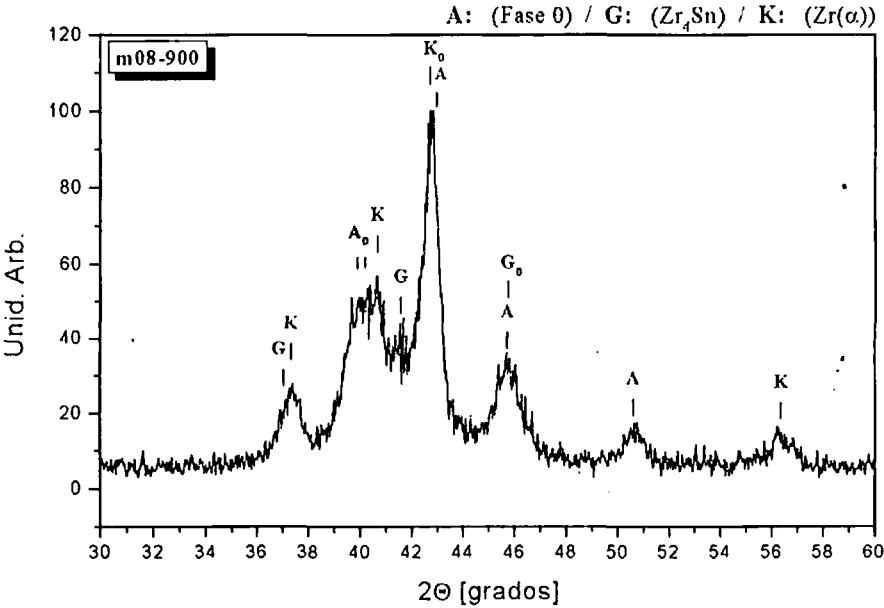


(b)

Fases identificadas:

m08-800:

K: $Zr(\alpha)$
A: fase θ
G: Zr_4Sn



(c)

Fases identificadas:

m08-900:

K: $Zr(\alpha)$
A: fase θ
G: Zr_4Fe

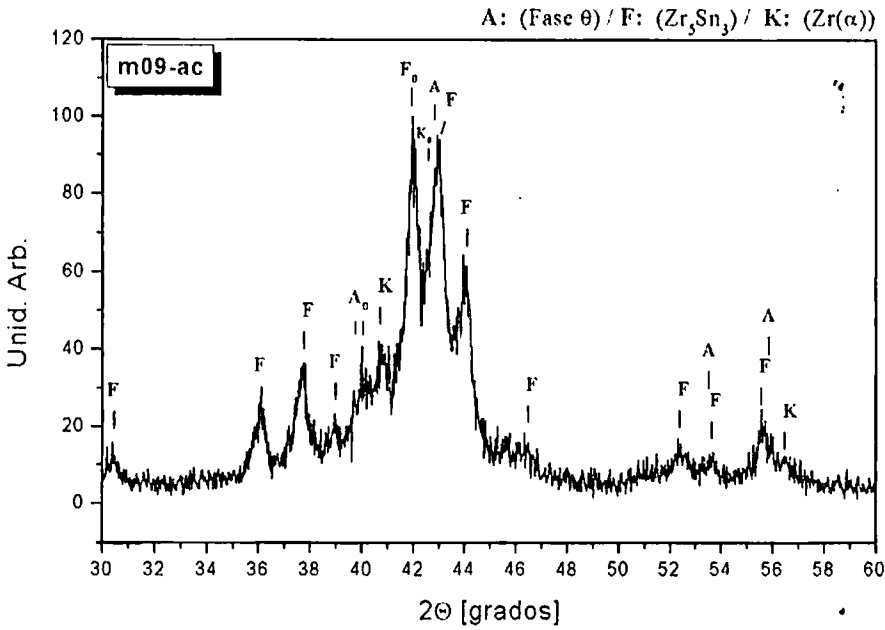


Figura A3.10

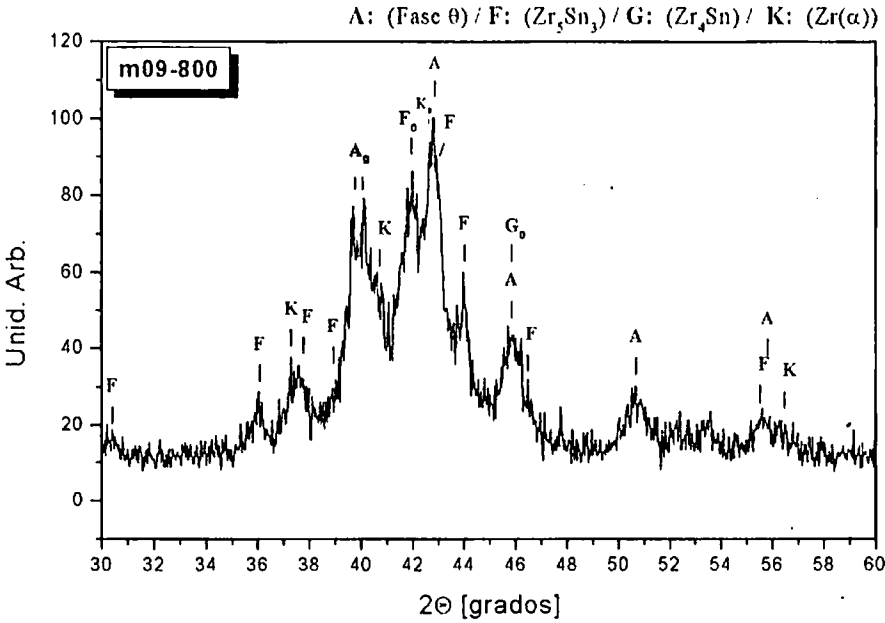
Difractogramas de las muestras m09-ac, m09-800 y m09-900.

(a)

Fases identificadas:

m09-ac:

- F: Zr_5Sn_3
- A: fase θ
- K: $Zr(\alpha)$

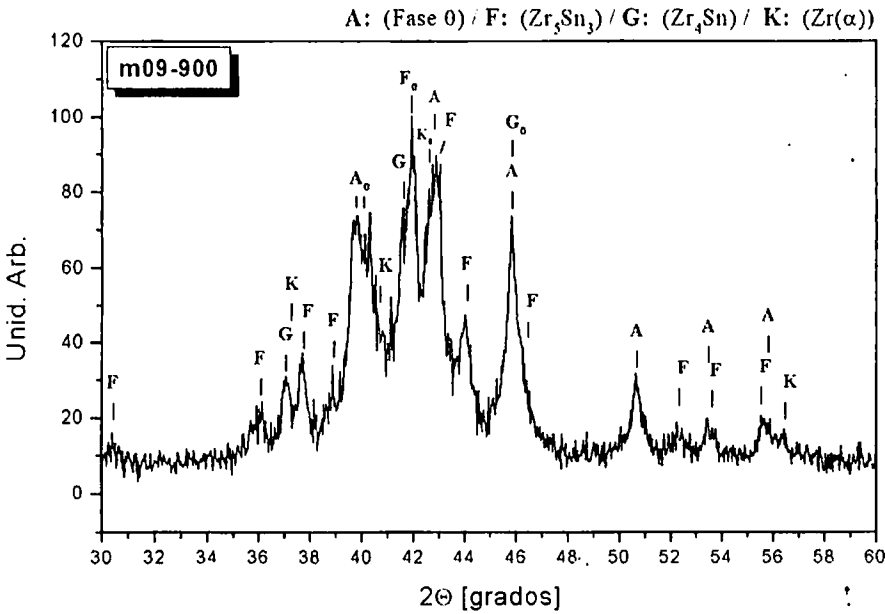


(b)

Fases identificadas:

m09-800:

- A: fase θ
- F: Zr_5Sn_3
- K: $Zr(\alpha)$
- G: Zr_4Sn



(c)

Fases identificadas:

m09-900:

- A: fase θ
- F: Zr_5Sn_3
- K: $Zr(\alpha)$
- G: Zr_4Sn

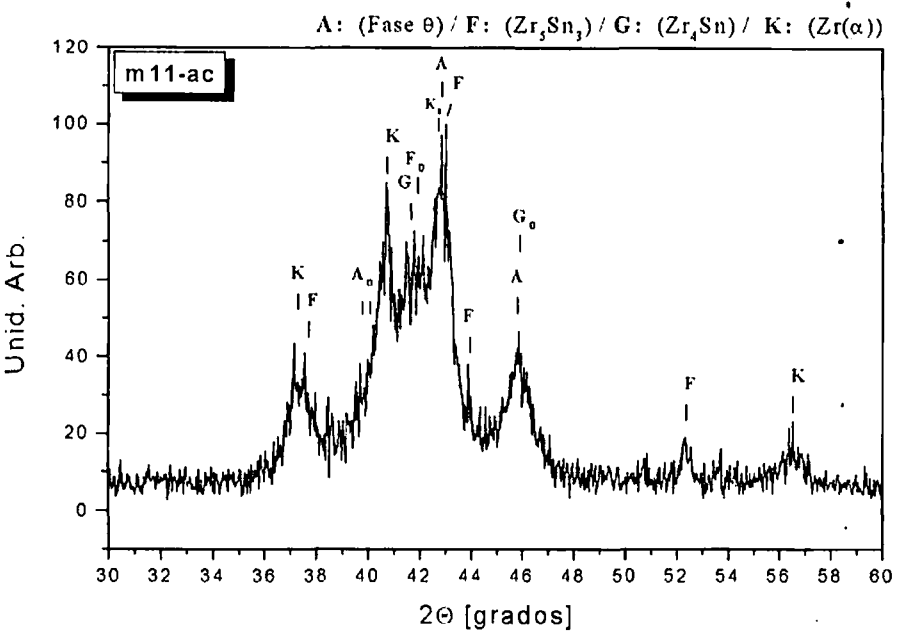


Figura A3.11

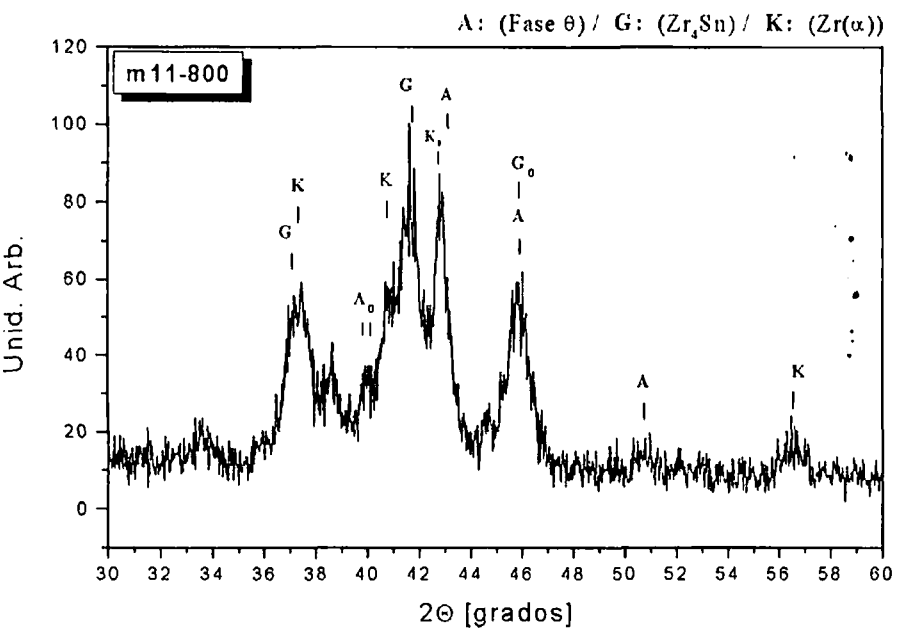
Difractogramas de las muestras m11-ac, m11-800 y m11-900.

(a)

Fases identificadas:

M11-ac:

- F: Zr_5Sn_3
- K: $Zr(\alpha)$
- G: Zr_4Sn
- Λ: fase θ

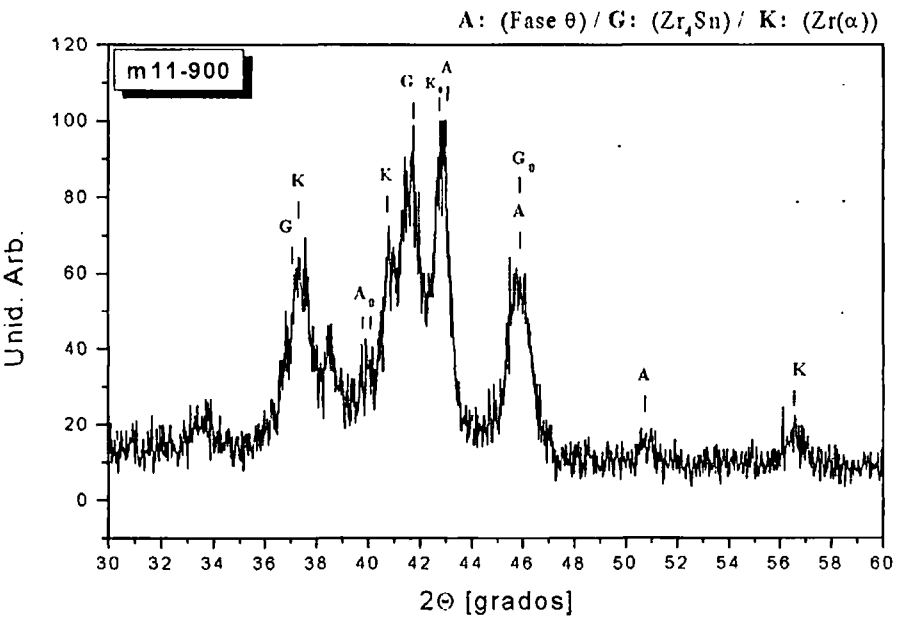


(b)

Fases identificadas:

M11-800:

- G: Zr_4Sn
- K: $Zr(\alpha)$
- Λ: fase θ



(c)

Fases identificadas:

M11-900:

- K: $Zr(\alpha)$
- G: Zr_4Sn
- Λ: fase θ

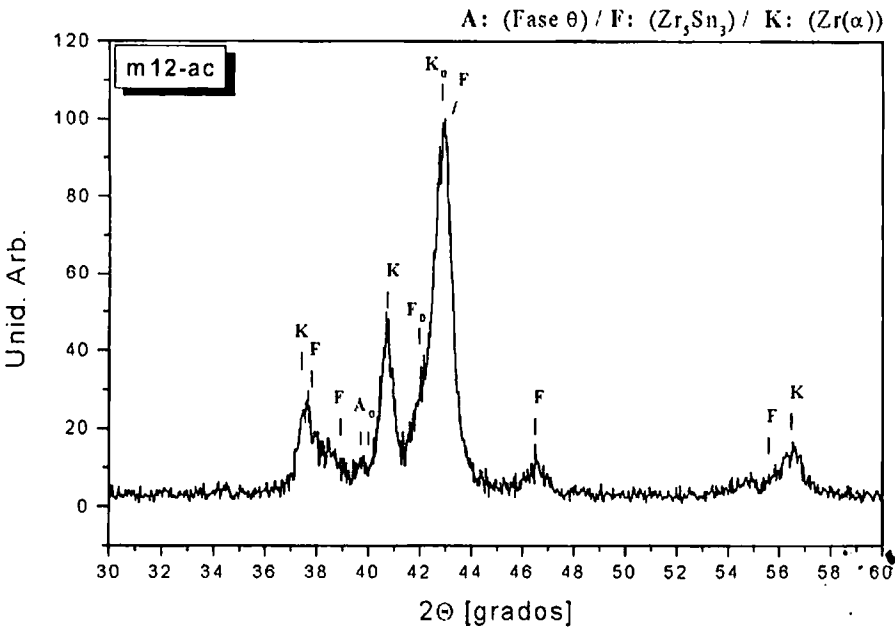


Figura A3.12

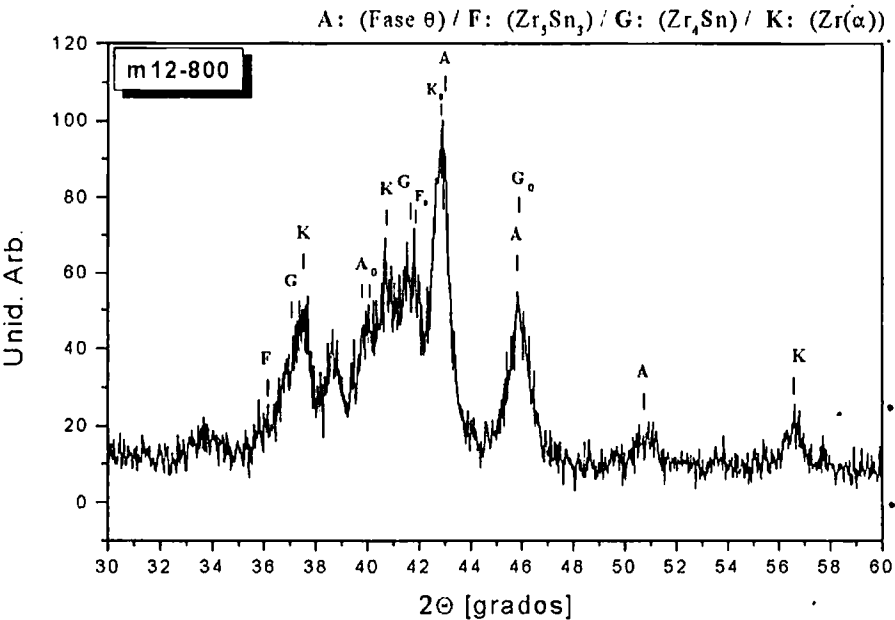
Difractogramas de las muestras m12-ac, m12-800 y m12-900.

(a)

Fases identificadas:

M12-ac:

K: $Zr(\alpha)$
F: Zr_5Sn_3
A: fase θ

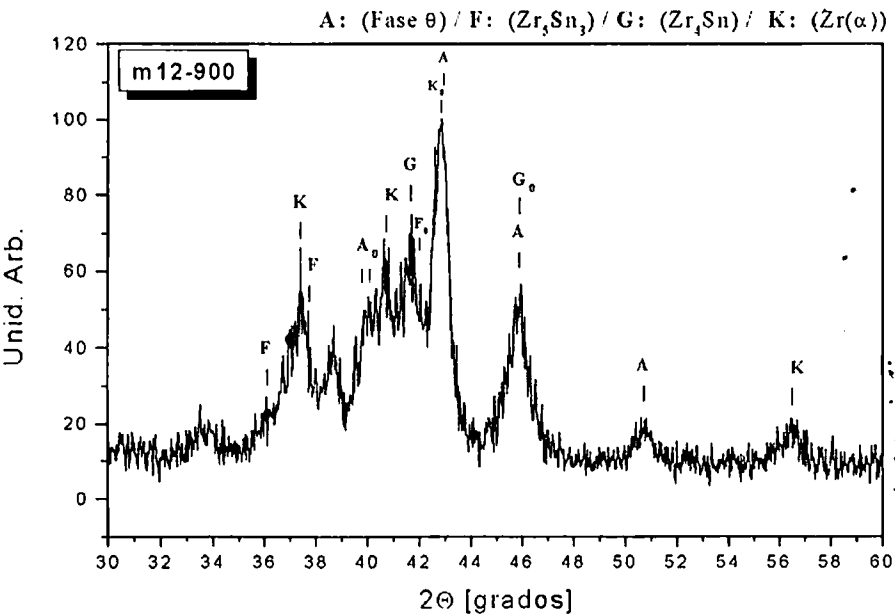


(a)

Fase identificada:

M12-800:

K: $Zr(\alpha)$
G: Zr_4Sn
A: fase θ
F: Zr_5Sn_3



(c)

Fase identificada:

M12-900:

K: $Zr(\alpha)$
G: Zr_4Sn
A: fase θ
F: Zr_5Sn_3

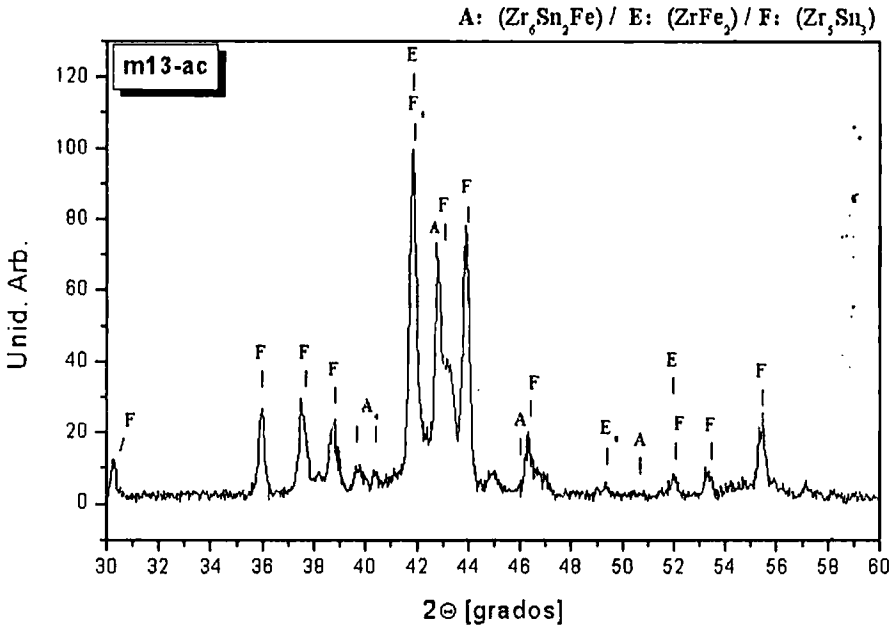


Figura A3.13

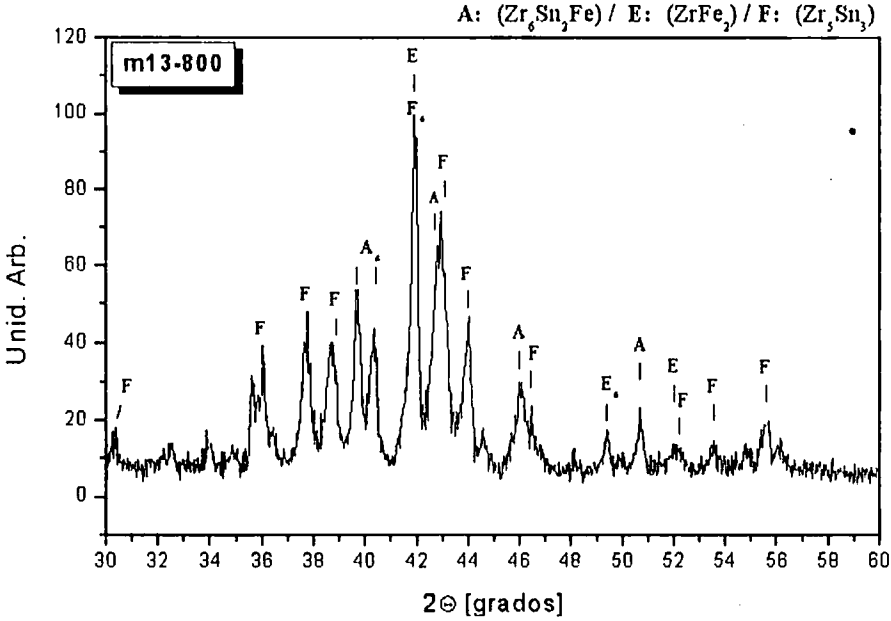
Difractogramas de las muestras m13-ac, m13-800 y m13-900.

(a)

Fases identificadas:

m13-ac:

- F: Zr₅Sn₃
- A: fase θ
- E: ZrFe₂

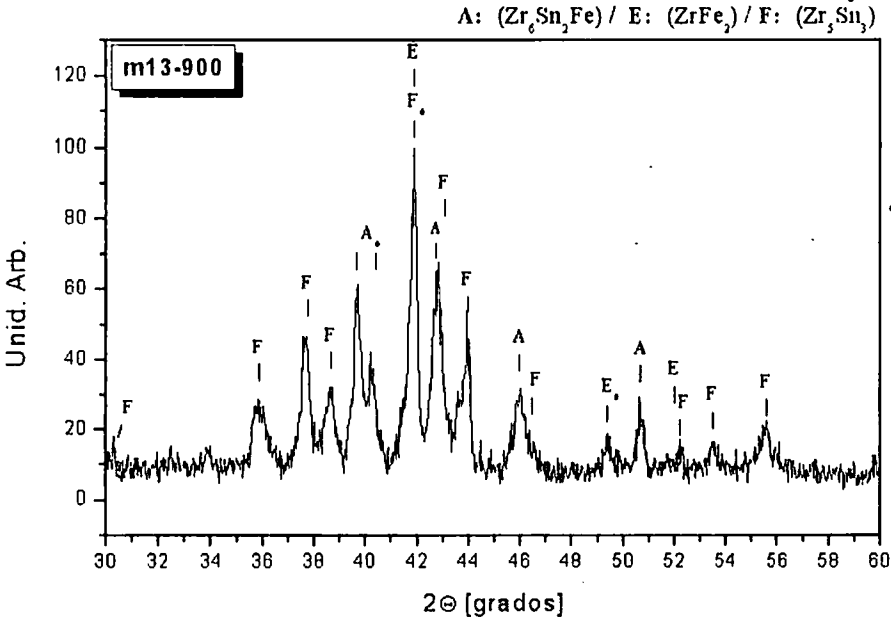


(b)

Fases identificadas:

m13-800:

- F: Zr₅Sn₃
- A: fase θ
- E: ZrFe₂



(c)

Fases identificadas:

M13-900:

- F: Zr₅Sn₃
- A: fase θ
- E: ZrFe₂

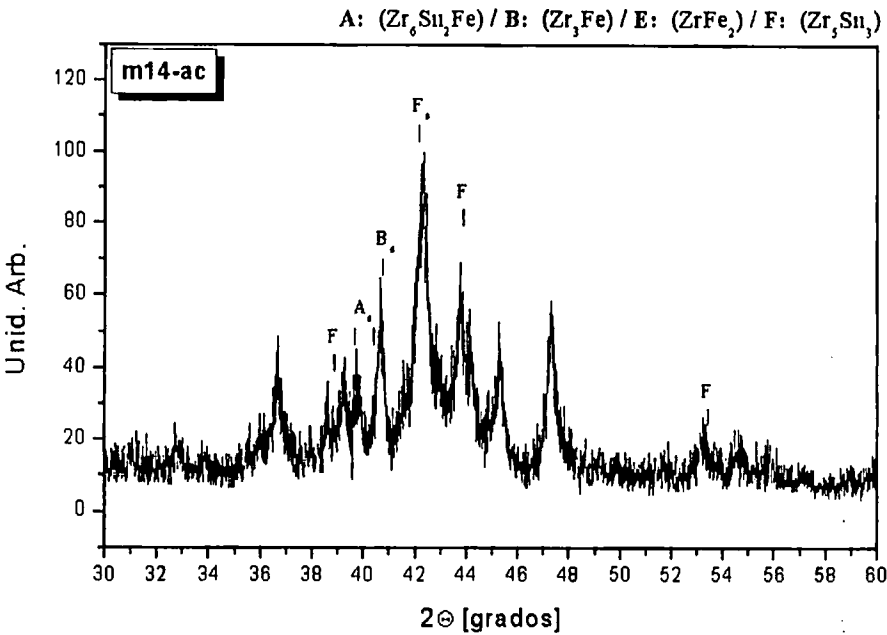


Figura A3.14

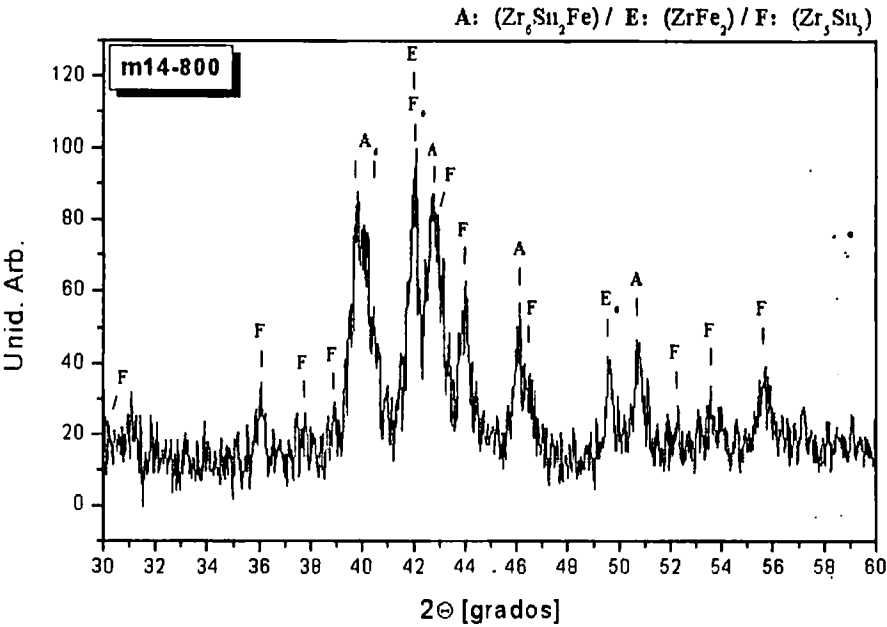
Difractogramas de las muestras m14-ac y m14-800.

(a)

Fases identificadas:

M14-ac:

- F: Zr₅Sn₃
- A: fase θ
- B: Zr₃Fe



(b)

Fases identificadas:

M14-800:

- F: Zr₅Sn₃
- A: fase θ
- E: ZrFe₂

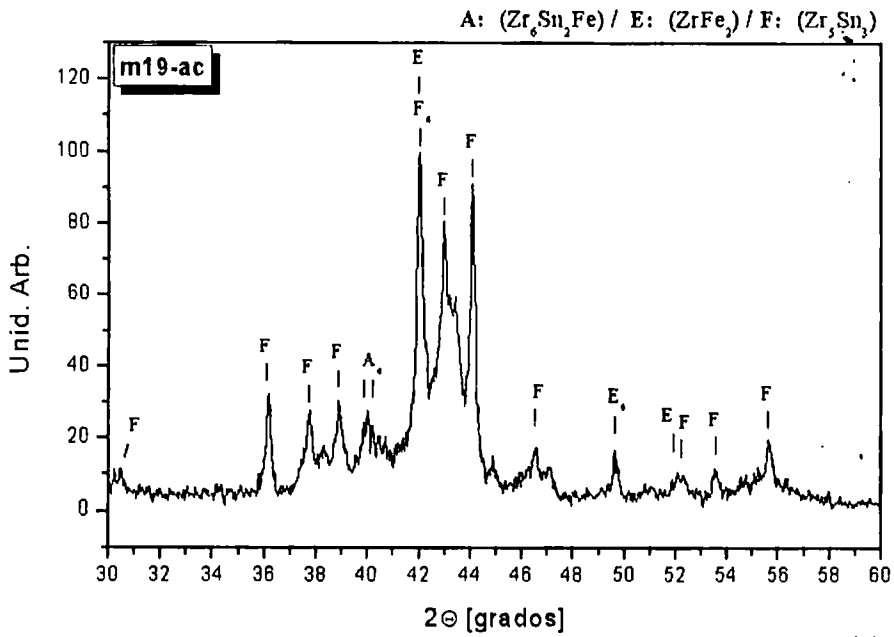


Figura A3.15

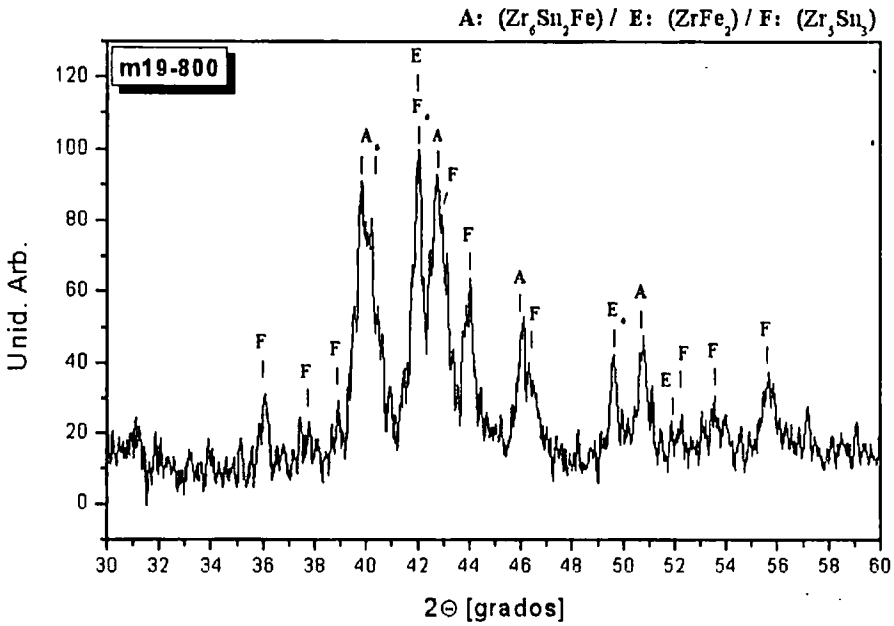
Difractogramas de las muestras m19-ac, m19-800 y m19-900.

(a)

Fases identificadas:

M19-ac:

F: Zr₅Sn₃
A: fase θ
E: ZrFe₂

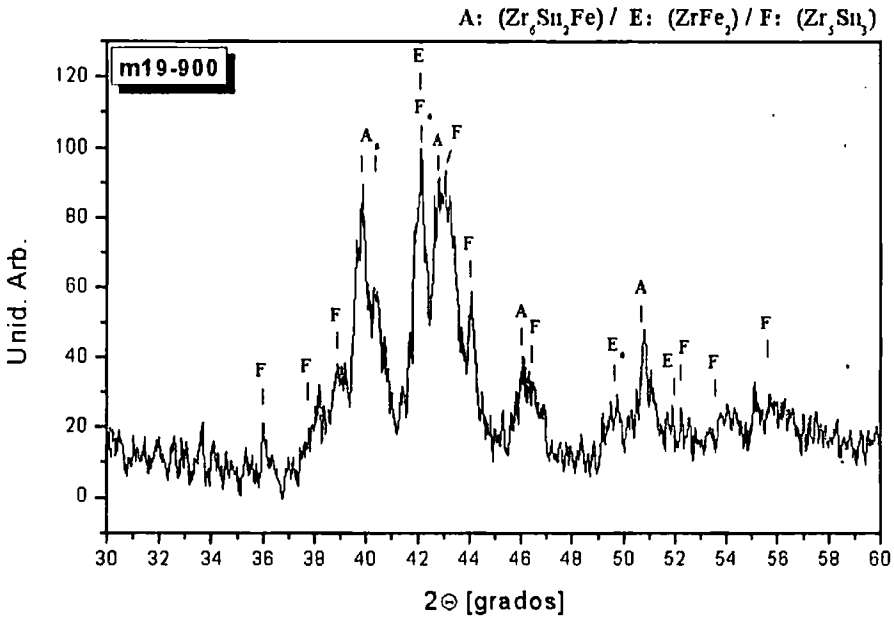


(b)

Fases identificadas:

M19-800:

F: Zr₅Sn₃
A: fase θ
E: ZrFe₂



(c)

Fases identificadas:

M19-900:

F: Zr₅Sn₃
A: fase θ
E: ZrFe₂

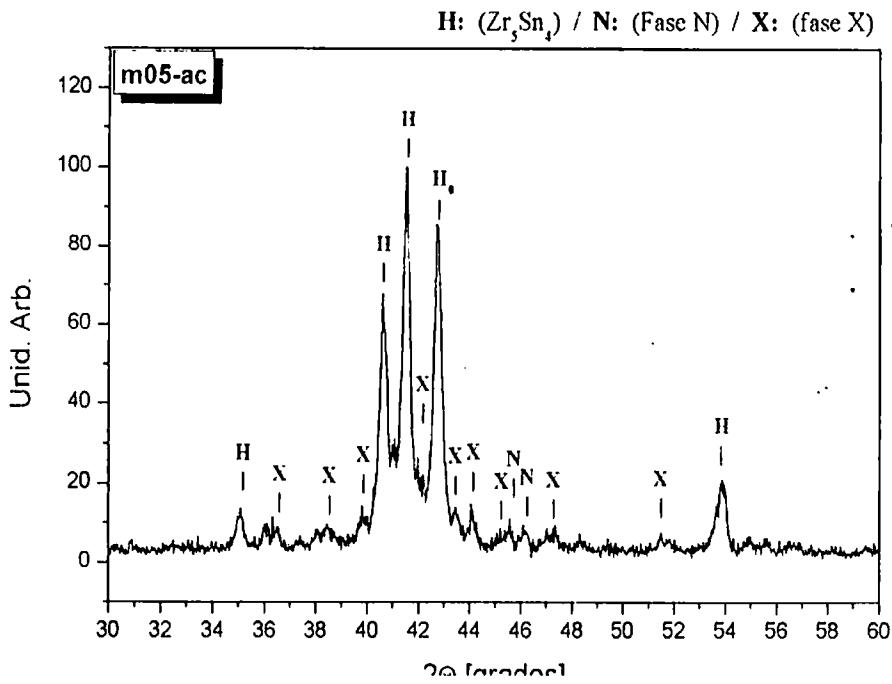


Figura A3.16

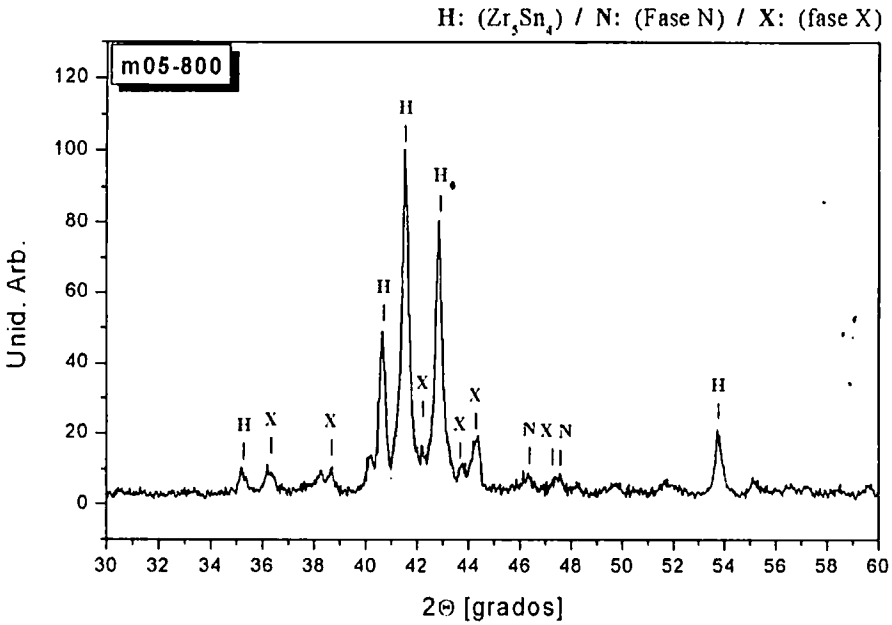
Difractogramas de las muestras m05-ac, m05-800 y m05-900.

(a)

Fases identificadas:

M05-ac:

H: Zr_5Sn_4
X: fase X
N: fase N

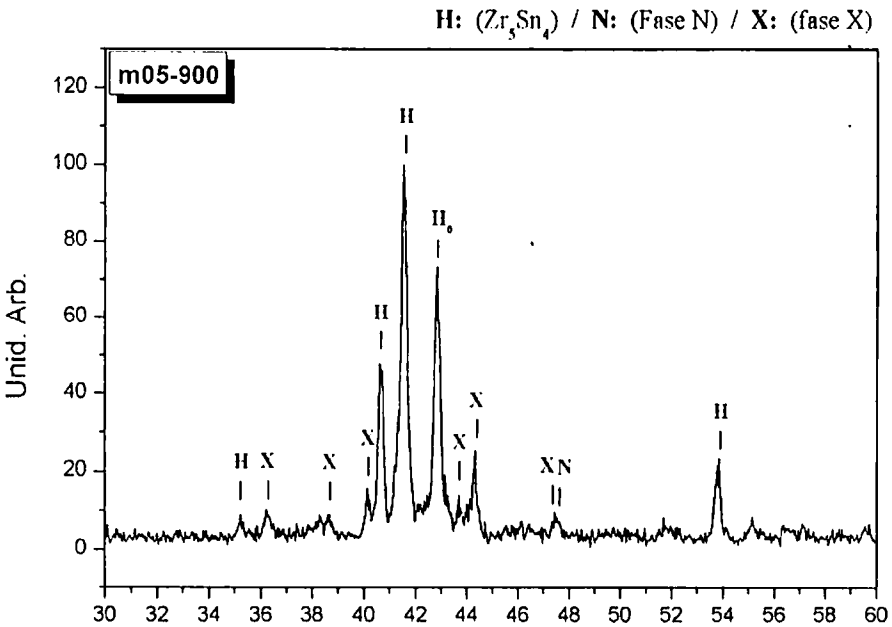


(b)

Fases identificadas:

m05-800:

H: Zr_5Sn_4
X: fase X
N: fase N



(c)

Fases identificadas:

m05-900:

H: Zr_5Sn_4
X: fase X
N: fase N

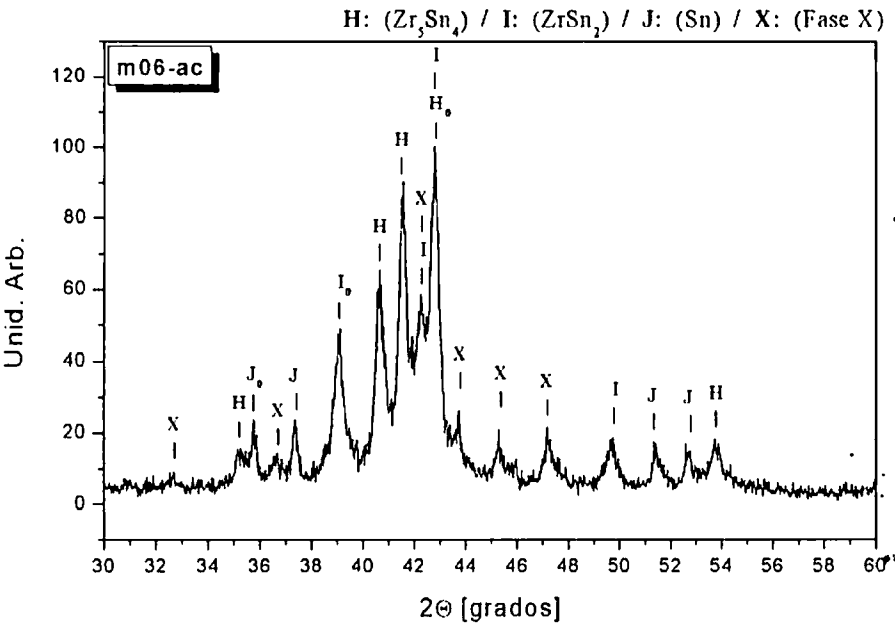


Figura A3.17

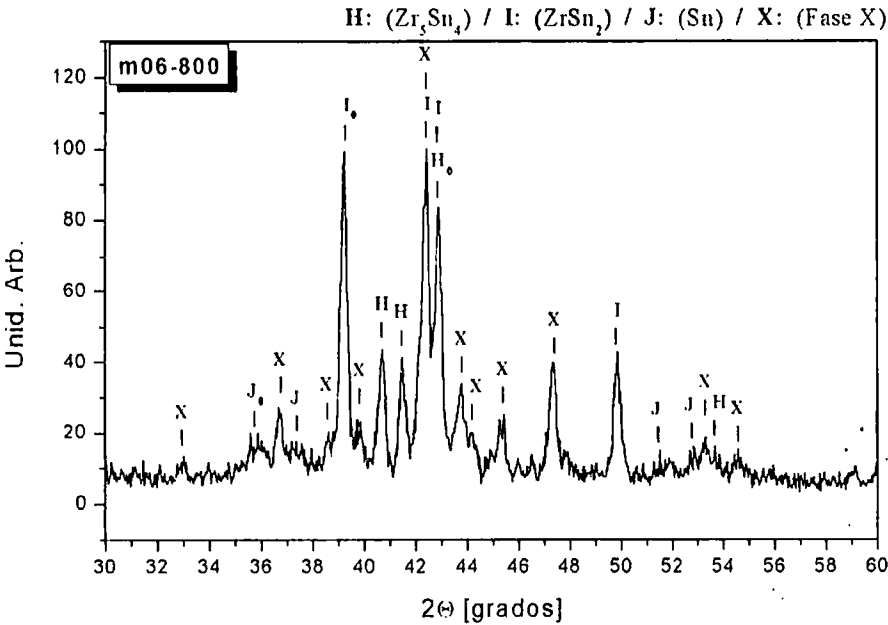
Difractogramas de las muestras m06-ac y m06-800.

(a)

Fases identificadas:

m06-ac:

- H: Zr_5Sn_4
- I: $ZrSn_2$
- X: fase X
- J: Sn



(b)

Fases identificadas:

m06-800:

- H: Zr_5Sn_4
- I: $ZrSn_2$
- X: fase X
- J: Sn

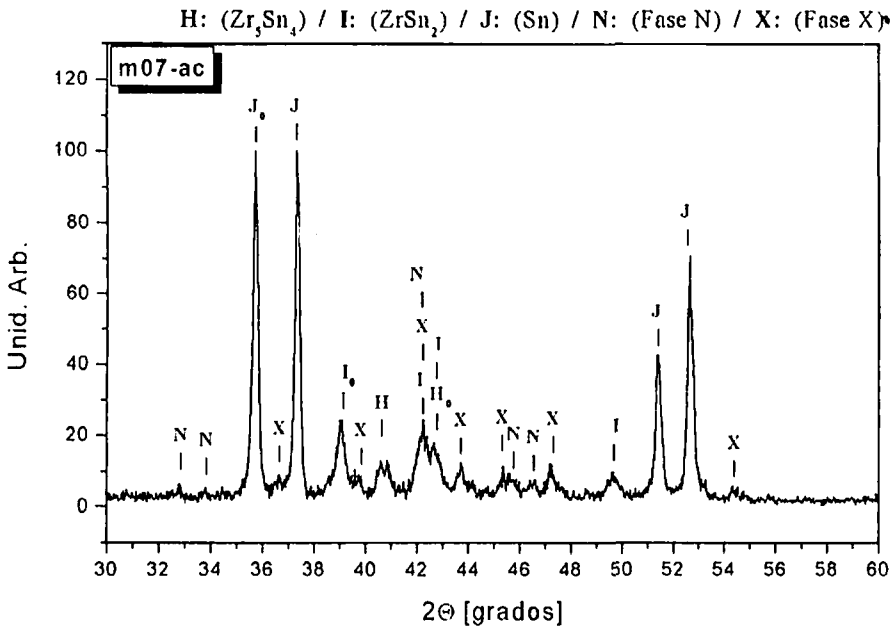


Figura A3.18

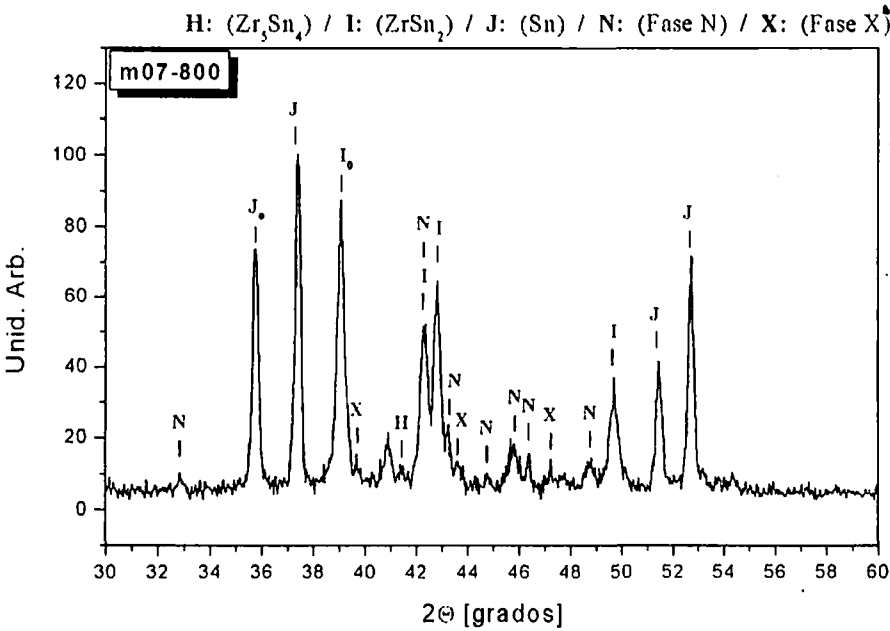
Difractogramas de las muestras m07-ac, m07-800 y m07-900.

(a)

Fases identificadas:

m07-ac:

J: Sn
H: Zr_5Sn_4
I: $ZrSn_2$
N: fase N
X: fase X

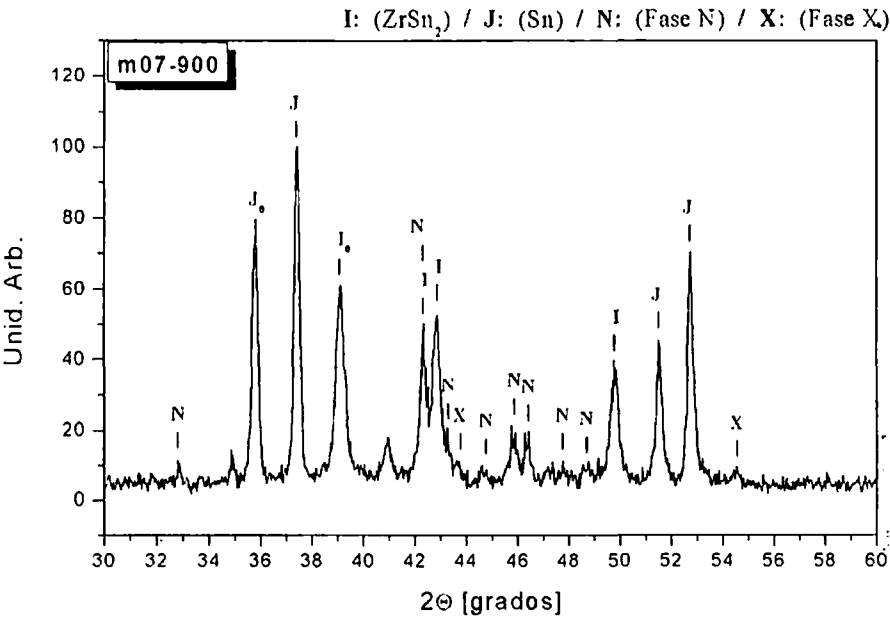


(b)

Fases identificadas:

m07-800:

J: Sn
H: Zr_5Sn_4
I: $ZrSn_2$
N: fase N
X: fase X



(c)

Fases identificadas:

m07-900:

J: Sn
I: $ZrSn_2$
N: fase N
X: fase X

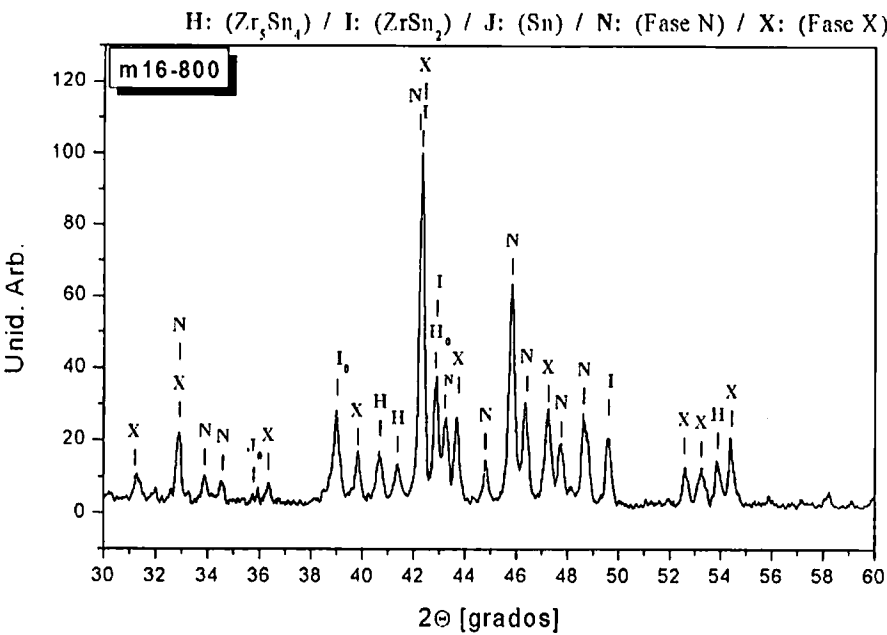


Figura A3.19

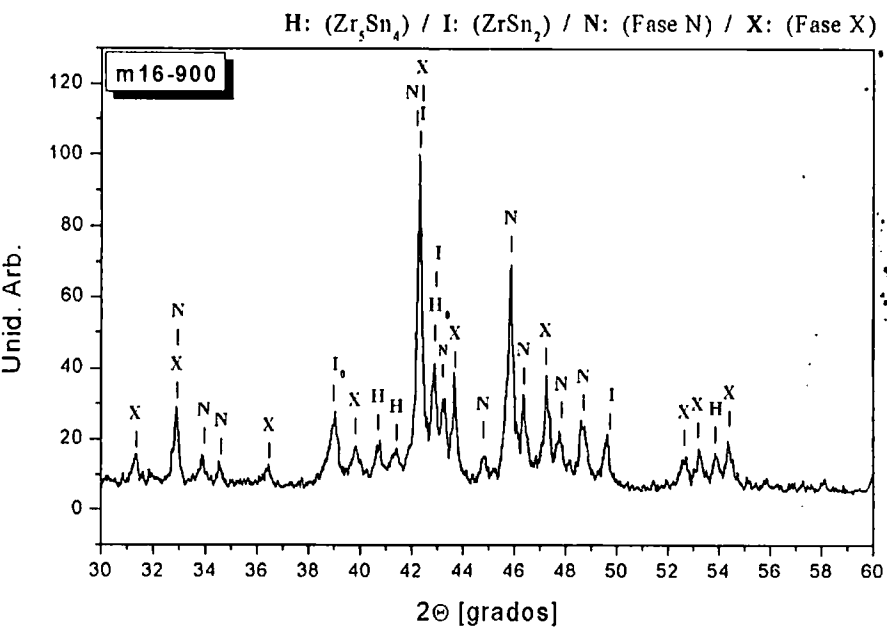
Difractogramas de las muestras m16-800 y m16-900.

(a)

Fases identificadas:

m16-800:

- N: fase N
- I: $ZrSn_2$
- H: Zr_5Sn_4
- X: fase X
- J: Sn



(b)

Fases identificadas:

m16-900:

- N: fase N
- I: $ZrSn_2$
- H: Zr_5Sn_4
- X: fase X

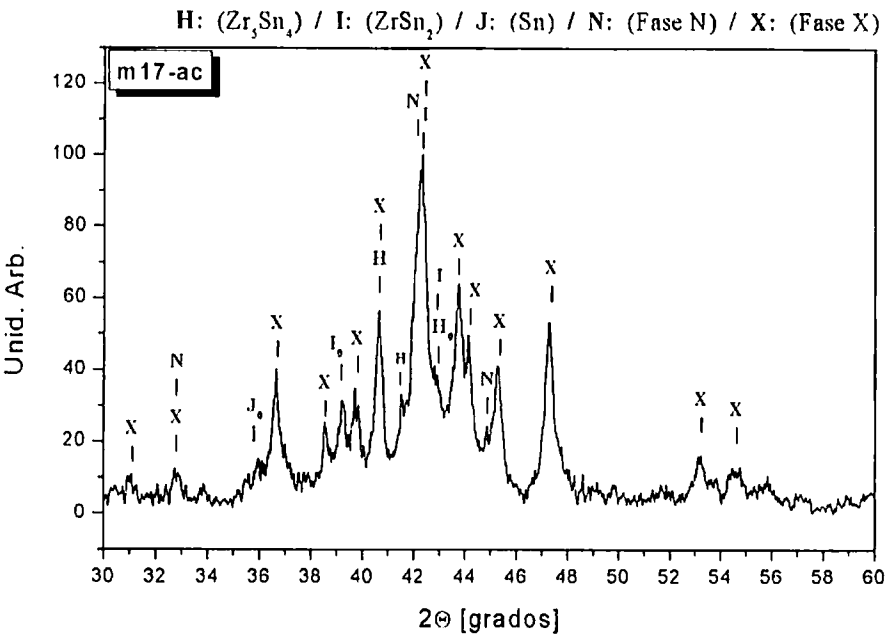


Figura A3.20

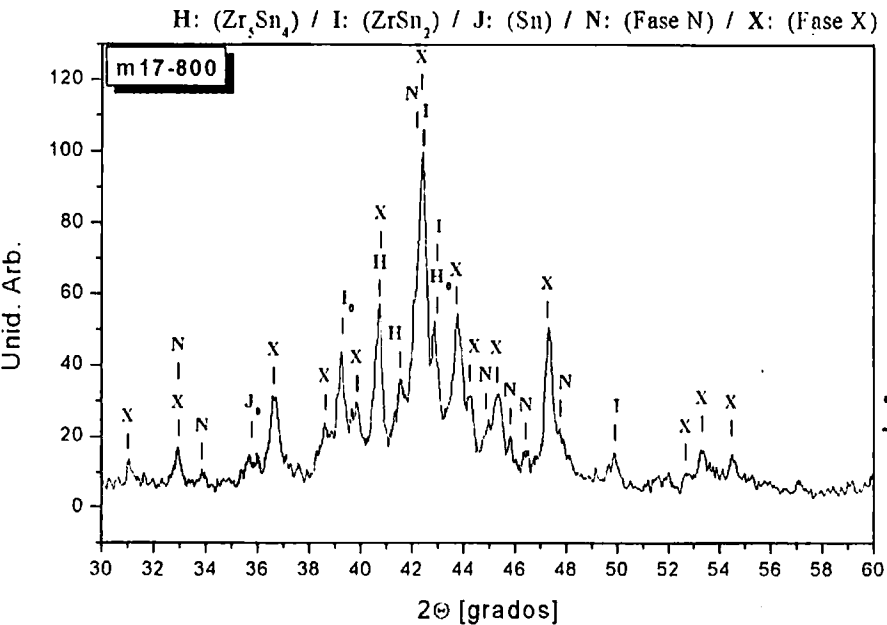
Difractogramas de las muestras m17-ac, m17-800 y m17-900.

(a)

Fases identificadas:

m17-ac:

- X: fase X
- I: ZrSn₂
- H: Zr₅Sn₄
- N: fase N
- J: Sn

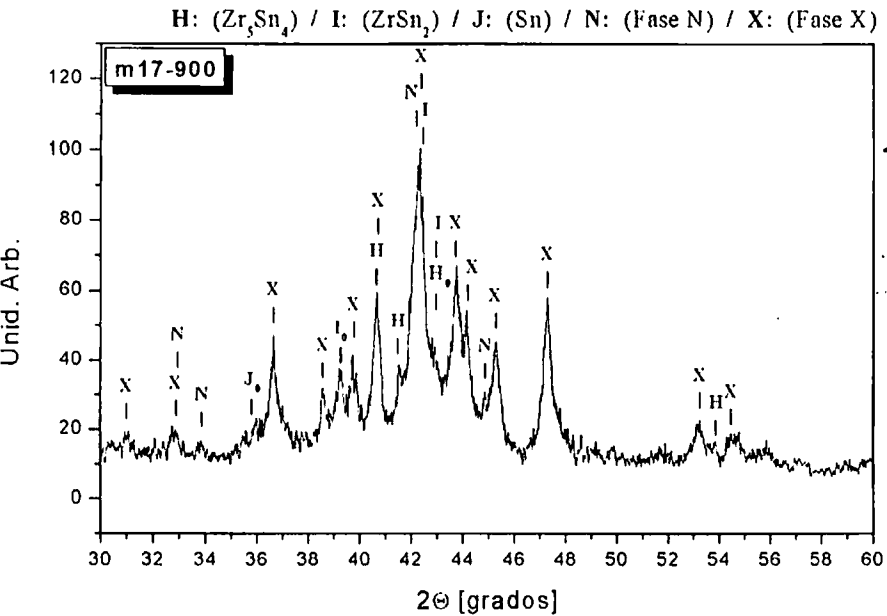


(b)

Fases identificadas:

m17-800:

- X: fase X
- I: ZrSn₂
- H: Zr₅Sn₄
- N: fase N
- J: Sn



(c)

Fases identificadas:

m17-900:

- X: fase X
- I: ZrSn₂
- H: Zr₅Sn₄
- N: fase N
- J: Sn

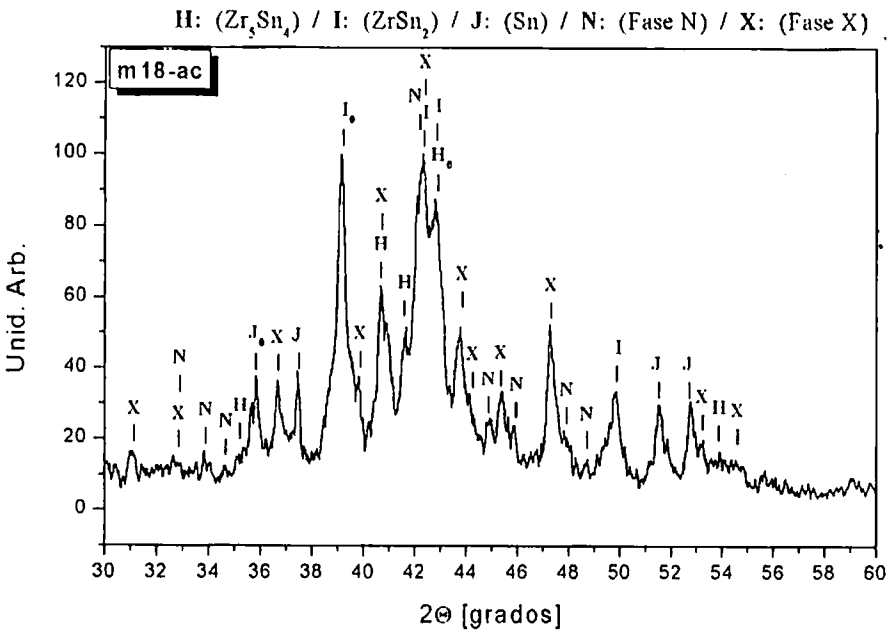


Figura A3.21

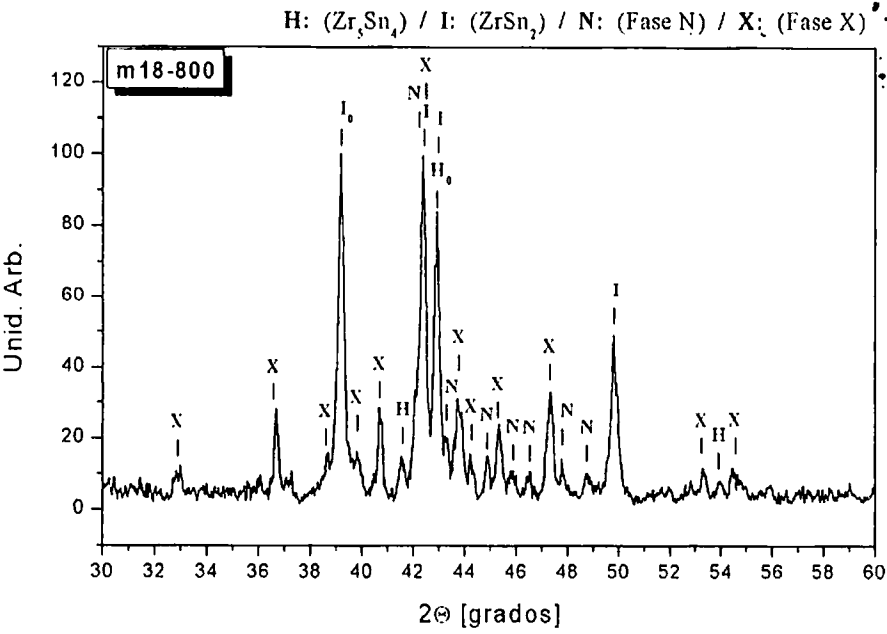
Difractogramas de las muestras m17-ac, m17-800 y m17-900.

(a)

Fases identificadas:

m18-ac:

- I: $ZrSn_2$
- X: fase X
- N: fase N
- H: Zr_5Sn_4
- J: Sn

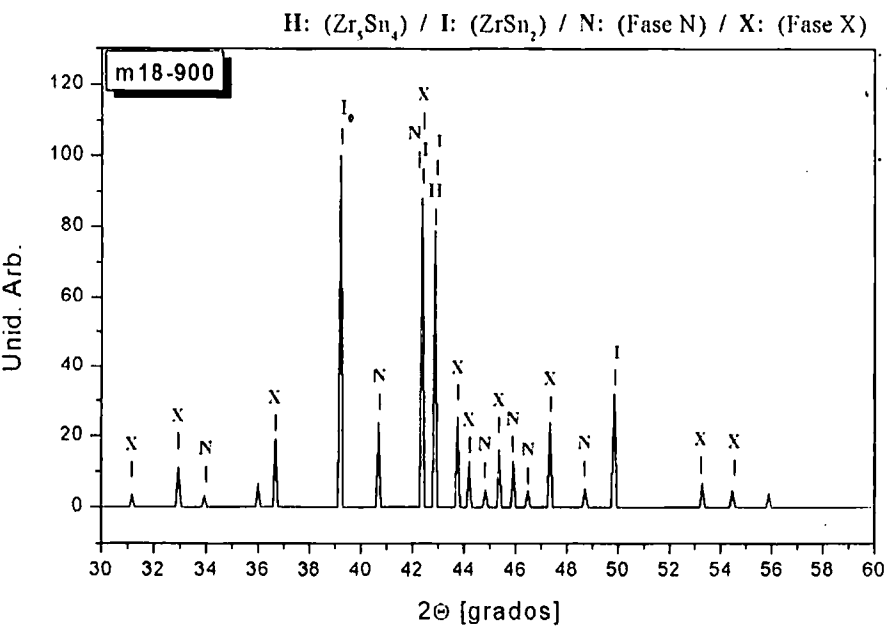


(b)

Fases identificadas:

m18-800:

- I: $ZrSn_2$
- X: fase X
- N: fase N
- H: Zr_5Sn_4



(c)

Fases identificadas:

m18-900:

- I: $ZrSn_2$
- X: fase X
- N: fase N
- H: Zr_5Sn_4

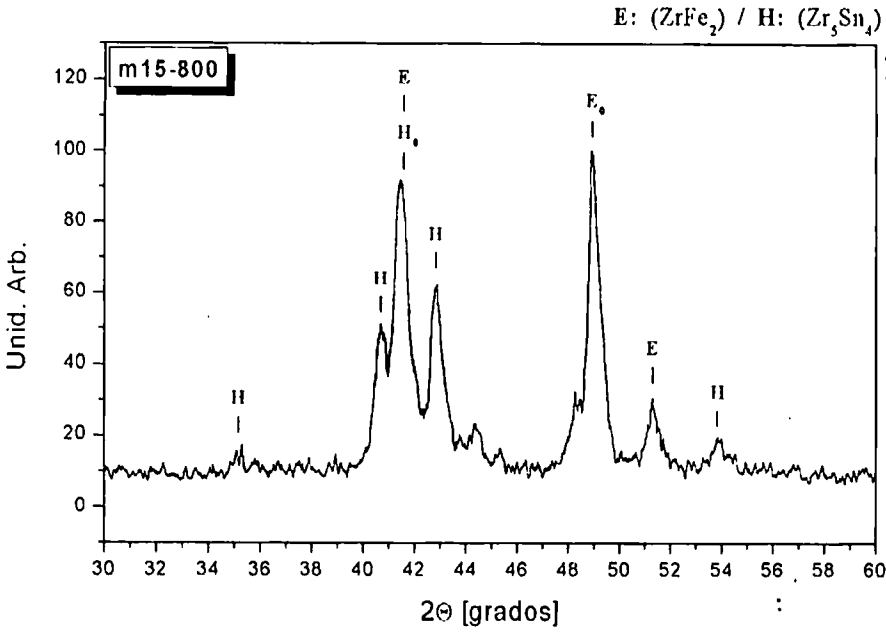


Figura A3.22

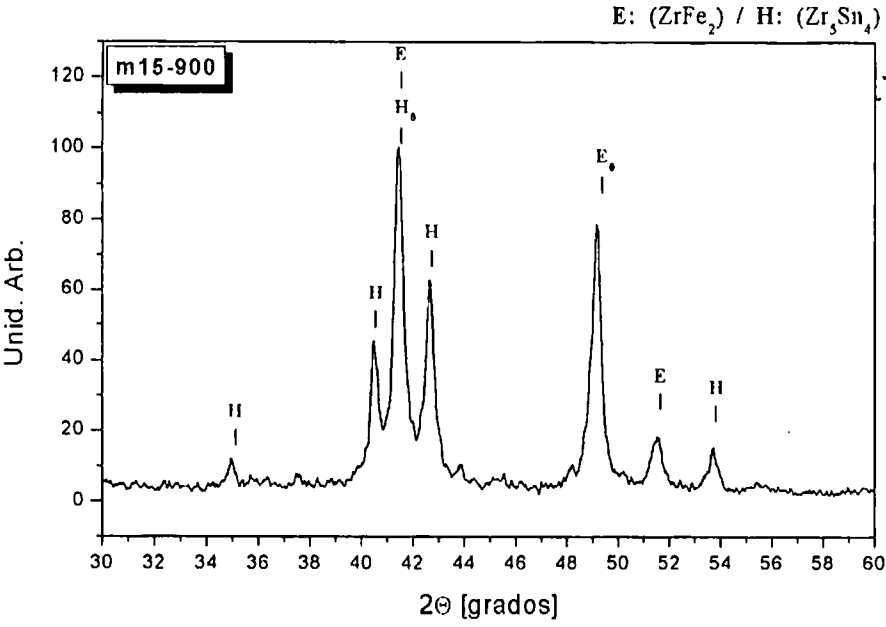
Difractogramas de las muestras m15-800 y m15-900.

(a)

Fases identificadas:

m15-800:

E: ZrFe₂
H: Zr₅Sn₄



(b)

Fases identificadas:

m15-900:

E: ZrFe₂
H: Zr₅Sn₄

REFERENCIAS

- [1] Arias, D., Granovsky, M.S., Abriata, J.P. "Fe-Zr (Iron-Zirconium)", Phase Diagrams of Binary Iron Alloys, Ed. H. Okamoto, ASM Int. Materials Park, 467, (1993).
- [2] Abriata, J.P., Bolcich, J.C., Arias, D.E. "The Sn-Zr (Tin-Zirconium) System", Bull. Alloy Phase Diagrams, 4, 2, 147, (1983).
- [3] Rossteutscher, W., Schubert, K., "Strukturuntersuchungen in Einigen T^{4-5} - B^{4-5} -Systemen", Z. Metallkd, 56, 11, 813, (1965).
- [4] Kwon, Y., Corbett, J.D., "The Zirconium-Tin System, with Particular Attention to the Zr_5Sn_3 - Zr_5Sn_4 Region and Zr_4Sn ". Chem. of Materials, 2, 27, (1990).
- [5] Roberti, L., "Sistema Circonio-Estaño", Tesis Doctoral Universidad de Buenos Aires, 1992.
- [6] Okamoto, H., "Fe-Sn (Iron-Tin)", Phase Diagrams of Binary Iron Alloys, Ed. H. Okamoto, ASM Int. Materials Park, 385, (1993).
- [7] Tanner, L.E., Levinson, D.W., "The System Zirconium-Iron-Tin", Transactions of the ASM, 52, 1115, (1960).
- [8] Hayes, E.T., Roberson, A.H., O'Brien, W.L., "Constitution and Mechanical Properties of Zirconium-Iron Alloys", Transactions of the ASM, 43, 888, (1951).
- [9] Kudryatsev, D.L., Tregubov, I.A., "Esquina del Circonio del Diagrama de Estado y Propiedades de las Aleaciones del Sistema Circonio-Hierro-Estaño", Física y Química de Aleaciones de Circonio [en ruso], Academia de Ciencias de la U.R.S.S., Moscú, (1968).
- [10] Korotkova, N.V., "Zirconium Corner of the Zr-Sn-Fe Phase Diagram", Russian Metallurgy, 5, 201, (1990).
- [11] Kwon, Y., Sevov, S., Corbett, J.D., "Substituted W_5Si_3 - and Zr_6Al_2Co -Type Phases Formed in the Zirconium-Antimony and Zirconium-Tin Systems with Iron Group Metals", Chem. Mater., 2, 5, 551, (1990).
- [12] Raghavan, V., "The Fe-Sn-Zr (Iron-Tin-Zirconium)", Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys, Part 6, Ed. Indian Institute of Metals, Calcuta, 1199, (1992).
- [13] Reed, S.J.B., Electron Microprobe Analysis, 2 Ed., Cambridge University Press, Cambridge, (1993).
- [14] Ipohorski, M., Bozzano, P., Versaci, R., Microanálisis Dispersivo en Energía, Publicación Instituto de Tecnología J. Sabato, IT/A-65/98, Buenos Aires, (2000).
- [15] Cullity, B.D., Elements of X-Ray Diffraction, 2 Ed., Addison-Wesley P.C., (1987).

- [16] Villars, P., Calvert, L.A., Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, 2 Ed., ASM International, (1991).
- [17] Nieva, N., Arias, D., "Assessment of Experimental Measurements Obtained from Electron Microprobe Analyses. Utilized Criteria for the Outline of Phase Diagrams", CALPHAD XXX-2001, 27 de mayo al 1 de junio de 2001, York, Inglaterra.
- [18] Schubert, K., Anantharaman, T.R., Ata, H.O.K., Meissner, H.G., Potzschke, M., Rossteustcher, W., Stolz, E., "Einige Strukturelle Ergebnisse an Metallischen Phasen", Naturwissenschaften, 47, 512, (1960).
- [19] Luo, H.L., Vielhaber, E., Corenzwit, E.Z., Phys., 230, 443, (1970).
- [20] Nowotny, H., Schachner, H., Monatsh. Chem., 84, 169, (1953).
- [21] Carlson, O.N., Wilhelm, H.A., "The Zr-Sn Alloy System", USAEC Report N° TID.5061, (1951).
- [22] Carlson, O.N., Smith, J.F., "Effects of Interstitial on Phase Equilibria", Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 8, 3, 208, (1987).
- [23] McPherson, D.J., Hansen, M., "The System Zirconium-Tin", Trans. Am. Soc. Met., 45, 915, (1953).
- [24] Nieva, N., Arias, D., "A New Ternary Compound in the Zr-Sn-Fe System", J. of Nuclear Materials, 277, 120, (2000).
- [25] Nieva, N., Arias, D., "Experimental Phase Diagram of the Central Region of the Zr-Sn-Fe System", CALPHAD XXX-2001, 27 de mayo al 1 de junio de 2001, York, Inglaterra.
- [26] Nieva, N., Arias, D., "Sistema Zr-Sn-Fe. Nuevo compuesto ternario identificado y trazado del diagrama de fases para el corte isotérmico de 900 °C", Jornadas SAM-CONAMET 2001, Posadas, R.Argentina, setiembre de 2001.
- [27] Hume-Rothery, W., Christian, J.W., Pearson, W.B., Metallurgical Equilibrium Diagrams, Ed. The Institute of Physics, London, (1952).
- [28] Porter, D., Easterling, K., Phase Transformations in Metals and Alloys, Ed. Chapman & Hall, London, 2da. Ed., London, (1996).
- [29] Pelton, A.D., Thermodynamics and Phase Diagrams of Materials, Phase Transformations in Materials, Vol. 5, Materials Science and Technology, Ed. R.W.Cahn, P.Haasen, E.J.Kramer, Weinheim, (1991).

AGRADECIMIENTOS

Gran parte del trabajo fue realizado en el Departamento Materiales, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica. Mi agradecimiento a sus autoridades y a todo el personal que colaboró y apoyó la realización del trabajo. En particular agradezco a:

Marta Granovsky, Andrés Kutrán, Ariel Danón, Virgilio Goldbeck y Luis Gribaudo, compañeros y colaboradores incondicionales del grupo de Transformaciones de Fase del Departamento Materiales..

Julio Papalia por su colaboración en la preparación de los tubos de vidrio de sílice usados en los tratamientos térmicos.

Silvia Balart y Daniel Goicochea por su predisposición y colaboración para el uso de los hornos de tratamientos térmicos.

Ramón Castillo Guerra y Ricardo Montero por su predisposición y colaboración en los temas relacionados al pulido, ataque químico y exámenes metalográficos de las muestras analizadas.

Rubén González, Hilario Cortez y Víctor Vanzulli por su vital colaboración en las mediciones con microsonda electrónica.

Adriana Domínguez, Sara Novas y Patricia Bozzano por su predisposición y colaboración en la utilización del microscopio electrónico de barrido y en las mediciones con EDS.

Daniel Hermida y Claudio Di Grillo por su colaboración en la realización de los diagramas de rayos-X.

Julián Fernández por su colaboración en la realización de programas de computación.

Oscar Carpineta por su colaboración en la preparación de muestras para la técnica de medición de resistencia eléctrica.

A Alejandra Flores del CAE, por su colaboración sobre datos de Zircaloy.

Otra parte importante del trabajo fue realizada en el Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología, Universidad Nacional de Tucumán. Mi agradecimiento a las autoridades de la Universidad que valoraron y apoyaron permanentemente el desarrollo del trabajo de tesis. En particular agradezco a:

Conrado Hoffmann, Luis Jaimovich, Horacio Brizuela, Silvia Pérez, Manuel Villafuerte, Víctor Fanelli, Carlos Figueroa, Gabriela Simonelli, Gustavo Jiménez y José Gutierrez,

compañeros y amigos del Laboratorio de Física del Sólido de la Universidad Nacional de Tucumán, por su apoyo y colaboración permanente.

Pedro Brito, Víctor Ríos y Horacio Sólido del Departamento de Física de la Universidad Nacional de Tucumán, por su apoyo a la concreción del trabajo.

Analía Ahumada, Gerardo Bossi y María Eugenia de la Facultad de Ciencias Naturales de la Universidad Nacional de Tucumán, por su colaboración en temas relacionados a los rayos-X.

Para la realización del trabajo fue indispensable el aporte monetario para la realización de viajes, compra de insumos, compra de equipo informático y otros gastos. Desco agradecer en este sentido los aportes realizados por el CONICET, el FONCyT y el CIUNT (Consejo de Investigaciones de la Universidad Nacional de Tucumán).

Un agradecimiento especial a todos mis amigos y compañeros, de Tucumán y Buenos Aires, que me alentaron y ayudaron de variadas maneras.

A Gladys y Julio, por su aliento y colaboración desde las frías y lejanas tierras de Bariloche.

A Jorge, Irene, Miguel y Alejandra, de Buenos Aires. Sin su apoyo y hospitalidad este trabajo no habría sido posible.

A Gabriela, por su infinita paciencia.

A Dclia Arias, mi directora de tesis, por su dedicación, su guía y su amistad.

TRABAJOS PUBLICADOS – PRESENTACIONES A CONGRESOS

Trabajos publicados

Nieva, N., Arias, D., "Diagrama de Fases del Sistema Zr-Sn-Fe en la Región de los Intermetálicos Zr_3Fe y Zr_2Fe ", Anales Jornadas SAM 98-IBEROMET V, Vol. 1, 361, (1999).

Nieva, N., Arias, D., "Estudio de las Fases Presentes en el Sistema Zr-Sn-Fe", Anales XXVI Reunión de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear. (Ed. en CD, 2000).

Nieva, N., Arias, D., "A new Ternary Compound in the Zr-Sn-Fe System", Journal of Nuclear Materials, 277, 120, (2000).

Nieva, N., Arias, D., "Diagrama de Fases del Sistema Ternario Zr-Sn-Fe", Anales Jornadas SAM 2000, IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga, Ciudad de Neuquén, R. Argentina. (Ed. en CD, 2001).

Nieva, N., Arias, D., "Diagrama de Fases Experimental del Sistema Zr-Sn-Fe. Cortes Isotérmicos de 800 y 900°C", Anales de CONAMET – SAM / SIMPOSIO MATERIA 2002, Santiago de Chile, Vol.1, 287, (2002).

Presentaciones a Congresos

"Diagrama de Fases del Sistema Zr-Sn-Fe en la Región de los Intermetálicos Zr_3Fe y Zr_2Fe ". Nieva, N. (expositor), Arias, D., Jornadas SAM 98-IBEROMET V, 10 al 14 de setiembre de 1998, Ciudad de Rosario, R. Argentina.

"Some Experimental Results Related to the Zr-Sn-X Ternary System (X=O, Fe, Ti, Nb)". Arias, D. Aricó, S., Canay, M., Gribaudo, L., Nieva, N., XXVII CALPHAD, 3 al 7 de mayo de 1999, Grenoble, Francia..

"Regiones de equilibrio Trifásico a 800 y 900 °C en el Diagrama Ternario Zr-Sn-Fe". Nieva, N. (expositor), Arias, D., Jornadas SAM 99, 2 al 4 de junio de 1999, Ciudad de Rafaela, R. Argentina.

“Estudio de las Fases Presentes en el Sistema Zr-Sn-Fe”. Nieva, N., Arias, D., XXVI Reunión de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, 9 al 12 de noviembre 1999, S.C. de Bariloche, Argentina.

“Diagrama de Fases del Sistema Ternario Zr-Sn-Fe”. Nieva, N. (expositor), Arias, D., Jornadas SAM 2000 - IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga, agosto de 2000, ciudad de Neuquén, Argentina.

“Diagrama de Fases Experimental del Sistema Zr-Sn-Fe”. Nieva, N., Arias, D., Vº Reunión Comité Argentino de Diagramas de Fases, 16 y 17 de noviembre de 2000, Buenos Aires, Argentina.

“Assessment of Experimental Measurements Obtained from Electron Microprobe Analyses. Utilized Criteria for the Outline of Phase Diagrams”. Nieva, N., Arias, D., CALPHAD XXX-2001, 27 de mayo al 1 de junio de 2001, York, Inglaterra.

“Experimental Phase Diagram of the Central Region of the Zr-Sn-Fe System”. Nieva, N., Arias, D., CALPHAD XXX-2001, 27 de mayo al 1 de junio de 2001, York, Inglaterra.

“Sistema Zr-Sn-Fe. Nuevo Compuesto Ternario Identificado y Trazado del Diagrama de Fases para el Corte Isotérmico de 900 °C”. Nieva, N. (expositor), Arias, D., Jornadas SAM-CONAMET 2001, Ciudad de Posadas, R. Argentina, setiembre de 2001.

“Diagrama de fases Experimental del Sistema Zr-Sn-Fe. Cortes Isotérmicos de 800 y 900°C”. Nieva, N. (expositor), Arias, D., Congreso CONAMET-SAM / SIMPOSIO MATERIA 2002, Santiago de Chile, Noviembre de 2002.