

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
"Prof. Jorge A. Sabato"**

Caracterización de fases intermetálicas de alta temperatura (*)

por Mag. Cinthia Paula Ramos

Director

**Dra. Marta Granovsky
Dra. Celia Saragovi**

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

República Argentina

2005

A Tomás, el mejor proyecto de mi vida

RESUMEN

Teniendo como base estudios previamente realizados en el sistema Zr-Nb-Fe [25-27], se acepta la presencia de dos fases ternarias, además de las fases provenientes de los sistemas binarios correspondientes. Una de ellas es una fase cúbica de tipo Ti_2Ni , $Fe(Nb+Zr)_2$, y la otra una fase hexagonal de Laves de tipo C14, $Zr(Nb+Fe)_2$. Esta última abarca una región extensa del diagrama.

El objetivo del presente trabajo consistió en determinar el rango de existencia de estas fases ternarias y los límites entre los campos bifásicos y trifásicos a los cuales pertenecen. Para ello se fundieron y analizaron aleaciones de Zr-Nb-Fe, con contenidos de Nb entre el 5% at. y el 50% at. y de Fe entre el 10% at. y el 60% at., tal cual salieron de la fundición y luego de ser sometidas a un tratamiento térmico a 900° C durante 4 meses.

La determinación y caracterización de fases se llevó a cabo mediante técnicas de microscopía óptica y electrónica de barrido, difracción de rayos X, microanálisis y espectroscopia Mössbauer.

Combinando estas técnicas se encontró, entre otras cosas, que el rango de composición en % at. para la fase $Fe(Nb+Zr)_2$ es de aproximadamente $54 < \% \text{ at Zr} < 64.5$, $0.5 < \% \text{ at Nb} < 16$, $30 < \% \text{ at Fe} < 35$.

Para la fase $Zr(Nb+Fe)_2$ el rango de existencia inferior respecto del contenido de Fe fue de aproximadamente 30% at. Fe, 34% at. Zr y 36% at. Nb y el superior de aproximadamente 55% at. de Fe, 5% at. de Nb y 40% at. de Zr.

Además de la aludida fase de Laves C14 se halló otra fase de Laves $(ZrNb)Fe_2$ (C15). Con la ayuda de los mapas estructurales de Watson y Bennett y de Pettifor se verificó la estabilidad de ambas.

Mediante espectroscopia Mössbauer se determinó que el Fe en ambas fases de Laves ve entornos distintos a su alrededor produciendo distribuciones de DC y de campo hiperfino en la C14 y C15 respectivamente y que la fase $Fe(Nb+Zr)_2$ presentaría carácter magnético a bajas temperaturas.

Se calcularon parámetros de red y se asignaron parámetros Mössbauer para composiciones que no figuraban en la literatura.

También se determinó que el sistema ternario Zr-Nb-Fe a 900° C, al igual que el binario Zr-Nb, presentaría una laguna de miscibilidad ($Zr\beta + Nb\beta$) en el rango de composición en % at. de Nb: 25-70, aceptando hasta aproximadamente 3 % at. de Fe.

Por otra parte se extendió la validez del modelo de predicción de Pettifor para fases de Laves de sistemas pseudobinarios de elementos de transición, verificándose para los resultados experimentales obtenidos en el sistema Zr-Nb-Fe.

Se propuso finalmente un corte a 900° C del diagrama ternario (Zr-Nb-Fe) en la zona estudiada que introduce modificaciones a la última revisión de dicho diagrama [43]. Es importante destacar que la combinación de distintas técnicas es el complemento ideal para la realización de un trabajo de este tipo.

ABSTRACT

From previous studies in the Zr-Nb-Fe system [25-27], it is an agreed fact that in addition to the phases coming from the corresponding binary systems there are two ternary phases. One of them is a cubic Ti_2Ni -type phase, $\text{Fe}(\text{Nb}+\text{Zr})_2$, and the other one is a hexagonal C14 Laves phase, $\text{Zr}(\text{Nb}+\text{Fe})_2$. The latter extending over a large region of the diagram.

The purpose of the present work was to determine the existence range of these ternary phases and the limits between the two-phase and the three-phase regions where these phases belong. Zr-Nb-Fe alloys with Nb contents between 5 and 50 at. % and Fe contents between 10 at. % and 60 at.% were casted and analyzed both, as cast and after a heat treatment at 900° C during 4 months.

The determination and characterization of the phases was made by optical and scanning electron microscopies, X-ray diffraction, microprobe analysis and Mössbauer spectroscopy.

Combining these techniques together it was found, among many other things, that the composition range in at.% for the $\text{Fe}(\text{Nb}+\text{Zr})_2$ was around $54 < \text{at.\% Zr} < 64.5$, $0.5 < \text{at.\% Nb} < 16$, $30 < \text{at.\% Fe} < 35$.

The lower existence range with respect to the Fe content was about 30 at.% Fe, 34 at.% Zr and 36 at.% Nb and the upper one was about 55 at.% Fe, 5 at.% Nb and 40 at.% Zr for the $\text{Zr}(\text{Nb}+\text{Fe})_2$ phase.

In addition to the mentioned Laves C14 phase another Laves phase was found, $(\text{ZrNb})\text{Fe}_2$ (C15). Watson and Bennett and Pettifor structural maps helped to verify the stability of both of these phases.

By means of Mössbauer spectroscopy we determined that Fe in both of the Laves phases sees different environments producing QS and hyperfine field distributions in the C14 and C15 phases respectively and that the $\text{Fe}(\text{Nb}+\text{Zr})_2$ phase would show magnetic character at low temperatures.

Lattice parameters were calculated and Mössbauer parameters were assigned to compositions not reported in the literature.

It was also determined that the Zr-Nb-Fe ternary system at 900° C, as it happens in the binary Zr-Nb system, would have a miscibility gap ($\text{Zr}\beta + \text{Nb}\beta$) in the 25-70 at.% Nb composition range, accepting up to 3 at. % Fe approximately.

Furthermore the validity of the Pettifor prediction model for Laves phases in pseudobinary systems with transition elements was extended, verifying the obtained experimental results in the Zr-Nb-Fe system.

Finally a 900° C section of the ternary (Zr-Nb-Fe) diagram in the studied region was proposed, introducing modifications to the last revision of the cited diagram [43]. It is important to note that the combination of different techniques is the ideal complement to perform this kind of work.

INTRODUCCION

Los materiales utilizados para dispositivos que trabajan sometidos a altas temperaturas, por ejemplo calderas, tuberías de gas, turbinas, reactores químicos y nucleares, etc., deben tener un óptimo rendimiento en servicio. Por ello es importante el conocimiento de las propiedades de esos materiales, en particular su respuesta a sollicitaciones termomecánicas y a la corrosión. Para comprender e intentar mejorar estas propiedades es fundamental estudiar los diagramas de fases asociados a dichos materiales y las transformaciones de fases involucradas.

Las aleaciones de base Zr se utilizan en forma creciente como materiales resistentes a la corrosión para la fabricación de equipos para la industria de procesos químicos y como material de contención para las pastillas de combustible de óxido de uranio en los reactores nucleares de potencia. El Zr es particularmente útil para estas aplicaciones por fácil disponibilidad, buena ductilidad, resistencia a daños por radiación, baja sección eficaz de captura de neutrones térmicos y excelente resistencia a la corrosión en agua caliente presurizada (hasta 350° C). La resistencia a la corrosión y los cambios en las propiedades mecánicas dependen en particular de la estructura, la composición y la morfología de las partículas de constituyentes intermetálicos formados en la aleación. Si durante el funcionamiento estos equipos presentasen fallas esto causaría grandes pérdidas económicas y los dejaría fuera de servicio.

De ahí la elección de un sistema de base Zr como objeto de estudio. Es sabido que estos sistemas aleados con metales de transición (Nb, W, Cr, Fe, Cu, etc.) mejoran las propiedades antes mencionadas. En los reactores de tipo CANDU se emplean aleaciones de Zr-2.5 Nb como elemento constitutivo de los tubos de presión, como en el caso de la Central Nuclear Embalse. Así comenzaron a estudiarse aleaciones de Zr-Nb con otros elementos. Por ejemplo, la aleación M5 TM [1-3] es principalmente una aleación Zr 1Nb-O, mientras que la E635 [4-5] y el ZIRLO (Westinghouse Electric Corp. Trade mark) (Zr-1%Nb-1%Sn-0.1%Fe-0.1%O) contienen además Fe y Sn [6-14]. En estas

últimas aleaciones se identificaron varios tipos de precipitados intermetálicos, entre ellos precipitados de Zr-Nb-Fe [15-20].

Con el propósito de contribuir al área científico-tecnológica de la industria nuclear la labor del presente trabajo estuvo abocada al estudio del sistema ternario Zr-Nb-Fe, en especial a la identificación y caracterización de fases intermetálicas y sus campos asociados en el diagrama de fases correspondiente. Hay antecedentes previos reportados sobre este sistema [21-27], sin embargo subsistían ciertos interrogantes y zonas sin estudiar. En este trabajo se centró la atención en la región central del diagrama. Esto derivó en el estudio del rango de existencia de las fases ternarias que allí aparecen. Para ello se fabricaron y analizaron aleaciones de composiciones variables ($35 < \text{Zr}(\% \text{at.}) < 55$, $5 < \text{Nb}(\% \text{at.}) < 50$ y $10 < \text{Fe}(\% \text{at.}) < 60$) que fueron sometidas a un tratamiento térmico a 900°C durante 4 meses y nuevamente analizadas. La morfología, tamaño y distribución de las fases que aparecieron en las muestras se observaron mediante microscopías óptica y electrónica de barrido. Las estructuras cristalinas se determinaron por difracción de rayos X y se calcularon parámetros de red para las distintas fases refinando las estructuras mediante modelos obtenidos por el método de Rietveld. Las composiciones cuantitativas de las fases se determinaron mediante análisis con microsonda electrónica. Además se realizaron mediciones por Espectroscopia Mössbauer a temperatura ambiente (y en un caso a 15K) para asignar los parámetros hiperfinos correspondientes a cada fase y sacar conclusiones sobre las distribuciones de los átomos y la simetría de los arreglos cristalinos de las mismas. Se discutieron los resultados y se complementaron entre sí los obtenidos por las distintas técnicas. Finalmente se sacaron conclusiones que fueron contrastadas con resultados propios anteriores y de otros autores. Estas se reflejaron en una propuesta de corte isotérmico a 900°C de la región central del diagrama.

El trabajo está diagramado en 5 capítulos, a saber:

Capítulo 1- Introducción teórica: Presentación de las herramientas teóricas para el desarrollo del trabajo e introducción del lenguaje característico utilizado.

Capítulo 2 - Técnicas Experimentales: Descripción de las técnicas utilizadas para la caracterización de las aleaciones estudiadas.

Capítulo 3 - Resultados: Presentación de los resultados obtenidos mediante las diversas técnicas de caracterización para cada una de las muestras estudiadas.

Capítulo 4 - Discusión: Discusión de los resultados obtenidos para cada una de las fases presentes en las muestras tratadas térmicamente a 900° C durante 4 meses.

Capítulo 5 - Conclusiones: Enumeración de las principales conclusiones obtenidas del presente trabajo.

INDICE

Página

CAPITULO 1: Introducción Teórica

1.1 - Algunas definiciones.....	1
1.1.1 - Diagramas de fases.....	3
1.1.2 - Regla de las fases de Gibbs.....	3
1.1.3 - Diagramas binarios.....	4
1.1.4 - Regla de la Palanca.....	5
1.1.5 - Diagramas de fases ternarios.....	6
1.2 - Algunas estructuras cristalinas.....	8
1.2.1 - Estructura cúbica tipo Ti_2Ni	8
1.2.2 - Fases de Laves.....	10
1.3 - Elementos puros utilizados en el presente trabajo.....	13
1.4 - Sistemas binarios asociados.....	14
1.5 - Antecedentes.....	17
1.5.1 - Diagrama ternario Zr-Nb-Fe.....	17
1.5.2 - Modelos teóricos predictivos de estructuras cristalinas.....	19
1.5.2.1 - Modelo de Watson y Bennett.....	20
1.5.2.2 - Modelo de Pettifor.....	25

CAPITULO 2: Técnicas Experimentales

2.1 - Preparación de las aleaciones.....	29
2.2 - Técnicas utilizadas para la caracterización de las muestras.....	30
2.2.1 - Difracción de rayos X	30
2.2.1.1 - Método de Rietveld.....	32
2.2.1.1.1 - El modelo.....	32
2.2.1.1.2 - Base Matemática.....	33
2.2.1.1.3 - Parámetros de refinamiento.....	34
2.2.1.1.4 - Refinamiento de Rietveld en la práctica.....	36
2.2.1.1.5 - Calidad del refinamiento-Indices residuales.....	37
2.2.1.2 - Preparación de las muestras para difracción de rayos X.....	38
2.2.2 - Análisis metalográfico.....	39
2.2.2.1 - Microscopio óptico.....	39
2.2.2.2 - Microscopio electrónico de barrido.....	40
2.2.2.3 - Preparación de las muestras para análisis metalográfico.....	41
2.2.3 - Microanálisis con microsonda electrónica.....	42
2.2.3.1 - Preparación de las muestras para microsonda electrónica.....	43
2.2.4 - Espectroscopía Mössbauer	44
2.2.4.1 - Interacciones observables.....	44
2.2.4.1.1 - Corrimiento Isomérico.....	45
2.2.4.1.2 - Desdoblamiento magnético hiperfino.....	48
2.2.4.1.3 - Desdoblamiento cuadrupolar eléctrico.....	50
2.2.4.1.4 - Combinación de las interacciones hiperfinas.....	53
2.2.4.2 - Equipo experimental.....	55

2.2.4.3 - Preparación de las muestras para Espectroscopia Mössbauer...	57
2.2.4.4 - Calibración en energía.....	58
2.2.4.5 - Ajuste de los espectros.....	59

CAPITULO 3: Resultados

3.1 - Difracción de rayos X.....	61
3.2 - Microscopía óptica.....	63
3.3 - Microscopía electrónica de barrido.....	67
3.4 - Microsonda electrónica.....	76
3.4.1 - Aplicación de la regla de la palanca - Cantidad de cada fase en cada una de las muestras estudiadas.....	79
3.5 - Espectroscopia Mössbauer.....	80
3.6 - Verificación del modelo predictivo de Watson y Bennett, en su versión extendida para fases de Laves en sistemas pseudobinarios, para las muestras estudiadas.....	84
3.7 - Verificación del modelo predictivo de Pettifor en su versión extendida para sistemas pseudobinarios con estructuras de Laves.....	85

CAPITULO 4: Discusión

4.1 - Fases de Laves.....	90
4.1.1 - Fase λ_2 - $\text{Zr}(\text{FeNb})_2$	90
4.1.2 - Fase $(\text{ZrNb})\text{Fe}_2$	94
4.1.3 - Comparación entre las fases λ_2 ($\text{Zr}(\text{FeNb})_2$) y $(\text{ZrNb})\text{Fe}_2$	96
4.2 - Fases $\text{Zr}\beta$ y $\text{Nb}\beta$	96
4.3 - Fase λ_1 - $\text{Fe}(\text{NbZr})_2$	100

CAPITULO 5: Conclusiones

5.1 - Fases de Laves.....	104
5.1.1 - Fase λ_2 , $\text{Zr}(\text{FeNb})_2$	104
5.1.2 - Fase $(\text{ZrNb})\text{Fe}_2$	105
5.2 - Fase β (bcc).....	105
5.3 - Fase λ_1 , $\text{Fe}(\text{NbZr})_2$	106
5.4 - Modelos teóricos de predicción de estructuras cristalinas.....	106
5.5 - Propuesta de corte isotérmico a 900° C para el sistema Zr-Nb-Fe.....	106

APENDICE

A.1 - El efecto Mössbauer.....	108
A.1.1 - Conceptos básicos.....	108
A.1.1.1 - Absorción resonante y emisión sin retroceso.....	109
A.1.2 - Espectros Mössbauer.....	111
A.1.3 - Resolución.....	113
A.1.4 - Isótopos Mössbauer.....	113
A.1.5 - Factor de Lamb-Mössbauer.....	114
A.1.6 - Análisis Cuantitativo.....	115
A.1.7 - Evaluación de espectros.....	117
Referencias.....	120
Trabajos publicados durante la realización de la Tesis de Doctorado.....	125
Trabajos presentados en Reuniones Científicas y Tecnológicas durante la realización de la Tesis de Doctorado.....	126
Agradecimientos.....	128

CAPITULO 1: Introducción Teórica

En este capítulo se presentan las herramientas teóricas para el desarrollo del presente trabajo a la vez que se introduce el lenguaje característico utilizado.

1.1 Algunas definiciones [28-29]

Sistema: cualquier porción del universo material que pueda aislarse completamente y arbitrariamente del resto, por consideración de los cambios que puedan ocurrir en su interior y bajo condiciones variantes.

Componente: compuesto químicamente definido usado para formar un sistema. Puede ser un elemento simple (Fe, Cu, Ge, etc.) o un compuesto de varios elementos con proporciones fijas (NaCl, SiO₂, Fe₃C, etc.).

Solución : sistema formado por dos componentes (soluto y solvente).

Soluto: componente de menor concentración en una solución.

Solvente: componente de mayor concentración que fija la estructura cristalina de la solución.

Solución sólida: sus componentes se disuelven unos en otros. Se dan entre componentes químicamente similares. Se conserva la red espacial de uno de los elementos y en ella aparecen los átomos del otro elemento dándose dos posibilidades:

1) **solución sólida sustitucional**: el soluto reemplaza átomos en la red cristalina del solvente.

2) **solución sólida intersticial**: los átomos de soluto pueden colocarse en intersticios de la red cristalina del solvente.

Solución sólida total: sus componentes se disuelven completamente unos en otros.

Solución sólida terminal: solubilidad sólida limitada a las regiones de los sistemas cercanas a los elementos puros. Tienen la misma estructura que la de los elementos puros en los que se basan.

Reglas de Hume-Rothery: según Hume-Rothery, para que dos sólidos formen una solución sólida sustitucional a lo largo de un amplio rango de composiciones deben cumplirse las siguientes condiciones necesarias pero no suficientes:

- I. La diferencia de tamaños atómicos entre soluto y solvente debe ser $< 15\%$
- II. Las electronegatividades del soluto y del solvente deben ser comparables
- III. Las valencias del soluto y del solvente deben ser similares
- IV. Las estructuras cristalinas del soluto y del solvente puros deben ser iguales

Ley de Vegard : establece que la constante de red para una solución sólida sustitucional de dos elementos (A y B) con la misma estructura cristalina está dada por:

$$a = a_A - x_B(a_A - a_B),$$

donde a : parámetro de red

x_B : concentración del elemento que sustituye

Compuesto intermetálico: es toda aquella fase que no constituya una solución sólida. Su estructura cristalina es diferente a la de sus elementos componentes. Suele producirse cuando los componentes no presentan similitud química.

Fase: parte o región de un material que es distinta a otra región en estructura cristalina y/o composición.

Fronteras de Fase: representan discontinuidades en la estructura y/o composición de un material, están representadas por las líneas que dividen cada sector del diagrama de fase.

Laguna de miscibilidad: región de un diagrama de fases en la cual dos fases con la misma estructura cristalina no se mezclan o no tienen solubilidad una en la otra.

1.1.1 Diagramas de fases

Son representaciones gráficas de las fases que están presentes en un sistema de materiales a varias temperaturas, presiones y composiciones. Se construyen según condiciones de equilibrio y son utilizados por ingenieros y científicos para entender y predecir muchos aspectos del comportamiento de los materiales. Los diagramas de fases más comunes involucran temperatura versus composición a presión constante.

Información que podemos obtener de los diagramas de fases:

1. Determinar las fases presentes a diferentes composiciones y temperaturas bajo condiciones de equilibrio.
2. Averiguar la solubilidad, en el estado sólido y en el equilibrio, de un elemento (o compuesto) en otro.
3. Determinar la temperatura a la cual una aleación enfriada bajo condiciones de equilibrio comienza a solidificar y la temperatura a la cual ocurre la solidificación.

1.1.2- Regla de las fases de Gibbs

La regla de las fases de Gibbs es la ecuación que permite calcular el número de fases que pueden coexistir en equilibrio en cualquier sistema:

$$P + F = C + 2 \quad (P + F = C + 1 \text{ si la presión es constante, por ejemplo } 1 \text{ atm})$$

P = número de fases que pueden coexistir en el sistema elegido

C = número de componentes en el sistema (*elemento, compuesto o solución*)

F = grados de libertad (*número de variables independientes: presión, temperatura y composición*)

El número dos corresponde a las variables de temperatura T y presión P .

1.1.3- Diagramas binarios

Al existir dos componentes en el sistema en consideración la regla de las fases queda expresada del siguiente modo:

$$P + F = 4$$

Luego, para representar gráficamente el campo de estabilidad de una región homogénea (monofásica) se requieren 3 variables, para lo cual sería necesario un diagrama tridimensional. Por conveniencia se suelen mantener P o T constantes y se representa gráficamente un sistema de fases bidimensionales, que es un corte transversal de la representación tridimensional.

Cuando tres fases están en equilibrio a presión constante $F = 0$, por lo tanto la composición y la temperatura están fijas y estamos en presencia de lo que se denomina un invariante. Hay dos grandes tipos de invariantes:

$$\text{eutéctico} \left\{ \begin{array}{ll} \text{eutéctico} & L \leftrightarrow S_1 + S_2 \\ \text{monotéctico} & L \leftrightarrow L_1 + S \\ \text{eutectoide} & S_2 \leftrightarrow S_1 + S_3 \end{array} \right. \quad \text{peritético} \left\{ \begin{array}{ll} \text{peritético} & L + S_2 \leftrightarrow S_1 \\ \text{sinéctico} & L_1 + L_2 \leftrightarrow S \\ \text{peritectoide} & S_1 + S_3 \leftrightarrow S_2 \end{array} \right.$$

donde L , L_1 y L_2 son fases líquidas y S , S_1 , S_2 y S_3 son fases sólidas.

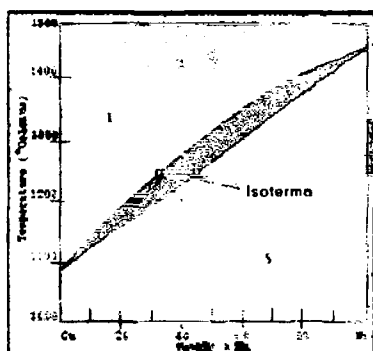
1.1.4- Regla de la Palanca

A partir de esta regla matemática se pretende obtener las cantidades relativas de cada fase presente dentro de la aleación. Cada fase además tiene una composición dada la cual normalmente se expresa como porcentaje del peso o porcentaje atómico de cada elemento. Es aplicable en regiones bifásicas donde se debe calcular la cantidad de cada una de las dos fases que las componen. Una forma de hacerlo es a través de un balance de materiales. Por ejemplo para calcular las cantidades de fase líquida y sólida en un diagrama binario como el de la Figura 1.1, se construye una palanca sobre la isoterma con su punto de apoyo en la composición original de la aleación. El brazo de la palanca, opuesto a la composición de la fase cuya cantidad se calcula se divide por la longitud total de la palanca, para obtener la cantidad de dicha fase.

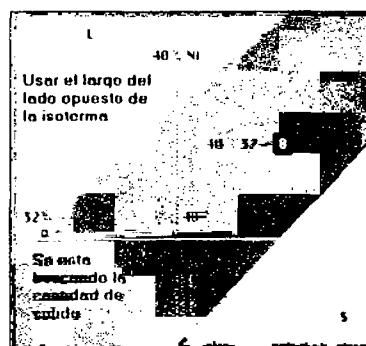
En general la regla de la palanca se puede escribir de la siguiente forma:

$$\text{Porcentaje de fase} = \frac{\text{brazo opuesto de palanca}}{\text{longitud total de la isoterma}} \times 100$$

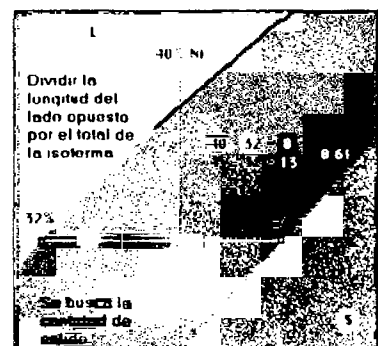
Se puede utilizar la regla de la palanca en cualquier región bifásica de un diagrama de fases binario. Gráficamente los pasos para calcular los porcentajes de cada fase para este ejemplo serían los siguientes:



1. Dibujar la isoterma.



2. Hallar el largo del lado opuesto a la composición descada.



3. Dividir el largo del lado opuesto por la isoterma y multiplicar por 100.

Figura 1.1: regla de la palanca

1.1.5- Diagramas de fases ternarios

En un sistema ternario existen cuatro variables independientes, ellas son: presión, temperatura y dos concentraciones variables, ya que una solución ternaria requiere establecer su composición con respecto a dos de los componentes antes de fijar su composición total. Representar gráficamente un sistema ternario es una tarea compleja pero, sin embargo, si se toma la presión constante, por ejemplo igual a 1 atm, la regla de las fases puede expresarse como:

$$P + F = C + 1.$$

Las composiciones pueden representarse en coordenadas triangulares utilizando el método de Gibbs, tal como se muestra en la Figura 1.2. Esa representación constituye una sección isotérmica del sistema ternario. Allí cada lado del triángulo equilátero se divide en cien partes y cada diez divisiones se interceptan líneas paralelas de cada uno de los otros lados. Un punto de uno de los vértices, por ejemplo *c*, está compuesto totalmente por el componente C. Un punto sobre la línea AB está compuesto sólo por los componentes A y B. La distancia relativa de un punto, tal como *x* a cada uno de los tres vértices puede expresarse en porcentaje y por lo tanto puede representarse una composición porcentual de una mezcla ternaria o solución en términos de los componentes A, B y C. El punto *x* por ejemplo representa una composición de 45% A, 20% B y 35% C; mientras que *y* representa 15% A, 15% B y 70% C.

Un diagrama de composición triangular tiene también la ventaja que una serie de adiciones de un tercer componente a la mezcla, para cualquier relación de los otros dos componentes, puede representarse por una línea recta desde el vértice del tercer componente. Por ejemplo, la adición del componente B a la mezcla de 33% A y 67% C (punto D) caerá siempre sobre la línea DB.

La temperatura puede representarse por líneas rectas perpendiculares al plano del triángulo de composición y por lo tanto no pueden mostrarse directamente en una superficie bidimensional. Sin embargo, la temperatura de una superficie térmica puede indicarse en intervalos de temperatura uniforme usando isotermas. El diagrama del sólido real tiene una apariencia como la que se muestra en la Figura 1.3.

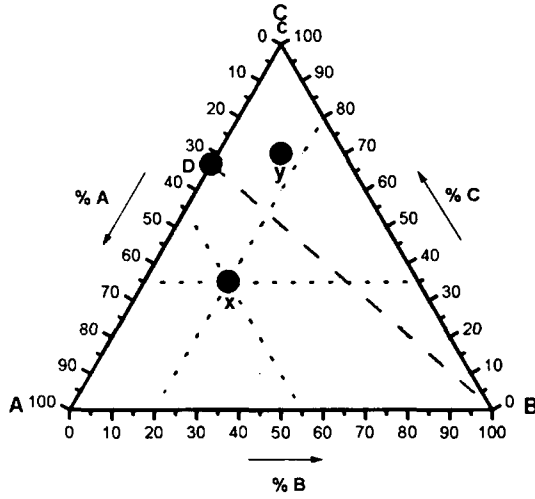


Figura 1.2: representación en el triángulo de Gibbs

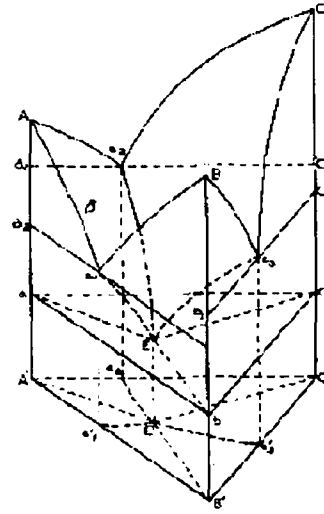


Figura 1.3: diagrama de un sólido real

La representación de Gibbs posibilita la generalización de la regla de la palanca cuando, para una cierta temperatura, la mezcla H tiene dos fases en equilibrio de composiciones I y J (Figura 1.4). Suponiendo que el peso total de la mezcla H sea P_T y que P_J y P_I sean los pesos respectivos de las fases J e I , se tendría que $P_T = P_J + P_I$ y por lo tanto se verificaría que:

$$\frac{P_J}{P_I} = \frac{HI}{HJ}$$

Cuando la mezcla H está en equilibrio a temperatura T_1 con otras tres fases R , L y S , el equilibrio será invariante; es decir, no tendrá ningún grado de libertad a dicha temperatura constante. Las proporciones de las fases podrán determinarse mediante la aplicación repetida de la regla de la palanca antes mencionada. Sean respectivamente P_R , P_L y P_S los pesos de las fases R , L , S y $P_T = P_R + P_L + P_S$ el peso de la mezcla H , se tiene entonces que:

$$\frac{P_R}{P_T} = \frac{NL}{LR} \times \frac{SH}{SN} \quad \frac{P_L}{P_T} = \frac{NR}{LR} \times \frac{SH}{SN}$$

$$P_S = P_T - (P_R + P_L)$$

El triángulo RLS de la Figura 1.5 recibe el nombre de triángulo de conjugación.

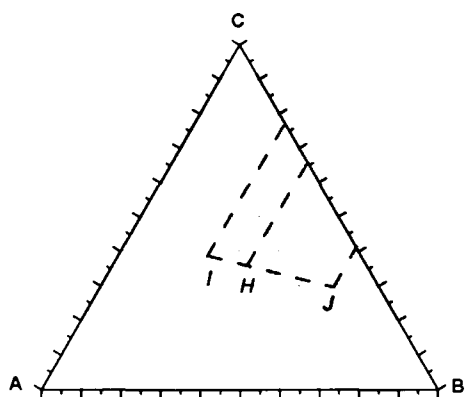


Figura 1.4: generalización de la regla de la palanca para sistemas ternarios.

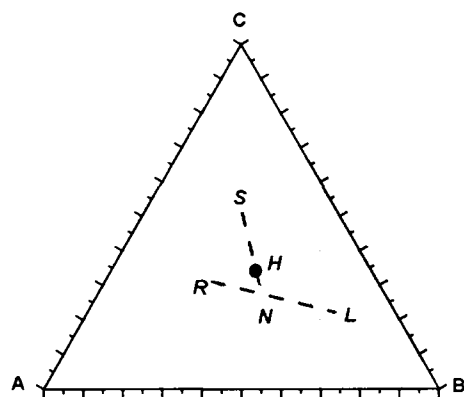


Figura 1.5: triángulo de conjugación RLS

1.2- Algunas estructuras cristalinas

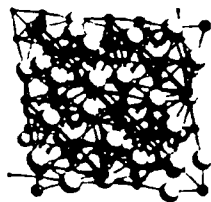
En este apartado se describirán con cierto detalle algunas de las estructuras cristalinas que presentan las fases halladas en las muestras estudiadas en el presente trabajo (estructura cúbica de tipo Ti_2Ni y estructuras de Laves). Las mismas serán discutidas en el Capítulo 4.

1.2.1- Estructura cúbica tipo Ti_2Ni [30]

Varios autores [31-34] han determinado la existencia de fases con este tipo de estructura en aleaciones binarias y ternarias de metales de transición del grupo IV A, como Ti, Zr, o Hf con otros metales de transición y también en sistemas ternarios en los cuales el tercer componente lo constituía el O.

La presencia de O en el sistema Zr-Fe-O posibilita la aparición de una fase con estructura cúbica de tipo Ti_2Ni en una composición del orden de 63.5 % at. Zr, 31.5 % at. Fe, 5 % at. O.

Para el sistema ternario Zr-Nb-Fe se había determinado que la fase Zr_2Fe (bct), proveniente del binario Zr-Fe, se desestabiliza en presencia de Nb transformándose en la fase ternaria λ_1 . La presencia de esta fase fue reportada en [24-27].



- Símbolo de Pearson: cF96
- Grupo espacial: $Fd\bar{3}m$
- Número: 227
- Número de átomos por celda unidad: 96
- Parámetro de red, a: 1.1278 nm.

	Atomo	Multiplicidad - letra de Wyckoff	x	y	z	Ocupación
1	Ti1	16d	5/8	5/8	5/8	1
2	Ni	32e	0.8292	0.8292	0.8292	1
3	Ti2	48f	0.1969	0	0	1

Tabla 1.1: datos pertinentes a la estructura cúbica de tipo Ti_2Ni

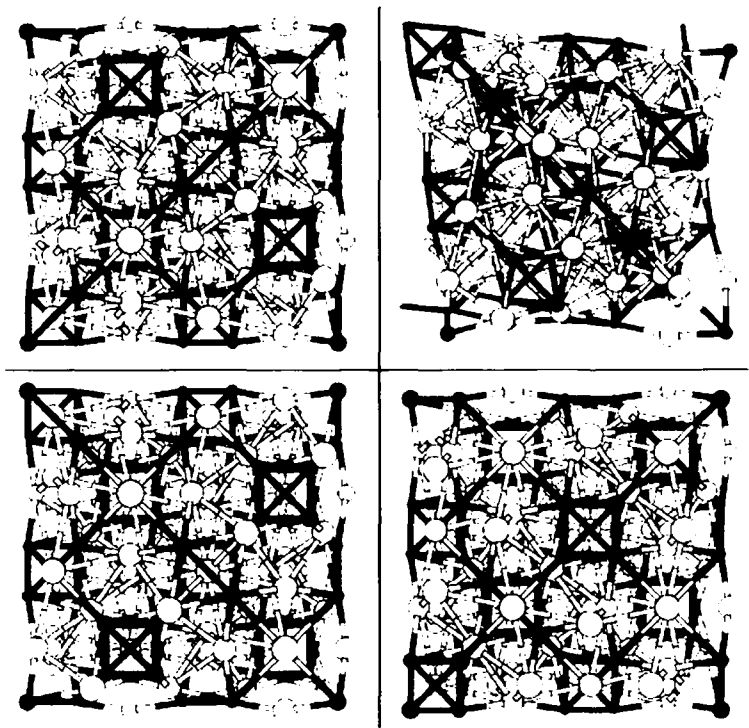


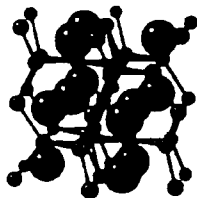
Figura 1.6: estructura cúbica de tipo Ti_2Ni vista desde distintas perspectivas

1.2.2- Fases de Laves

Las fases de Laves son fases intermedias que se obtienen aleando elementos cuyos diámetros atómicos cumplen una relación $d_A/d_B = 1.225$ en el caso ideal. También se conocen ejemplos en los cuales esta relación varía entre 1.1 y 1.6. Se denominan topológicamente compactas ya que exhiben empaquetamientos muy compactos en determinados planos y casi no presentan sistemas de deslizamiento, esto las convierte en fases muy frágiles. Responden a una composición del tipo AB_2 , donde los átomos A son los más grandes y están ordenados como en la estructura diamante, diamante hexagonal, o una relacionada con ellas, y los átomos B son los más pequeños y forman un tetraedro alrededor de los átomos A [35].

Estas fases cristalizan en alguna de las siguientes estructuras:

- Tipo $MgZn_2$ [36]



- Los átomos de Mg están ubicados en los sitios de la estructura hexagonal diamante . El apilamiento de los dímeros Mg es ABAB.
- Símbolo de Pearson: hP12
- Designación *Strukturbericht*: C14
- Grupo espacial: $P6_3/mmc$
- Número: 194
- Número de átomos por celda unidad: 12
- Parámetros de red, a: 0.5230 nm y c: 0.8500 nm.

	Atomo	Multiplicidad - letra de Wyckoff	x	y	z	Ocupación
1	Zn1	2a	0	0	0	1
2	Mg	4f	1/3	2/3	0.063	1
3	Zn2	6h	0.830	0.660	1/4	1

Tabla 1.2: datos pertinentes a la estructura de Laves de tipo $MgZn_2$

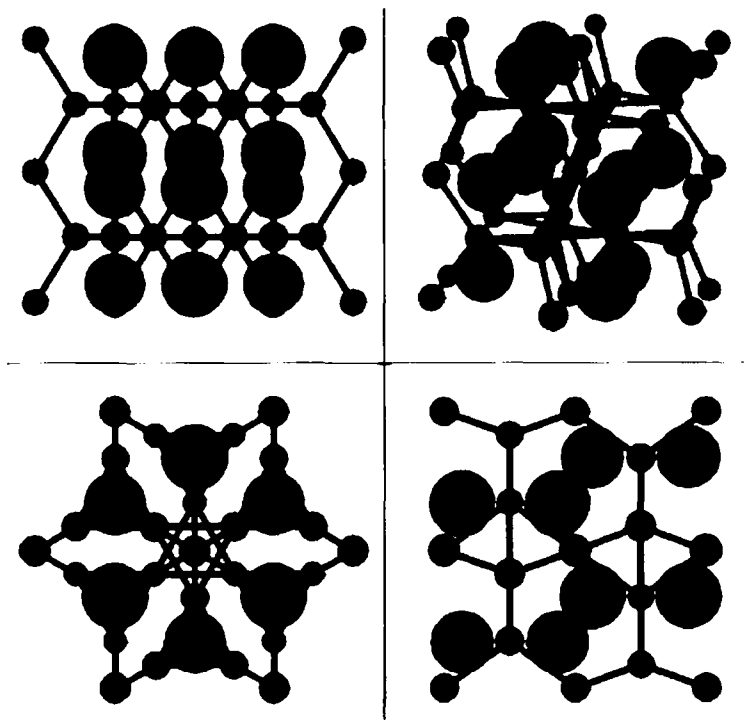
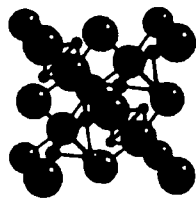


Figura 1.7: estructura de Laves de tipo MgZn_2 vista desde distintas perspectivas

- Tipo Cu_2Mg [37]



- Los átomos de Mg están ubicados en los sitios de la estructura diamante . El apilamiento de los dímeros Mg es ABCABC.
- Símbolo de Pearson: cF24
- Designación *Strukturbericht*: C15
- Grupo espacial: $\text{Fd}\bar{3}m$
- Número: 227
- Número de átomos por celda unidad: 24
- Parámetro de red, a: 0.6990 nm.

	Atomo	Multiplicidad - letra de Wyckoff	x	y	z	Ocupación
1	Mg	8a	0	0	0	1
2	Cu	16d	5/8	5/8	5/8	1

Tabla 1.3: datos pertinentes a la estructura de Laves de tipo Cu_2Mg

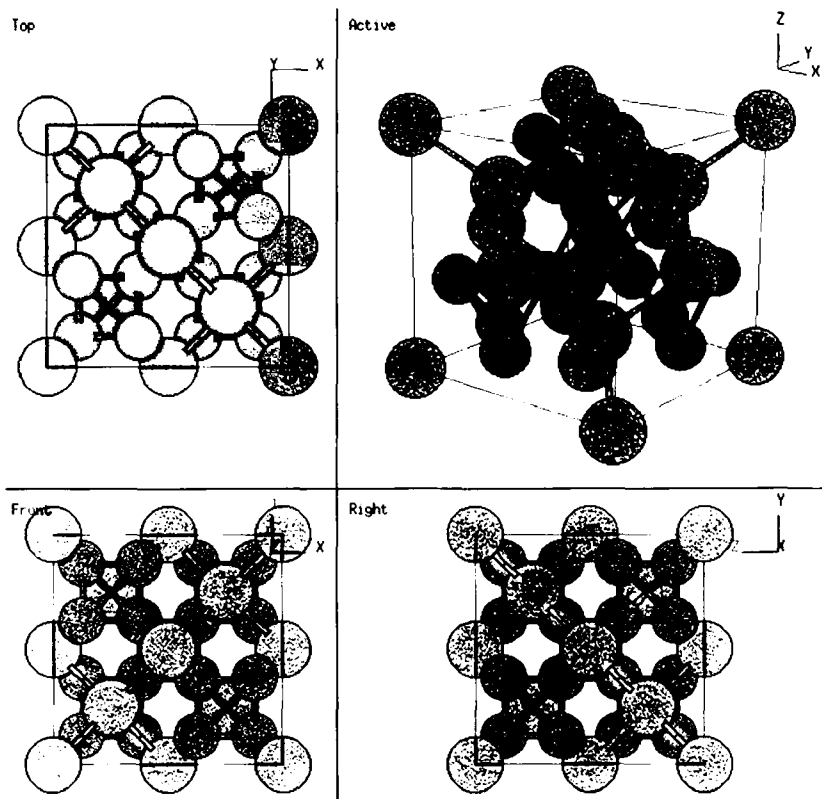


Figura 1.8: estructura de Laves de tipo Cu_2Mg vista desde distintas perspectivas

- Tipo MgNi_2 [38]



- Los átomos de Mg están ubicados en los sitios de la estructura 4HCSi. El apilamiento de los dímeros Mg es ABACABAC.
- Símbolo de Pearson: hP24
- Designación *Strukturbericht*: C36
- Grupo espacial: $P6_3/mmc$
- Número: 194
- Número de átomos por celda unidad: 24
- Parámetros de red, a: 0.4805 nm y c: 1.5770 nm.

	Atomo	Multiplicidad - letra de Wyckoff	x	y	z	Ocupación
1	Mg1	4e	0	0	0.094	1
2	Mg2	4f	1/3	2/3	0.844	1
3	Ni1	4f	1/3	2/3	0.125	1
4	Ni2	6g	1/2	0	0	1
5	Ni3	6h	0.167	0.334	1/4	1

Tabla 1.4: datos pertinentes a la estructura de Laves de tipo MgNi_2

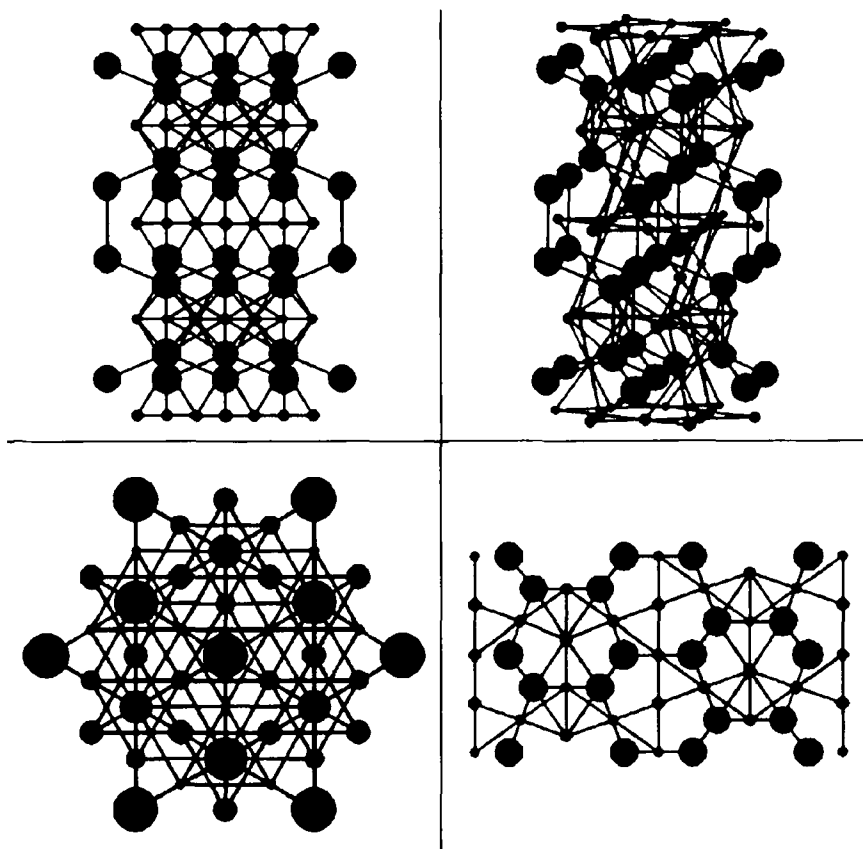
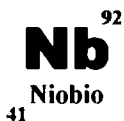


Figura 1.9: estructura de Laves de tipo MgNi_2 vista desde distintas perspectivas

1.3- Elementos puros utilizados en el presente trabajo [39]



Información General			
Clase	metal de transición	metal de transición	metal de transición
Período	5	5	4
Grupo	IV a	V a	VIII
Propiedades Físicas			
Densidad	6.49 g/cm ³	8.57 g/cm ³	7.86 g/cm ³
Punto de fusión	1852° C	2468° C	1535° C
Peso atómico	91.224 g/mol	92.906 g/mol	55.847 g/mol
Estructura Cristalina en cada rango de T	hcp (25° C-865° C)	bcc (25° C-2468° C)	bcc (25° C-910° C)
	bcc (863° C-1852° C)	-	fcc (910° C-1390° C)
	-	-	bcc (1390° C-1535° C)
Temperatura de Debye	18° C	2° C	197° C
Propiedades Químicas			
Radio atómico	160 pm	147 pm	126 pm
Electronegatividad	1.4	1.6	1.8
Propiedades energéticas			
Configuración electrónica estado fundamental	[Kr] 4d2 5s2	[Kr] 4d4 5s1	[Ar] 3d6 4s2

bcc: cúbica centrada en el cuerpo, hcp: hexagonal compacta, fcc: cúbica centrada en las caras

Tabla 1.5: propiedades de los elementos puros utilizados en el presente trabajo

1.4 - Sistemas binarios asociados

A continuación se presentan los diagramas de fases binarios asociados al sistema bajo estudio, Zr-Nb-Fe.

Sistema Zr-Fe

En la Figura 1.10 se presenta el diagrama de fases propuesto por Arias y col. [40] en 1993. En particular para este trabajo nos interesan las siguientes soluciones sólidas y compuestos intermetálicos:

Zr α : estructura hcp, con parámetros de red $a = 0.32316$ nm y $c = 0.51475$ nm. Presenta una solubilidad máxima de Fe del orden del 0.02 % at. a 795° C, temperatura correspondiente a la reacción eutectoide $Zr\beta \Leftrightarrow Zr\alpha + Zr_3Fe$.

Zr β : estructura bcc, con parámetro de red $a = 0.3609$ nm. Presenta una solubilidad máxima de Fe del orden de 6.8 % at. a 942° C (temperatura correspondiente a la reacción eutéctica $L \Leftrightarrow Zr\beta + Zr_2Fe$) y de 4 % at. a 795° C (temperatura correspondiente a la reacción eutectoide $Zr\beta \Leftrightarrow Zr\alpha + Zr_3Fe$).

Zr $_3$ Fe: estructura cristalina ortorrómbica, con parámetros de red $a = 0.3329$ nm, $b = 1.0952$ nm y $c = 0.8819$ nm.
Se forma a $\sim 913^\circ\text{C}$ a partir de la reacción peritectoide $Zr\beta + Zr_2Fe \Leftrightarrow Zr_3Fe$.
Presenta un rango de composición de estabilidad entre 24.0 y 26.8 % at. de Fe.

Zr $_2$ Fe: estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo (bct), con parámetros de red $a = 0.6384$ nm, $c = 0.5598$ nm.
Es estable entre 974°C, temperatura que corresponde a la reacción peritética $L + ZrFe_2 \Leftrightarrow Zr_2Fe$, y 775°C, que corresponde a la reacción eutectoide $Zr_2Fe \Leftrightarrow Zr_3Fe + ZrFe_2$. Es estable en el rango de composición entre 31.0 y 33.3 % at. Fe.

ZrFe $_2$: fase cúbica de Laves (C15) del tipo $MgCu_2$ en todo su rango de temperatura, con parámetro de red $a = 0.704$ nm, variando levemente con la composición.
Funde congruentemente a 1673 °C en la composición estequiométrica.
Es estable en el rango de composición entre 66.0 y 72.9 % at.

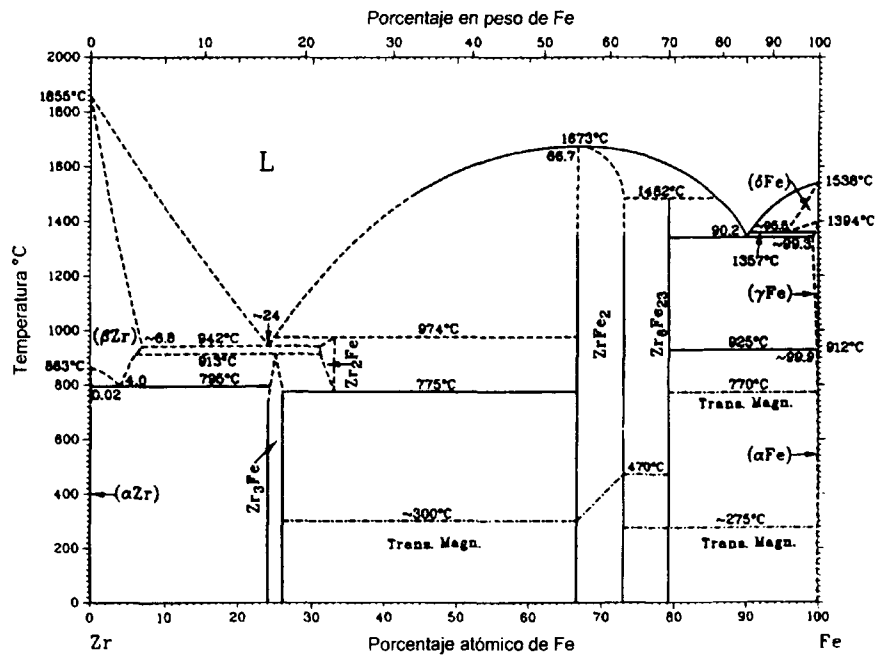


Figura 1.10: diagrama de fases Zr-Fe [40]

Sistema Nb-Zr

En la Figura 1.11 se observa el diagrama de fases revisado por Okamoto [41] en 1992. Este diagrama no presenta compuestos intermetálicos. Las fases cúbicas Zr β y Nb β presentan solubilidad total a alta temperatura, una laguna de miscibilidad por debajo de los 988° C y una reacción monotectoide Zr β $\leftrightarrow$ Zr α + Nb β a 620° C.

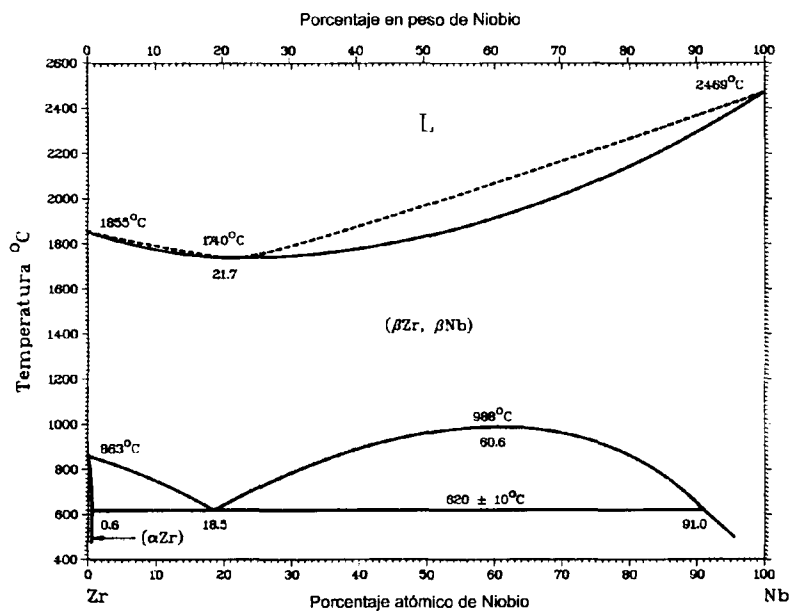


Figura 1.11: diagrama de fases Nb-Zr [41]

Sistema Fe-Nb

En la Figura 1.12 se observa el diagrama de fases revisado por Okamoto [42] en 1993.

En este caso nos interesa en particular el compuesto intermetálico ϵ Fe₂Nb:

ϵ Fe₂Nb: fase de Laves con estructura hexagonal tipo Mg Zn₂ (C14), con parámetros de red $a = 0.482$ nm y $c = 0.787$ nm. Funde congruentemente a 1627°C y tiene un rango de composición entre 27 y 38 % at. Nb por debajo de 1400°C.

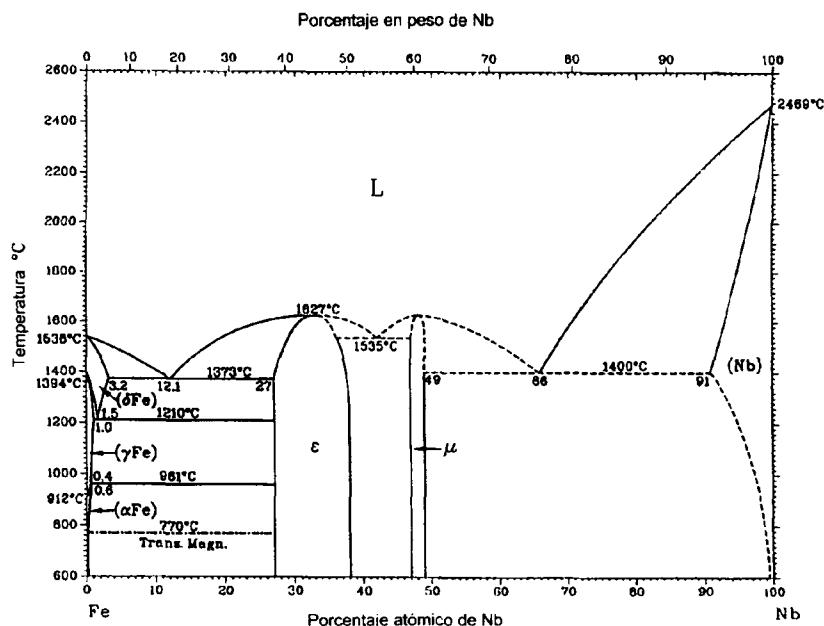


Figura 1.12: diagrama de fases Fe-Nb [42]

1.5- Antecedentes

1.5.1- Diagrama ternario Zr-Nb-Fe

La primera propuesta de diagrama de fases ternario Zr-Nb-Fe que hallamos en la literatura data de 1989. Korotkova y Alekseeva, [21] y [22], en el corte a 800°C, plantearon la existencia de una fase ternaria en la composición Zr₅₂ Nb₁₀ Fe₃₈ a la que denominaron T (Figura 1.13) y de la cual no pudieron determinar la estructura cristalina. Hay una revisión posterior de Raghavan basada en esos resultados [23].

Trabajos más nuevos [24-27] que abarcaron distintas zonas del diagrama : $41 < \text{Zr} (\% \text{ at}) < 97$, $0.5 < \text{Nb} (\% \text{ at}) < 32$, $0.6 < \text{Fe} (\% \text{ at}) < 38$, a 800° C y en algunos casos también a 900° C , proponen algunas modificaciones a este diagrama. En ellos se encuentra un campo bifásico en la composición $\text{Zr}_{52}\text{Nb}_{10}\text{Fe}_{38}$. Este campo está compuesto por una fase ternaria de estructura cúbica de tipo Ti_2Ni en el rango de composiciones: Zr (54 – 67) % at, Nb (0.5 – 15) % at. y Fe (31 – 33) % at. y otra fase ternaria con ~ (32-56) % at. de Fe con estructura cristalina de Laves tipo MgZn_2 .

Se sugirieron además parámetros Mössbauer para las fases halladas, las provenientes de los sistemas binarios asociados y las nuevas fases ternarias identificadas y se caracterizaron las fases mediante difracción de rayos X, microscopías óptica y electrónica de barrido y microanálisis cuantitativo.

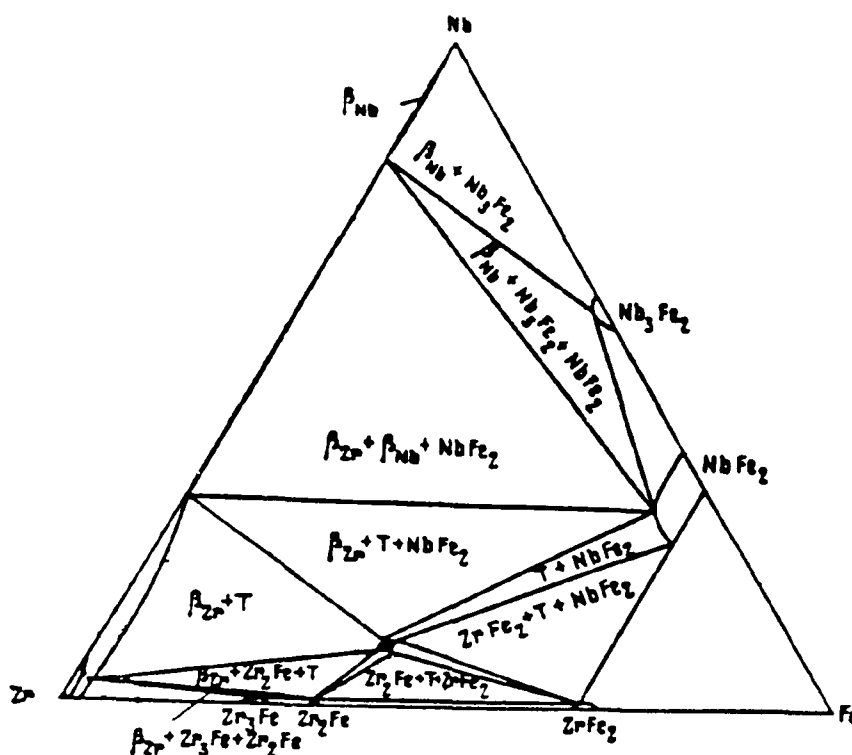


Figura 1.13: corte isotérmico a 800° C del diagrama de fases ternario Zr-Nb-Fe[23]

Recientemente Raghavan [43] recopiló los resultados anteriormente enunciados en la última revisión de este sistema ternario (Figura 1.14).

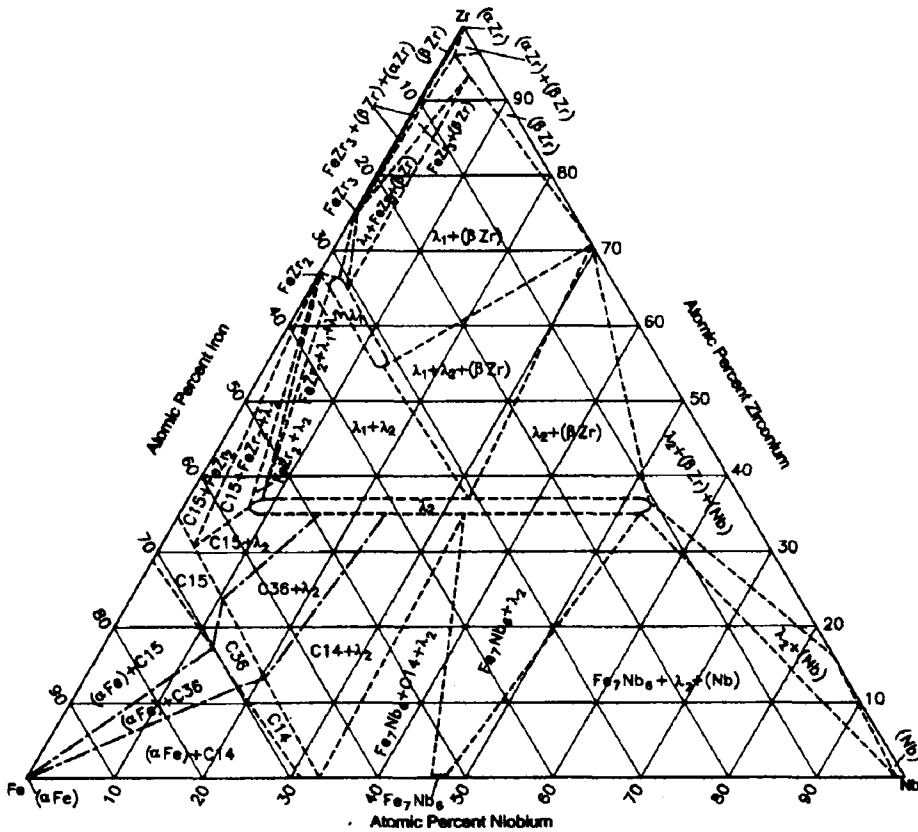


Figura 1.14: revisión del diagrama de fases de ternario Zr-Nb-Fe [43]

1.5.2- Modelos teóricos predictivos de estructuras cristalinas

Históricamente se ha tratado de ordenar la gran base de datos empírica de estructuras cristalinas para compuestos intermetálicos con la ayuda de mapas estructurales bidimensionales o tridimensionales. Este ordenamiento era importante, y sigue siéndolo hoy en día, no sólo por razones pedagógicas sino porque tiene el propósito de predecir las estructuras cristalinas estables de materiales aún no estudiados.

Estos mapas se construyen eligiendo coordenadas que representan propiedades físicas tales como electronegatividad, tamaños atómicos o el número de electrones de valencia. Sin embargo sufren de fallas relacionadas con el hecho de despreciar la dependencia angular de los orbitales de valencia, ya que los electrones tienen carácter cuántico tipo *s*, *p* o *d* y esto no se refleja en la elección de coordenadas clásicas como las antes mencionadas.

1.5.2.1- Modelo de Watson y Bennett

Watson y Bennett consideraron la aparición o ausencia de fases topológicamente compactas (tcp) en términos de un factor volumétrico y un factor electrónico en aleaciones binarias de metales de transición [44-45]. Determinaron además que la aproximación que utilizaron funcionaba mejor para estructuras de Laves que para el resto de las tcp; por lo tanto trataron ambos grupos por separado. En particular nos interesa cómo ubicaron las estructuras de Laves de tipo AB_2 en un mapa donde una coordenada es el cociente de volúmenes atómicos de los metales puros y la otra es una medida de la ocupación de la banda d (llamada N_h , el número promedio de estados desocupados entre el nivel de Fermi y el borde superior de la banda d). Los valores de N_h para los elementos de transición fueron calculados por Watson y Bennett [46] y se muestran en la Tabla 1.6. Consideraron agujeros y no electrones teniendo en cuenta una posible hibridización, ya que los electrones de tipo s podrían estar en posiciones d . Para las aleaciones tomaron un valor promedio para N_h :

$$\overline{N_h} \equiv cN_h(A) + (1 - c)N_h(B)$$

c : porcentaje del elemento A en el compuesto.

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Y	Zr	Nb	Mo	Te
7.7	6.8	5.75	4.7	3.55	2.4	1.5	0.6	0	7.8	6.75	5.7	4.7	3.5
Ru	Rh	Pd	Ag	La	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
2.35	1.4	0.36	0	7.15	7.95	6.85	5.8	4.75	3.65	2.45	1.5	0.43	0

Tabla 1.6: valores de N_h para los elementos de transición calculados por Watson y Bennett [46]

El mapa, que además de predecir la aparición de las fases de Laves también las separa en estructuras cúbicas y hexagonales, se reproduce en la Figura 1.15. Los círculos denotan las estructuras de Laves que se sabe que ocurren y las cruces sus ausencias. Se ve que a menos de algunas excepciones las estructuras de Laves suceden siempre que N_h caiga en un rango bien definido y el cociente volumétrico exceda el valor 1.34; fuera de estos límites las estructuras de Laves no ocurren. Los cocientes volumétricos empleados

en este mapa involucran los $V(A)$ y $V(B)$ elementales y no han sido corregidos para las contracciones de volumen asociadas con la formación de compuestos [46-47], motivo por el cual el mapa presenta algunos errores de predicción.

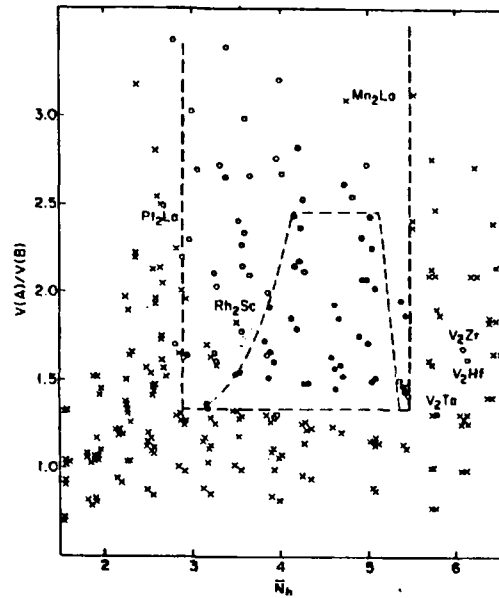


Figura 1.15: modelo de predicción de fases de Laves en sistemas binarios de elementos de transición como función de $V(A)/V(B)$ y $N_b(AB_2)$ [44-45].

Los tamaños relativos de los constituyentes en una aleación pueden cambiar durante la formación del compuesto (unión química). En algunos sistemas se cumple la ley de Vegard en su forma volumétrica, es decir,

$$V(A_c B_{(1-c)}) \approx cV(A) + (1-c)V(B)$$

donde $V(A)$ y $V(B)$ son los volúmenes elementales generalmente tomados como los de los alótropos de baja temperatura. Sin embargo, por otro lado, para la formación de aleaciones metálicas de metales de transición deben considerarse las contracciones de volumen, o sea,

$$V(A_c B_{(1-c)}) < cV(A) + (1-c)V(B)$$

Las contracciones de volumen son importantes en las estructuras de Laves. En general las estructuras de Laves del tipo AB_2 , como ya se mencionó en 1.10.2, involucran átomos A más grandes y de valencia menor que se contraen en la formación del

compuesto y átomos B más pequeños y de mayor valencia que se expanden.

Si la contracción asociada con la formación del compuesto es grande entonces la disminución volumétrica de los átomos A que se contraen es mayor en magnitud que el incremento de volumen de los B , es decir

$$|\Delta V_A| \gg |\Delta V_B|.$$

En cambio cuando la contracción es pequeña el ΔV de ambos sitios tiende a ser menor y casi igual en magnitud. En cualquiera de los dos casos, una buena primera aproximación es poner $\Delta V_B=0$, entonces

$$\Delta V_A = \Delta V(\text{aleación})$$

donde $\Delta V(\text{aleación})$ es la contracción de volumen sufrida por el átomo A en la aleación. En general, para un sistema A_mB_n esto es,

$$\Delta V(\text{aleación}) = V(A_mB_n) - \frac{mV(A) + nV(B)}{m+n},$$

entonces el cociente volumétrico será,

$$[V(A)/V(B)]_{\text{aleación}} = \frac{V(A) + \Delta V(\text{aleación})}{V(B)}.$$

Por lo tanto se puede hacer la corrección conociendo la contracción de volumen para el compuesto en cuestión. Al desprejarse la expansión del sitio B se sobrestima el cociente volumétrico pero los resultados sugieren que es una buena aproximación.

El efecto de la corrección de volumen en el mapa es comprimirlo como se muestra en la Figura 1.16. El límite inferior se corre desde $V(A)/V(B)=1.32$ hasta 1.25. Este corrimiento es pequeño porque los sistemas involucrados sólo sufren contracciones volumétricas pequeñas. Los círculos en la parte superior de la Figura 1.16 están asociados con aleaciones que tienen efectos volumétricos mayores y se mueven por debajo de 2.5. El punto Mn_2La que representa un sistema que no forma fase de Laves [48] ahora cae por encima. Esto sugiere que hay una banda superior en ~ 2.5 , así como una inferior en ~ 1.25 para cocientes $V(A)/V(B)$ permitidos.

En cuanto a N_h la zona queda acotada entre 2.9 y 5.5.

Las estructuras cúbicas C15 se ubican en el exterior de la zona punteada de la Figura 1.16 mientras que las hexagonales C14 y C36 lo hacen en el interior de la misma. Pese a las correcciones se presentan aún unas pocas excepciones

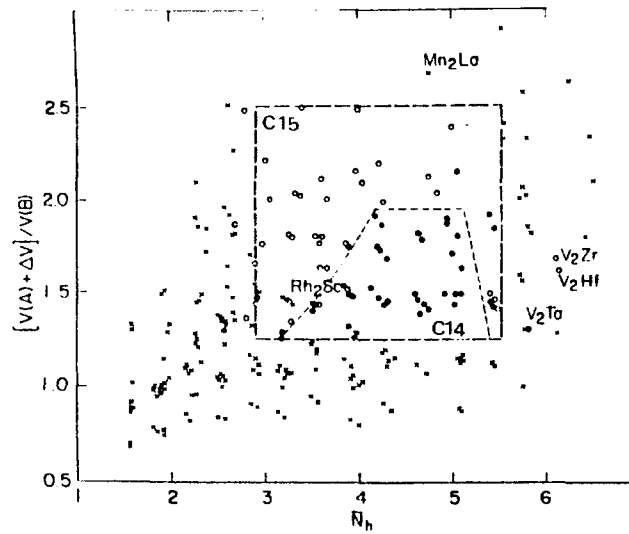


Figura 1.16: modelo de predicción de fases de Laves en sistemas binarios de elementos de transición como función de $[V(A)+\Delta V]/V(B)$ y $N_h(AB_2)$ [45].

Teniendo en cuenta consideraciones de empaquetamiento de esferas rígidas se mencionó anteriormente que se llega a un cociente de radios atómicos característico para las fases de Laves,

$$r_A / r_B = 1.225$$

Trabajando en cambio con volúmenes, una buena primera aproximación sería comparar la raíz cúbica de los cocientes volumétricos con el cociente de radios mencionado. Considerando los efectos de contracción la aparición de fases de Laves está asociada con

$$1.25 < V(A)/V(B) < 2.5$$

ó

$$1.08 < [V(A)/V(B)]^{1/3} = r_A / r_B < 1.36$$

de modo que

$$r_A/r_B = \frac{1.08 + 1.36}{2} = 1.22$$

Esto concuerda con el cociente de empaquetamiento de 1.225. No se formará fase de Laves entonces si el cociente cae fuera de este rango.

Verificación del modelo predictivo de Watson y Bennett en su versión extendida para sistemas pseudobinarios

Granovsky en su tesis de Doctorado [49] realizó una búsqueda bibliográfica de trabajos experimentales en los que se comunicaban compuestos del tipo $A(B_xC_{1-x})_2$ y $(A_xB_{1-x})C_2$ para distintos valores de x y sus correspondientes parámetros de red. De ese modo consideró la posibilidad de extender el modelo de Watson y Bennett a sistemas pseudobinarios de metales de transición que presentasen fases de Laves de ese tipo, incluyendo sus resultados para el sistema $Zr(Cr+Fe)_2$. La autora obtiene un mapa predictivo con los valores calculados. En la Figura 1.17 se presentan los 48 puntos calculados en [49] correspondientes a 17 sistemas ternarios.

Se observó buen acuerdo con el modelo de los sistemas ya registrados a excepción de compuestos con contenido de V y Ni y de Ta(CoTi)₂. En este último caso se supuso que, comparando los tamaños atómicos del Ti con los del Ta y Co, el volumen del Ti correspondería a un átomo A y no B.

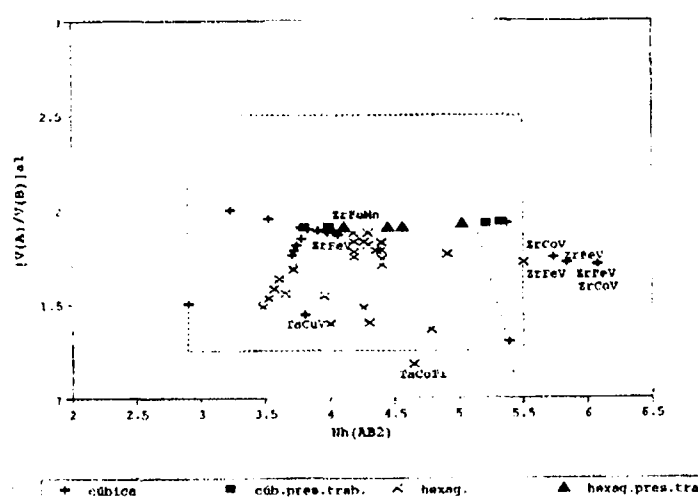


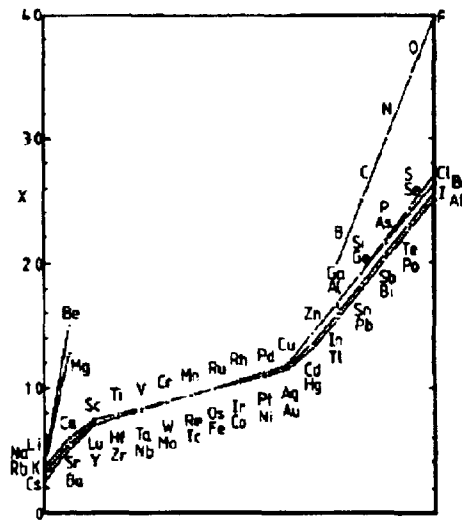
Figura 1.17: extensión del modelo predictivo de fases de Laves de Watson y Bennett a sistemas pseudobinarios (ternarios y cuaternarios) [49].

1.5.2.2- Modelo de Pettifor

Hace 20 años Pettifor [50-51] propuso una escala química χ puramente fenomenológica definida de manera tal de lograr la mejor separación estructural de compuestos binarios A_xB_{1-x} con una dada estequiometría x en un sistema de coordenadas cartesianas bidimensional simple (χ_A, χ_B). El poder predictivo de estos mapas deriva del hecho de que aleaciones con estructuras estables similares se agrupan juntas en el mapa. La estructura estable desconocida para una nueva aleación puede predecirse ubicándola en el mapa y examinando las estructuras estables de los vecinos cercanos.

La Figura 1.18 muestra la escala resultante que fue hecha con el requisito de que la variación de la coordenada química χ en un grupo no se superpusiese y mezclase con grupos vecinos, de manera tal que se mantuviesen los patrones de Mendeleev de la tabla periódica. Esta restricción excluyó a los elementos de la segunda fila, que se comportan de forma químicamente distinta a los otros elementos del mismo grupo. Además χ fue elegido de modo tal que variase linealmente a través de la serie de los metales de transición y de los elementos *sp*, reflejando así el comportamiento lineal a través de la tabla periódica de varias propiedades de átomos libres tales como el tamaño de sus carozos iónicos o la energía de sus electrones de valencia. La magnitud de la escala química fue fijada arbitrariamente para que tomase los valores de electronegatividad de Pauling desde el Be hasta el F. Como alternativa para almacenar datos en la computadora y graficar, Pettifor utilizó el número M que posiciona un dado elemento con respecto a los otros a lo largo del eje χ . A este número lo denominó número de Mendeleev y le dio valores desde 1 para el He hasta 103 para el H. Este procedimiento produjo una excelente separación estructural de la base de datos binaria. En la Figuras 1.20 y 1.21 se ilustran los mapas para compuestos binarios AB_2 y AB_3 construidos usando la base de datos CRYSTMET [52] para compuestos metálicos e intermetálicos. Pettifor también realizó mapas para varias otras estequiometrías A_xB_y [53].

Cabe aclarar que esta aproximación fenomenológica no provee una explicación para el origen de los distintos dominios de estabilidad estructural. La explicación sólo puede hallarse con cálculos microscópicos que tengan en cuenta de manera apropiada las uniones mecánico-cuánticas entre los átomos (cálculos de primeros principios).

Figura 1.18: escala química χ [50-51]

Los mapas estructurales para compuestos binarios sugieren la posibilidad de moverse de un dominio estructural a otro mediante la suma apropiada de un tercer o cuarto elemento aleante. Por ejemplo, es sabido que el Al_3Ti cambia de su estructura tetragonal a la cúbica de tipo Cu_3Au cuando se incorporan a la aleación elementos 3d como Fe, Ni, Cu o Zn, lo cual no es inesperado ya que el dominio Cu_3Au es adyacente al dominio Al_3Ti en la Figura 1.21. Si se supone que las adiciones ternarias o cuaternarias C y D van de modo preferencial a los sitios A y B respectivamente, luego la aleación $(\text{A}_x\text{C}_{1-x})(\text{B}_y\text{D}_{1-y})_3$ puede tomarse como la pseudobinaria $\overline{\text{AB}}_3$ caracterizada por los números de Mendeleev promedio:

$$\overline{M}_A = xM_A + (1-x)M_C$$

y

$$\overline{M}_B = yM_B + (1-y)M_D$$

Puede verse que los pseudobinarios generalmente caen en los mismos dominios estructurales que los binarios puros [54].

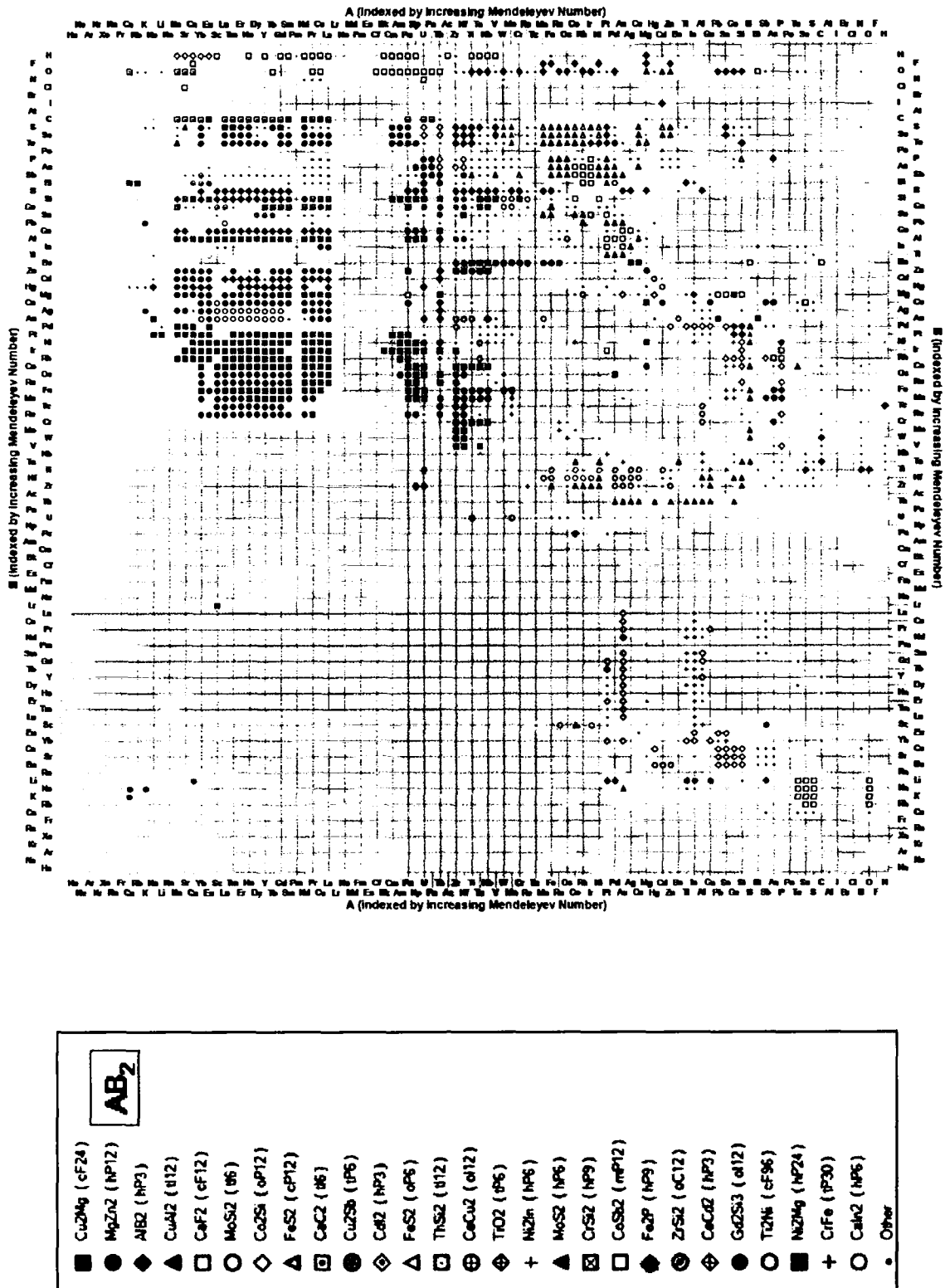


Figura 1.20: mapa de estructuras cristalinas en sistemas binarios del tipo AB₂ según el modelo de Pettifor construido a partir de datos de la base CRYSTMET [52].

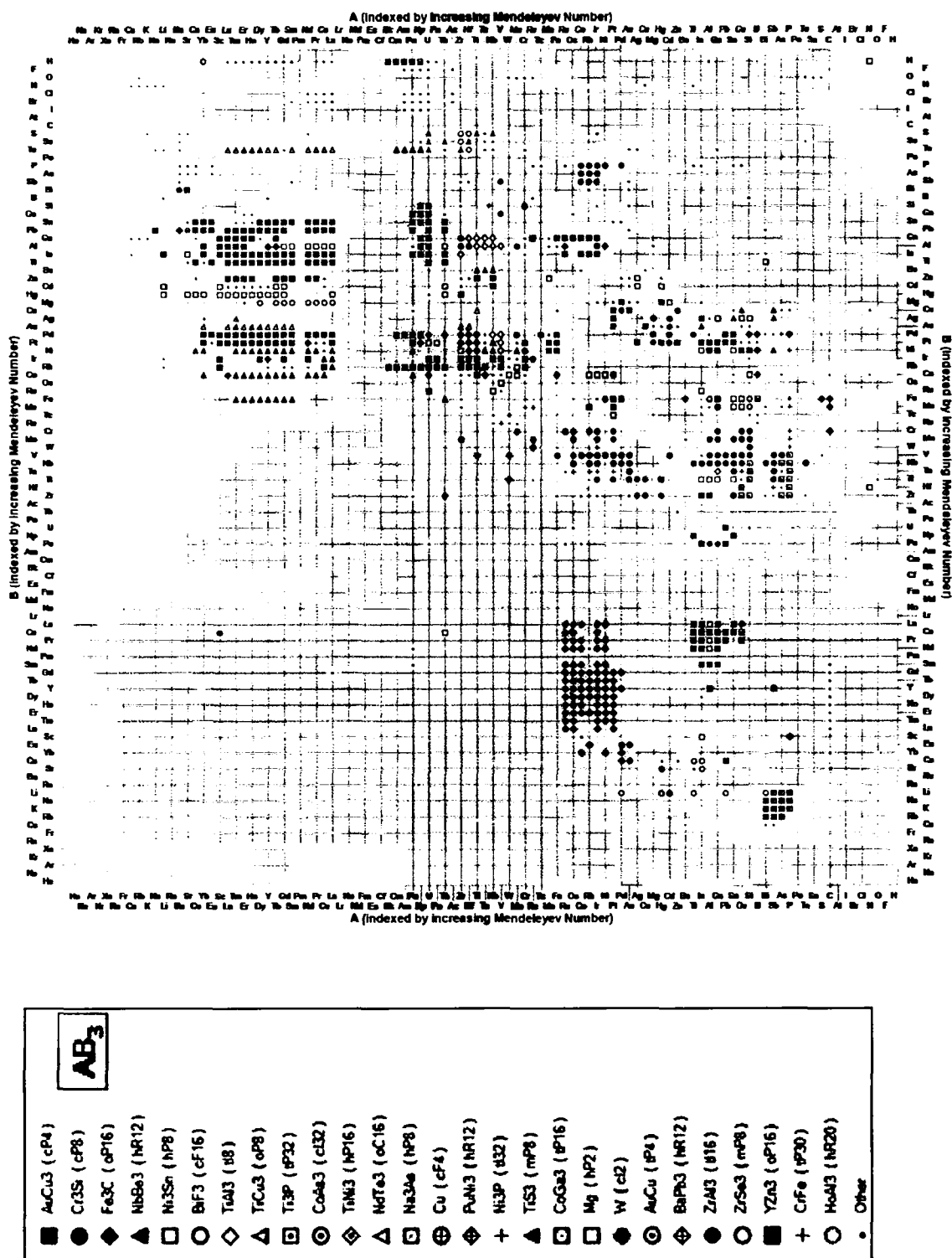


Figura 1.21: mapa de estructuras cristalinas en sistemas binarios del tipo AB₃ según el modelo de Pettifor construido a partir de datos de la base CRYSTMET [52].

CAPITULO 2: Técnicas Experimentales

En el presente capítulo se describen las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización de las aleaciones estudiadas.

2.1- Preparación de las aleaciones

Para comenzar se realizó el cálculo de la cantidad necesaria de material para confeccionar botones de aproximadamente 10 grs de las muestras deseadas. Luego se cortó el material, se limpió y se pesó en balanza electrónica de precisión (10^{-4} g) para finalmente proceder a la fundición. Para ello se utilizó un horno de arco con electrodo no consumible de W, en atmósfera de Ar de alta pureza. Las potencias (1.5-4 V), intensidades de corriente (120-200 A) y tiempos de arco (10-20 seg) suministrados durante la fundición fueron determinados en base a la masa y a las temperaturas de fusión de los elementos constitutivos en cada caso (ver Tabla 1.5). Durante el proceso de elección de estos parámetros también se tuvo en cuenta que las soluciones sólidas son blandas, las fases de Laves frágiles y que la fundición de dos intermetálicos se complica en general debido a que dilatan distinto.

En la Tabla 2.1 se presentan las composiciones en % at. de las muestras estudiadas:

Zr	Nb	Fe
45	10	45
40	20	40
40	30	30
40	40	20
40	50	10
61	30	9
30	5	65

Tabla 2.1: composiciones nominales en % at. de las muestras estudiadas

Los materiales de partida fueron Fe de pureza 99.9 %, Zr y Nb de pureza 99.8 % y una liga madre Zr-20 % Nb con impurezas de Fe < 500 ppm y de O, 1200 ppm.

Partir de una liga madre es un factor que facilita la homogeneidad durante la fundición, ya que el Nb no es fácil de fundir en este sistema. Su punto de fusión (2469° C) es muy alto comparado con el de los otros dos componentes: Fe (1538° C) y Zr (1855° C).

Algunas de las muestras propuestas requerían composiciones más ricas en Nb, y al haber partido de Zr-20 % Nb, fue necesario agregar una cantidad considerable de Nb.

Por lo tanto cada botón se fundió varias veces (5 ó 6) con el propósito de no encontrar inhomogeneidades. Aún así, en algunos casos (muestras: $Zr_{40}Nb_{40}Fe_{20}$, $Zr_{40}Nb_{50}Fe_{10}$ y $Zr_{61}Nb_{30}Fe_9$), muestras con mayor contenido de Nb, se encontraron pequeños trozos de Nb sin fundir que se observaban a simple vista luego de cortar los botones por la mitad en la cortadora de disco de diamante. Naturalmente esas muestras fueron vueltas a fundir.

Una vez obtenidos los botones se dividieron en dos partes con el propósito de analizar una parte tal cual salía de la fundición y someter a la otra a un tratamiento térmico. La temperatura elegida para realizar dicho tratamiento térmico fue de 900° C y se llevó a cabo durante 4 meses para intentar acercarse al equilibrio.

Se tomaron los recaudos necesarios para lograr un buen resultado. Cada una de las muestras fue envuelta en láminas de Ta para evitar contaminación con el Si del cuarzo del tubo dentro del cual se hizo el tratamiento térmico. Además dentro del tubo se realizó vacío del orden de 10^{-7} Torr y se inyectó presión de Ar para prevenir posibles deformaciones del mismo y evitar su contaminación con restos de O. Finalmente se lo selló y se puso en un horno eléctrico con resistencia de kantal. La temperatura de referencia se midió a través de una termocupla de Pt-Pt 10% Rh, conectada al termorregulador del horno y la temperatura real se obtuvo de la lectura de un multímetro conectado a otra termocupla del mismo tipo que la antes mencionada.

2.2- Técnicas utilizadas para la caracterización de las muestras

2.2.1- Difracción de rayos X [55-56]

La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo θ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. La intensidad de la radiación difractada resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y del ángulo de difracción θ . La forma de proceder en los experimentos consiste en realizar un barrido partiendo de ángulos 2θ bajos hasta llegar a ángulos altos. La radiación difractada es recogida por un detector móvil situado en todo momento en la dirección de los rayos difractados. Por lo tanto, un difractograma (o *patrón de difracción*) proporciona información sobre los planos cristalinos difractados en función del ángulo 2θ .

Únicamente se produce difracción cuando se cumple la ley de Bragg, esta ecuación indica la relación entre el espaciado cristalino (d_{hkl}), la longitud de onda (λ) y el ángulo del haz de rayos X difractado (θ).

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta,$$

siendo n un número entero.

En particular la aplicación más común de la difracción de rayos X en muestras policristalinas es la identificación de los componentes de un dado agregado policristalino. Esto se debe a que el patrón de difracción es característico de cada sustancia y en una mezcla de sustancias cristalinas, cada una produce su patrón independientemente de las otras.

Generalmente la identificación de las diferentes fases cristalinas obtenidas se realiza comparando el patrón de difracción obtenido con patrones de difracción contenidos en la base de datos de la ICDD (*International Center for Diffraction Data*). En estas fichas figuran los ángulos de difracción, intensidades, espaciados reticulares, índices de Miller de los planos, etc. así como otras características del material, y las condiciones en que se hizo la difracción.

La difracción de rayos X permite también determinar la estructura cristalina de las fases presentes en la muestra y hacer un análisis cuantitativo de las fases detectadas. Esto último se logra a través de las intensidades de las reflexiones de cada fase presente que se relacionan con la concentración relativa de dicha fase en la muestra.

Especificando un poco más, la información que puede obtenerse de un difractograma es la siguiente: i) espaciado interplanar, ii) índices de Miller de las reflexiones, iii) dimensiones de la celda y del tipo de red, iv) intensidad relativa de las difracciones, v) identificación cualitativa de los compuestos cristalinos, vi) análisis cuantitativo de mezclas cristalinas y vii) determinación del tamaño de cristal a partir del ancho del pico de difracción.

Los ensayos fueron realizados en un difractómetro marca Philips PW – 3710 acoplado a un goniómetro $\theta - 2\theta$, configurado según la geometría de Bragg-Brentano. La radiación CuK_α (1.5406 Å) se obtuvo a partir de un tubo de rayos X de cobre a un potencial de 45 kV con una intensidad de corriente de 35 mA. Los espectros se realizaron con un paso de 0.03° y un tiempo por punto de 15seg, analizando un rango de ángulos de difracción comprendidos entre $10^\circ < 2\theta < 120^\circ$ a temperatura ambiente.

2.2.1.1- Método de Rietveld

El método de refinamiento de estructura de Rietveld es ideal para estimar las intensidades de los picos de Bragg en un patrón de difracción de polvo con las restricciones impuestas por un grupo espacial cristalográfico.

Se calcula un perfil de difracción (**modelo**) y se lo compara con el perfil observado experimentalmente, punto por punto. Los parámetros del modelo se ajustan usando el método de cuadrados mínimos. A partir de un buen ajuste se puede obtener información precisa de las posiciones de los átomos en la celda unitaria.

2.2.1.1.1- El modelo

Existen tres tipos de modelos, a saber:

1- **Modelo cristalográfico**: describe tamaño, simetría de la celda unitaria, posiciones atómicas, parámetros térmicos y ocupación.

2- **Modelo instrumental**: describe factores experimentales (ópticos, instrumentales, de la muestra, etc.)

3- Modelo del perfil: describe la forma de los picos

Una vez obtenidos los datos del modelo se minimizarán iterativamente hasta obtener un buen ajuste entre el patrón experimental y el calculado.

2.2.1.1.2- Base Matemática

Si S_y es la función a minimizar,

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2$$

w_i : factor de peso = $1/y_i$

y_i : intensidad observada para el i -ésimo paso

y_{ci} : intensidad calculada para el i -ésimo paso

Idealmente S_y debería ser igual cero.

Como varias reflexiones suelen contribuir a la intensidad y_i de cada punto i del patrón, la intensidad calculada y_{ci} en cada punto debe incluir la contribución de cada una de las reflexiones generadas por el modelo estructural, además de la radiación de fondo asociada al fenómeno de difracción. Se ha demostrado que y_{ci} es una combinación de varios factores,

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \varphi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (*)$$

s : factor de escala

K : índices de Miller para una dada reflexión

L_K : factores de corrección (Lorentz, polarización, multiplicidad)

φ : función que describe el perfil de difracción

P_K : función que describe la orientación preferencial

A : factor de absorción

F_K : factor de estructura de la K -ésima reflexión

y_{bi} : radiación de fondo en el intervalo i

2.2.1.1.3- Parámetros de refinamiento

a) Parámetros estructurales

Parámetros de la celda unitaria ($a, b, c; \alpha, \beta, \gamma$)

Pueden ser refinados pero no están incluidos en la ecuación (*), por lo tanto deberían ser cercanos a los parámetros de celda reales.

Grupo espacial

No puede ser refinado, debe darse como dato de entrada.

Otros parámetros a refinar

Aquellos que definen el factor de estructura. $|F_K|$ depende de las posiciones de cada átomo j en cada plano de Miller

$$F_{hkl} = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp\left(-B \sin^2 \frac{\theta}{\lambda^2}\right)$$

N_j : ocupación de sitio (presencia de vacancias)

f_j : factor de estructura para el átomo j

x_j, y_j, z_j : coordenadas para el átomo j

B : factor de temperatura (vibraciones térmicas)

b) Parámetros del perfil

y_{bi} - parámetro de radiación de fondo

El fondo puede modelarse o sustraerse

- Manual: lista de intensidades provistas por el usuario (sustracción)
- Interpolación lineal: interpolación entre puntos específicos elegidos por el usuario
- Ajuste de la función: coeficientes a ser refinados

ϕ - forma del pico

Es una convolución de efectos de la muestra e instrumentales.

En difracción de rayos X en polvo está descrita por una combinación de funciones Gaussianas y Lorentzianas (pseudo-Voigt) con grado de mezcla refinable.

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G$$

pV : función pseudo-Voigt

L : función Lorentziana

G : función Gaussiana

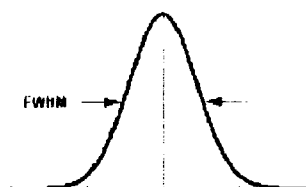
η : parámetro de mezcla

Todas las funciones de forma de pico dependen del ancho medio de los picos de Bragg o valor máximo del ancho a mitad de pico (FWHM). Este valor tiene una dependencia angular expresada por la función de Caglioti

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

H : ancho medio

U, V, W : parámetros refinables



P_K – función de orientación preferencial

La orientación preferencial aparece cuando los cristalitos en la muestra tienden a orientarse más hacia un lado que hacia otros. Produce distorsiones sistemáticas de las intensidades de reflexión. Estas pueden ser modeladas matemáticamente con la función de March-Dollase.

2.2.1.1.4- Refinamiento de Rietveld en la práctica**Estrategia de refinamiento**

Los programas computacionales de refinamiento permiten la variación simultánea de todos los parámetros estructurales: coordenadas atómicas, factores de temperatura anisotrópicos y factores de ocupación atómica, además del factor de escala.

Generalmente se requieren varios ciclos de refinamiento antes de que la estructura alcance un punto en el que no existe variación estadísticamente importante en los valores de los parámetros obtenidos en dos ciclos de refinamiento consecutivos. Los siguientes datos son importantes para tener en cuenta a la hora de decidir una estrategia de refinamiento:

i) Recolección de datos:

- alta resolución, altas intensidades
- largo tiempo por paso
- rango 2θ ancho
- volumen grande de la muestra

ii) Modelo inicial:

- tan cercano como sea posible a la respuesta esperada
- parámetros de red precisos
- ajustes del perfil representativos del instrumento
- valores razonables para los coeficientes en la función de fondo

iii) Primeros ciclos:

- factor de escala s y desplazamiento de la muestra
- fondo y parámetros de red

iv) Ciclos sucesivos:

- nuevamente el fondo y el ancho de pico
- posiciones atómicas y parámetros térmicos

2.2.1.1.5- Calidad del refinamiento-Indices residuales

La calidad está continuamente determinada por el acuerdo del modelo con los datos experimentales a través de los *factores de discrepancia*. Entre los más comunes figuran R_p y R_{wp} .

$$R_p = \frac{\sum |y_i - y_{ci}|}{\sum y_i}$$

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i (y_i)^2} \right\}^{1/2}$$

R_{wp} es más significativo desde el punto de vista matemático ya que el numerador es el residuo S que está siendo minimizado con lo cual ésta es la mejor función para reflejar el progreso del refinamiento.

Otro índice que evalúa la calidad del ajuste obtenido es el llamado *Bondad del Ajuste* (S). Este índice está dado por la expresión:

$$S = [S_y / (N - P)]^{1/2} = R_{wp} / R_e$$

donde R_e : R esperado

$$R_e = \left[(N - P) / \sum w_i y_{ci} \right]^{1/2}$$

Se estima que una estructura está adecuadamente refinada cuando los valores de R_p y R_{wp} están alrededor de 0.10. Se esperaría que el parámetro S tuviese un valor entre 1 y 2. Se debe destacar que el Método de Rietveld permite el refinamiento simultáneo de varias fases en la misma muestra. En estos casos, a partir de la comparación directa de los factores de escala obtenidos, se puede establecer la relación cuantitativa de los elementos que forman la muestra.

2.2.1.2- Preparación de las muestras para difracción de rayos X

Para DRX de muestras policristalinas lo más aconsejable es tener un polvo ya que en él se encuentran todas las orientaciones posibles de los cristales y por lo tanto sólo es preciso variar el ángulo θ . Entonces luego de una limpieza en ultrasonido de las muestras se prepararon polvos finos con una lima con recubrimiento de diamante. Para evitar la oxidación de las muestras la operación de limado fue muy cuidadosa tratando de no realizar mucha fricción ya que el Zr es un elemento pirofórico. Sin embargo aunque la calidad de los difractogramas era suficiente para realizar la identificación de fases, no cumplía los requisitos necesarios como para realizar un análisis estructural profundo. Diversas causas ocasionaron los inconvenientes, a saber:

- La cantidad de polvo obtenible para confeccionar las muestras era escasa considerando que los botones de 10 g deben prepararse de modos diversos según la técnica a la cual vaya a someterse la muestra. Estos botones se dividen en dos mitades, una de ellas se analiza tal cual sale de la fundición y a la otra se la somete al tratamiento térmico. De ambas mitades deben obtenerse polvos para los análisis mediante espectroscopia Mössbauer y difracción de rayos X y debe quedar una cantidad considerable para realizar los análisis metalográficos y de microanálisis.
- Este modo de preparación (limado) introduce deformación.

- Se necesitan largos tiempos de recolección de datos para levantar los difractogramas, por ejemplo: con un tiempo de 15 seg por punto y un paso de 0.03° el tiempo total para barrer 100° es de aproximadamente 14 hs.

Se decidió entonces hacer todos los difractogramas también en las muestras masivas. Si bien este tipo de difractogramas muestra textura (o sea direcciones preferenciales), por lo tanto no refleja la realidad en un análisis de cantidades de fase, a cambio otorga una mayor intensidad de los picos debido a la mayor cantidad de muestra. Finalmente se hizo una combinación de ambos sistemas de muestras (polvos y masivas) para sacar de cada una de ellas la información pertinente.

2.2.2- Análisis metalográfico [57]

La técnica metalográfica nos revela las diversas fases presentes en las muestras y las diferentes formas y tamaños que adoptan las fases en el material estudiado.

Se efectuaron estudios metalográficos micrográficos con aumentos de 50x (microscopía óptica) y con aumentos mayores que variaron entre 800x y 25000x (microscopía electrónica de barrido).

2.2.2.1- Microscopio óptico

La microestructura o sea la forma, el tamaño y alguna distribución especial de las fases en la muestra pueden observarse por medio de un microscopio óptico.

La observación con luz reflejada se basa en la diferencia de reflectividad de las varias regiones de la microestructura.

Se utilizó un microscopio Olympus BX60M con el cual se pueden obtener magnificaciones según formato ASTM de 5x, 10x, 20x y 50x de la imagen real. Para realizar las fotografías el equipo llevaba acoplada una cámara fotográfica tipo CCD marca Nova D3-01.

El microscopio posee además un polarizador. Esta característica permite estudiar la estructura cristalina de acuerdo a la interferencia que las ondas luminosas causan con la

misma. De esta manera se puede obtener información suplementaria de la imagen, como por ejemplo definir la estructura en relación a la simetría de los cristales, ya que una estructura cúbica no polariza la luz mientras que sí lo hace una estructura hexagonal.

2.2.2.2- Microscopio electrónico de barrido

Hay algunos elementos estructurales que son tan finos que no se pueden visualizar a través del microscopio óptico. Este problema puede resolverse mediante el uso del microscopio electrónico.

En este caso se usan haces de electrones en lugar de radiación de luz. De acuerdo a la mecánica cuántica un electrón a alta velocidad se comportará como una onda cuya longitud de onda será inversamente proporcional a su velocidad. Cuando los electrones se aceleran con grandes voltajes, se puede lograr que los electrones tengan longitudes de onda del orden de los 0.03 nm. A estas longitudes de onda, se logran altísimas resoluciones y magnificaciones. El haz de electrones es enfocado y la imagen se forma utilizando lentes magnéticas. Por otra parte, las demás partes del microscopio son las mismas que para un microscopio óptico.

La superficie de una muestra es barrida con un haz de electrones y el haz de electrones reflejado es colectado y mostrado a la misma velocidad de barrido sobre un tubo de rayos catódicos. La imagen que aparece en la pantalla, y que puede ser fotografiada representa las características de la superficie de la muestra que debe ser altamente conductora. Con esta técnica se consiguen magnificaciones hasta de 50.000x y también se logra una gran profundidad de campo. Adicionalmente el equipo puede dotarse con un accesorio, espectrómetro dispersivo de energías (EDS), que permite realizar análisis cualitativo y semicuantitativo de la composición elemental de áreas localizadas sobre la superficie.

En este caso se utilizó un microscopio marca Philips PSEM 500 que tiene una resolución de 100 Å (similar al diámetro del haz) en el modo emisor, o sea cuando la señal detectada proviene de los electrones secundarios. Cuanto menor es el ángulo entre la superficie a analizar y el haz esta señal es mayor.

También se puede obtener información interesante observando la señal que proviene de los electrones retrodifundidos, los átomos más pesados reflejan más electrones que los más livianos. Las imágenes producidas por electrones retrodifundidos no muestran

relieve pero muestran claramente zonas donde hay átomos pesados, aunque estén tapados por otros más livianos, ya que el haz electrónico penetra en la materia. Otra fuente de información proviene de la posibilidad de hacer mapas de rayos X de los cuales se puede deducir la distribución de cada elemento en la muestra.

2.2.2.3- Preparación de las muestras para análisis metalográfico

Para la observación metalográfica es necesario preparar la superficie para revelar los detalles importantes de la microestructura. La superficie del material debe ser devastada y pulida hasta que dé una apariencia de espejo. Esto se hace usando papeles de carburo de silicio al agua y paños con abrasivos finos.

Se prepararon entonces todas las muestras para ser observadas mediante microscopías óptica y electrónica de barrido de la manera siguiente:

Las muestras incluidas en acrílico, lo que favoreció su manipulación, fueron pulidas mecánicamente en pulidoras de disco. Se utilizaron papeles de carburo de silicio al agua desde granulometría gruesa hasta fina (220, 320, 400, 600, 1200 y 2500). Este proceso eliminó las irregularidades debidas a la herramienta de corte de los botones, en nuestro caso la cortadora de disco de diamante.

Los pulidos fueron terminados sobre paños embebidos en pasta de diamante en solución de etilenglicol, moviendo las muestras en sentido contrario al de giro del disco para evitar las marcas tipo "cola de cometa". Se utilizaron pastas de diamante gruesa (6 μm) y fina (1 μm). De esta manera se logró un mejor acabado.

El paso posterior consistió en revelar la microestructura utilizando reactivos químicos que atacan diferencialmente la muestra de acuerdo con su orientación. Los bordes de los granos también se revelan con el tratamiento ya que los granos son atacados diferentemente de acuerdo a su orientación y muestran entonces líneas oscuras. Se probaron distintos pulidos químicos debido a las distintas composiciones de las muestras. Los reactivos utilizados en todos los casos fueron de pureza pro-análisis. Los porcentajes en volumen empleados en el ataque químico de las muestras de fundición y tratadas térmicamente a 900° C se muestran en la Tabla 2.2.

	Zr ₄₅ Nb ₁₀ Fe ₄₅	Zr ₄₀ Nb ₂₀ Fe ₄₀	Zr ₄₀ Nb ₃₀ Fe ₃₀	Zr ₄₀ Nb ₄₀ Fe ₂₀	Zr ₄₀ Nb ₅₀ Fe ₁₀	Zr ₆₁ Nb ₃₀ Fe ₉	Zr ₃₀ Nb ₅ Fe ₆₅
HF	1	1	1	10	10	20	16*
HNO ₃	5	5	5	10	10	20	16*
H ₂ O	94	94	94	80	80	-	-
glicerina	-	-	-	-	-	60	68

Tabla 2.2: % en volumen de reactivos utilizados en el ataque químico de las muestras de fundición y tratadas térmicamente a 900° C. * HF al 40% y HNO₃ al 70%

Durante toda la secuencia de preparación se realizaron observaciones microscópicas para analizar la evolución superficial y microestructural de las probetas en estudio.

La única diferencia en la preparación entre microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido es que para esta última además es necesario metalizar las muestras con una película de Au para mejorar el contacto eléctrico, ya que se encuentran incluidas en acrílico, y al disponerlas sobre el soporte debe hacerse un camino de pintura de grafito entre la muestra y el soporte para aumentar la conductividad.

2.2.3- Microanálisis con microsonda electrónica [58]

En el análisis por microsonda electrónica se bombardea la muestra con electrones para generar rayos X. A partir de la longitud de onda y de la intensidad de la línea en el espectro de rayos X, los elementos presentes pueden ser identificados y cuantificados. La utilización de un haz de electrones finamente enfocado (aproximadamente 1 μm^3) permite el análisis de pequeños volúmenes vecinos a la superficie de la muestra, por lo tanto puede realizar análisis elemental de alta sensibilidad en áreas microscópicas de muestras grandes. Con esto se logran análisis químicos micropuntuales de todas las fases presentes en las muestras a estudiar.

Mediante los espectros de emisión se identifican los elementos presentes. Las intensidades relativas de las líneas espectrales dan la proporción en que cada elemento se encuentra presente en la muestra.

Si en cambio se tienen en cuenta los electrones retrodispersados el área analizada va desde 4 μm^2 a 3 mm^2 y se obtiene información sobre la topografía de la superficie de la muestra.

Las medidas son llevadas a cabo mediante dos sistemas diferentes de funcionamiento

1. Sonda fija sobre un punto elegido de la probeta.

_ *Análisis cualitativo*: El espectrómetro de rayos X explora toda la gama de longitudes de onda dentro de la cual están presentes las líneas relevantes. Las líneas son identificadas por una tabla de longitudes de onda de referencia.

_ *Análisis cuantitativo* : El espectrómetro de rayos X se fija sobre la longitud de onda de un elemento de referencia, se toma el número de impulsos por segundo que emite la señal de rayos X y se compara ésta con una señal conocida de un estándar de referencia previamente medido y de composición conocida. Las intensidades medidas requieren correcciones instrumentales que dependen de las características de medida del sistema, así como una corrección del fondo espectral. La composición en el punto analizado se calcula a partir de las intensidades corregidas.

2. Sonda móvil de barrido de la probeta

_ *Análisis cualitativo*. Se fija el espectrómetro de rayos X sobre una longitud de onda característica de un elemento determinándose la distribución de este elemento en la muestra.

_ *Análisis cuantitativo*. Para determinar la fracción de masa de un elemento es necesario aplicar una radiación característica de ese elemento. Este tipo de radiaciones varía desde K_{α} para $Z < 35$ hasta L_{α} para $Z > 35$ (Z : número atómico). El proceso de cálculo de intensidad se realiza en las mismas condiciones que en el caso de sonda fija. También se puede obtener un análisis semicuantitativo con mapas en dos dimensiones.

El equipo empleado fue una microsonda electrónica modelo CAMECA S.X.50 bajo las siguientes condiciones de experimentación:

intensidad de radiación: 20mA

potencial acelerador: 20 KeV.

2.2.3.1- Preparación de las muestras para microsonda electrónica

Para microsonda electrónica la superficie debe ser plana ya que la presencia de rugosidades puede generar valores irreales de composición al quedar algunas zonas más alejadas del foco. Por lo tanto las muestras se pulen mecánicamente del modo antes descripto (2.2.2.3) y se trata de evitar un ataque químico profundo. Para mejorar el contacto eléctrico, ya que las muestras estaban incluidas, se cubrió la zona a medir con papel de aluminio y se les realizó un depósito de Au. Al retirar el papel de aluminio toda la muestra quedó metalizada salvo la zona que se presentaba al haz. Esto permitió imágenes con buena resolución sin encontrar presencia de Au en las medidas cuantitativas.

2.2.4-Espectroscopia Mössbauer [59-64]

La Espectroscopia Mössbauer es una técnica que da información sobre algunas de las propiedades químicas, estructurales y magnéticas de un material. Debido a su versatilidad aporta información en varias áreas de la Ciencia tales como Física, Química, Biología y Metalurgia.

Esta técnica se basa en el **Efecto Mössbauer** que consiste en la emisión y absorción de rayos γ sin retroceso y es conocido desde 1957 cuando Rudolph Mössbauer lo observó por primera vez. Por su trabajo recibió el Premio Nobel de Física en 1961.

Los conceptos básicos del tema se pueden ver en el Apéndice.

2.2.4.1- Interacciones observables

Las interacciones hiperfinas son las interacciones eléctricas y magnéticas entre el núcleo activo Mössbauer y su entorno. Estas interacciones están determinadas principalmente por la densidad de electrones y el campo eléctrico inhomogéneo así como por la densidad de flujo magnético efectiva en el núcleo.

Dependiendo de la naturaleza de la interacción se pueden presentar fundamentalmente 3 tipos de cambios en los niveles de energía nuclear que dan lugar a los tres tipos principales de interacciones hiperfinas.

Interacción hiperfina	Origen
Corrimiento isomérico (CI)	interacción monopolar eléctrica
Desdoblamiento cuadrupolar (DC)	interacción cuadrupolar eléctrica
Desdoblamiento magnético-efecto Zeeman	interacción dipolar magnética

2.2.4.1.1- Corrimiento Isomérico

Los niveles de energía de un núcleo dependen principalmente de la interacción fuerte que liga a los nucleones. La interacción de la densidad de carga electrónica con el núcleo también afectará los niveles de los estados (interacción Coulombiana).

El **corrimiento isomérico** involucra un cambio en los niveles de energía debido a las distintas densidades de carga electrónica (electrones s) en el núcleo para los materiales del emisor y del absorbente.

Consideremos un átomo ideal que consiste en un núcleo puntual en un campo Coulombiano. Resolviendo la ecuación de Schrödinger se obtienen los niveles de energía y las funciones de onda atómicas. El problema surge cuando consideramos al núcleo como un objeto extendido de radio R y densidad de carga uniforme. Recurriendo a la teoría de perturbaciones de 1° orden, el Hamiltoniano "perturbador", H' , actuará sobre las funciones de onda electrónicas sin perturbar, Ψ_n , de la siguiente manera:

$$\delta E_n = \langle \Psi_n | H' | \Psi_n \rangle = \int \Psi_n^*(r) H'(r) \Psi_n(r) d^3r$$

Se obtiene así el corrimiento de 1° orden para el nivel de energía. De modo general, calculemos la energía de interacción entre un potencial Coulombiano debido a la interacción del núcleo extendido con la nube electrónica, suponiendo que sólo los electrones s pueden penetrar en el volumen nuclear (aproximación no relativista). El Hamiltoniano perturbador es la diferencia entre el potencial Coulombiano tipo puntual, V_0 , y el potencial debido al núcleo modelado como una pequeña esfera uniformemente cargada, V .

$$H' = e(V - V_0), \text{ donde}$$

$$V_0(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze}{r} \text{ (en unidades MKS) y}$$

$$V_0(r < R) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 R} \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right)$$

La función de onda de los electrones Ψ_n se puede tomar constante ya que el Hamiltoniano no contiene derivadas por lo tanto no la afecta cuando opera sobre ella. Entonces sacándola fuera de la integral y remplazándola por $|\Psi_e(0)|^2$ (el subíndice n se cambia por e para reflejar que la función de onda electrónica se supone independiente del estado del núcleo), la densidad de probabilidad de los electrones en el origen será,

$$\delta E_n = \frac{1}{10\epsilon_0} Ze^2 R_n^2 |\Psi_e(0)|^2$$

A R se le agregó el subíndice n para indicar que es el radio del enésimo estado del núcleo.

Entonces, para un dado estado el corrimiento depende del cuadrado del tamaño del núcleo y de la densidad de carga electrónica en la posición del núcleo. Como R_n no es el mismo para todos los estados, la separación de los niveles de energía para una dada especie nuclear dependerá de la diferencia en las densidades electrónicas entre diferentes materiales. Para un mismo material, la diferencia de energía ΔE , entre un estado fundamental (0) y un estado isomérico excitado (1) sería,

$$\Delta E = \frac{1}{10\epsilon_0} Ze^2 |\Psi_e(0)|^2 (R_1^2 - R_0^2)$$

Si el emisor o fuente (F) y el absorbente (A) de un mismo rayo gamma en la medición Mössbauer tienen diferentes densidades de carga electrónica en la posición del núcleo, hay un pequeño corrimiento en la diferencia de los niveles de energía,

$$CI = \Delta E_A - \Delta E_F = \frac{1}{10\epsilon_0} Ze^2 (R_1^2 - R_0^2) \left[|\Psi_e^A(0)|^2 - |\Psi_e^F(0)|^2 \right]$$

Así se define entonces el corrimiento isomérico (CI) que hace que el centroide del espectro Mössbauer se desplace de la velocidad relativa cero entre emisor y absorbente. El corrimiento isomérico será positivo o negativo dependiendo de la relación entre los radios de los estados excitado y fundamental (Figura 2.1).

Notar que está compuesto por dos factores, uno que involucra solamente parámetros nucleares y otro que es un parámetro atómico o químico.

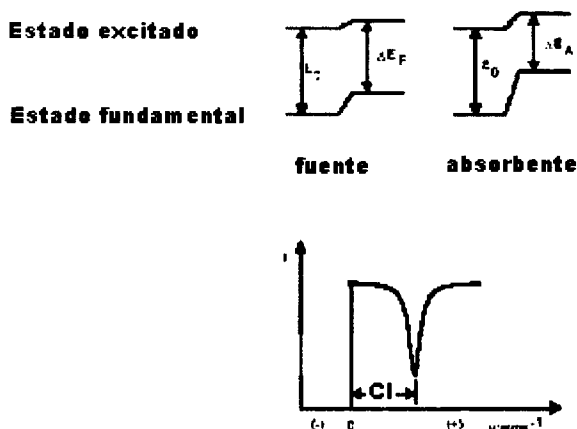


Figura 2.1: Corrimiento isomérico

Como el corrimiento no puede medirse directamente debe referirse respecto de un absorbente conocido. Por ejemplo, en los espectros Mössbauer con Fe^{57} , por lo general se los refiere al Fe- α a temperatura ambiente.

El corrimiento isomérico es útil para determinar estados de valencia, estados ligados, apantallamiento electrónico y atracción electrónica de grupos electronegativos. Por ejemplo, para el Fe^0 la configuración electrónica es $(3d^7 4s^1)$ y para el Fe^{2+} y Fe^{3+} son $(3d^6)$ y $(3d^5)$ respectivamente. Los iones ferrosos tienen menos electrones s en el núcleo debido al mayor apantallamiento de los electrones d. Entonces los iones ferrosos tienen corrimientos isoméricos más positivos que los iones férricos y a su vez ambos son mayores que el del hierro metálico.

$$CI(Fe^0) \approx 0 < CI(Fe^{3+}) \approx 0.4 < CI(Fe^{2+}) \approx 1 \text{ (mm/s)}$$

2.2.4.1.2- Desdoblamiento magnético hiperfino (Efecto Zeeman nuclear)

Cuando un sistema con momento dipolar magnético $\vec{\mu}$ se ubica en un campo magnético $\vec{B}$, se produce un torque que trata de alinear el momento con el campo. El Hamiltoniano asociado con el grado de alineamiento va como

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

El momento magnético de un sistema atómico (electrónico) o nuclear se mide en unidades de "magnetones", donde un magnetón es el momento magnético de una unidad de carga cuando tiene una unidad de momento angular. El valor del magnetón es,

$$\mu = \frac{e\hbar}{2m},$$

donde m es la masa del electrón y μ es el magnetón de Bohr (μ_B) para sistemas atómicos y m es la masa del protón y μ es el magnetón nuclear (μ_N) para sistemas nucleares. Tiene unidades de Joules (o MeV) por Tesla en el sistema MKS.

En un sistema real, los momentos magnéticos pueden diferir de la unidad de Bohr o del magnetón nuclear. La información estructural aparece en cambio en un factor g , sin unidades, que se calcula para cada situación en particular. En física nuclear el momento angular se designa tradicionalmente con la letra I (para distinguirlo del momento angular de la función de onda atómica J). La proyección del momento angular a lo largo de alguna dirección externa, como por ejemplo la dirección de $\vec{B}$, tiene $(2I+1)$ valores posibles con un número cuántico magnético m_I que especifica el estado del sistema. Luego, cuando el sistema trata de alinearse con el campo magnético, sólo puede alcanzar este conjunto específico de estados con un conjunto discreto de energías

asociadas. Por lo tanto, la energía de interacción para un sistema nuclear cuantificado tiene la forma:

$$E_M = -g\mu_N B m_I,$$

Esta energía es una perturbación en la energía del sistema en presencia del campo magnético. Dado el estado m_I , se puede calcular el corrimiento E_M correspondiente. Las transiciones ocurrirán entre estos subniveles. El campo magnético puede provenir de los propios electrones del átomo o de la interacción con otros átomos del sólido y se lo denomina campo interno. La estructura del espectro dependerá fuertemente de la naturaleza magnética del material (dia-, para-, ferro- o antiferro-magnético).

Por ejemplo, para un campo magnético presente en el núcleo Fe^{57} , el estado fundamental $I = 1/2$ se desdobra en 2 niveles, mientras que el estado excitado $I = 3/2$ se desdobra en 4 niveles. Según la regla de selección m_I debería cambiar en 0 o ± 1 en el proceso de absorción, con lo cual habría un total de 6 "líneas" o **sexteto** correspondiente a las 6 transiciones posibles. El espaciamiento entre líneas es proporcional a H. Las posiciones de las líneas están relacionadas con el desdoblamiento de los niveles de energía pero las intensidades de las líneas se relacionan con el ángulo entre el γ Mössbauer y el momento de espín nuclear, denominado θ . Las intensidades de las líneas externas, medias e internas están relacionadas de la siguiente manera:

$$3 : (4 \sin^2 \theta) : (1 + \cos^2 \theta) : 1$$

lo cual significa que las líneas externas e internas están siempre en la misma proporción pero las medias pueden variar en intensidad relativa entre 0 y 4 dependiendo del ángulo que los momentos de espín nucleares forman con el rayo γ . En muestras policristalinas sin campo externo aplicado (no hay dependencia angular) este valor es de 2, como en la Figura 2.2, pero en monocristales o bajo campos aplicados las intensidades relativas de las líneas pueden dar información sobre la orientación del momento y el ordenamiento magnético.

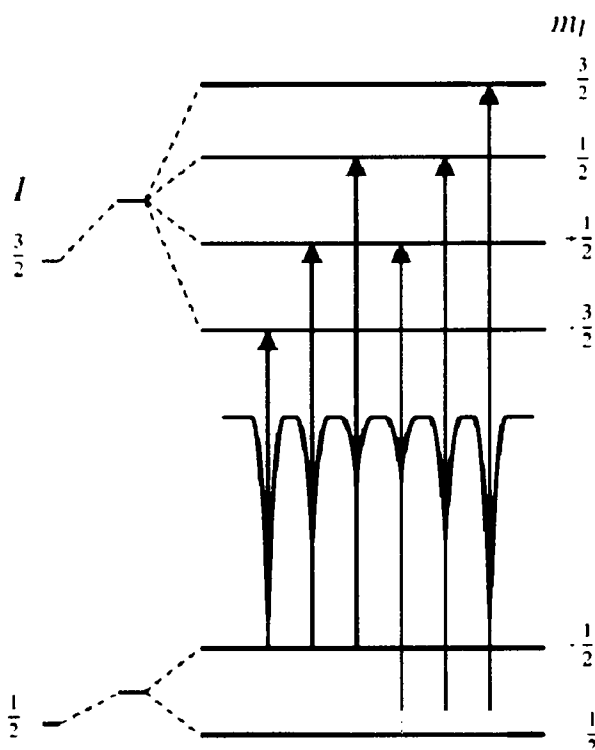


Figura 2.2: Desdoblamiento magnético de los niveles de energía nucleares

2.2.4.1.3- Desdoblamiento cuadrupolar eléctrico

La carga de un núcleo no es necesariamente esféricamente simétrica. Podría haber un momento dipolar magnético, por ejemplo. También podría haber un momento cuadrupolar eléctrico neto, Q , de manera que la distribución de carga eléctrica fuese prolada ($Q > 0$) u oblada ($Q < 0$). En tal caso la posición principal de la carga permanecería en el origen pero estaría deformada. En sistemas atómicos o nucleares tales deformaciones permanentes son causadas por fuerzas tensoriales. El momento cuadrupolar tiene dirección a lo largo del vector momento angular y trata de alinearse en la dirección del gradiente de un campo eléctrico externo. En un dado material puede haber un gradiente de campo eléctrico (GCE) debido a los electrones atómicos, a la estructura del material o a ambos. Como en el caso del desdoblamiento magnético hiperfino hay una energía de perturbación asociada con esta interacción que corre los niveles de energía de algunos estados nucleares. Su magnitud es el momento cuadrupolar del núcleo "veces" el gradiente de campo eléctrico. Pero el campo eléctrico es un vector, con lo cual su gradiente es una matriz de 3x3 componentes. Por otro lado

el momento cuadrupolar del núcleo es en general un tensor de 9 componentes.

Afortunadamente, varios sistemas tienen simetrías espaciales tales que varias componentes se desvanecen.

El momento cuadrupolar, Q , para una distribución de carga eléctrica nuclear $\rho(r)$ está dado por,

$$eQ = \int \rho(r) r^2 (3 \cos^2 \theta - 1) d^3r,$$

donde el ángulo polar θ se toma con respecto a la dirección del espín nuclear. Se ve de la ecuación que Q tiene unidades de área, de hecho los valores tabulados para Q están en *barns* ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$).

La interacción entre el momento nuclear y el GCE (∇E) está expresada por el Hamiltoniano

$$H_Q = -\frac{1}{6} eQ \nabla E$$

donde ∇E puede escribirse como

$$\nabla E_{i,j} = -\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} = -V_{i,j},$$

$$\{x_i, x_j\} = \{x, y, z\}$$

y V es el potencial electrostático.

Hay dos contribuciones al GCE en primera aproximación:

- i) contribuciones de la red debido a cargas en iones distantes
- ii) contribuciones de valencia debido a capas electrónicas que no están llenas

Si se elige un sistema de coordenadas apropiado el GCE puede representarse mediante tres ejes principales: V_{xx} , V_{yy} y V_{zz} . Se puede definir un parámetro de asimetría utilizando estos ejes,

$$\eta = \left(\frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \right)$$

donde $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ de manera tal que $0 \leq \eta \leq 1$. El GCE puede especificarse entonces mediante dos parámetros, V_{zz} y η .

Luego, el Hamiltoniano para la interacción cuadrupolar puede ser reescrito,

$$H_Q = \frac{e^2 Q V_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right]$$

donde I_+ e I_- son operadores que son combinaciones lineales de los operadores de espín I_x e I_y .

Los núcleos que tienen estados con número cuántico de momento angular $I > \frac{1}{2}$ presentan una distribución de cargas no esférica; esto produce un momento cuadrupolar nuclear. Los núcleos con espín cero o $\frac{1}{2}$ son esféricamente simétricos y por lo tanto tienen momento cuadrupolar cero.

El estado fundamental del Fe^{57} tiene momento angular $I = \frac{1}{2}$, por lo tanto el corrimiento de energía cuadrupolar no existe. El estado excitado en cambio, $I = \frac{3}{2}$, tendrá 4 estados con números cuánticos $m_I : -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}$. Los estados $m_I = \pm \frac{3}{2}$ son más altos en energía para valores de V_{zz} positivos. Los autovalores de energía para $I = \frac{3}{2}$ tienen soluciones exactas

$$E_Q = (e^2 Q V_{zz}) \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}}$$

mientras que las energías para estados de espín más altos requieren métodos analíticos para ser calculadas.

Una vez más, como en el caso del CI, esta ecuación contiene dos términos, uno relacionado con propiedades nucleares y otro relacionado con propiedades atómicas o químicas. Por otra parte se observa que contiene sólo potencias al cuadrado del número

cuántico magnético m_I , lo cual significa que los estados cuyos m_I difieran solamente en el signo permanecerán degenerados.

De la última ecuación se ve que los 4 estados se desdoblarán en sólo 2 energías diferentes, lo que se traduce en un espectro de dos líneas o **doblete** como se ilustra en la Figura 2.3. La separación entre las líneas, Δ , es conocida como desdoblamiento cuadrupolar y está dada por

$$\Delta = \frac{e^2 Q V_{zz}}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Para muestras policristalinas, siempre que no exista una orientación preferencial, las líneas de un espectro puramente cuadrupolar tienen la misma intensidad. Efectos de textura pueden conducir a dobletes asimétricos.

Como el momento cuadrupolar nuclear es fijo la magnitud y el signo de Δ dan información sobre el signo del GCE y la magnitud de η .

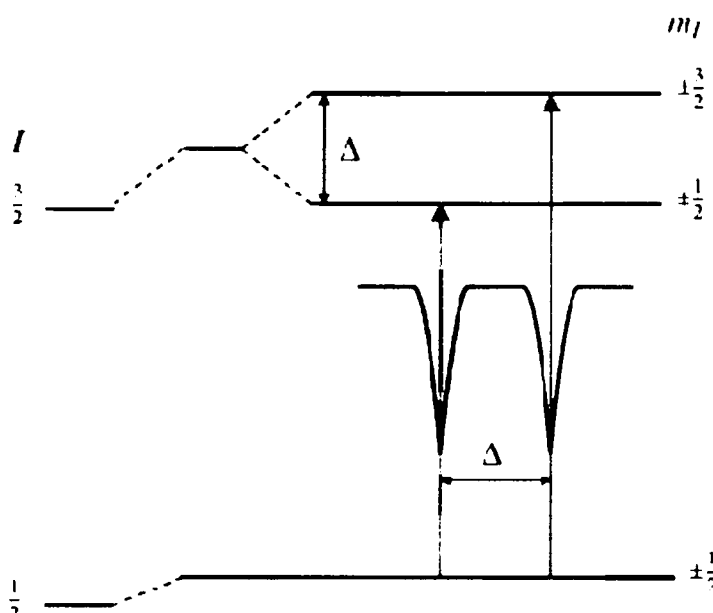


Figura 2.3: Desdoblamiento cuadrupolar para una transición 3/2-1/2 en Fe^{57}

2.2.4.1.4- Combinación de interacciones hiperfinas

Cuando se trata con desdoblamientos cuadrupolares o magnéticos por separado con corrimientos isoméricos el espectro presenta corrimientos uniformes de las líneas de

resonancia sin cambio en las separaciones relativas. En cambio, las interacciones cuadrupolar y magnética cuando están presentes simultáneamente tornan la interpretación del espectro mucho más complicada.

La situación puede simplificarse bastante si se hacen dos suposiciones:

1. el gradiente de campo eléctrico es axialmente simétrico con su eje principal, V_{zz} , a un ángulo θ respecto del eje magnético.
2. la magnitud de la interacción cuadrupolar es mucho menor que la interacción magnética, o sea, $e^2 Q V_{zz} \ll \mu B$.

El Hamiltoniano se puede resolver entonces tratando a la interacción cuadrupolar como una perturbación de manera que los niveles de energía resultantes están dados por

$$E = -g\mu_N B m_I + (-1)^{|m_I|+\frac{1}{2}} \frac{e^2 Q V_{zz}}{4} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right),$$

dando un espectro como el de la Figura 2.4.

Para la mayoría de los espectros con Fe^{57} el resultado es un corrimiento en la posición relativa de las líneas 1 y 6 respecto de las líneas 2, 3, 4 y 5. Para un desdoblamiento cuadrupolar positivo las líneas 1 y 6 están corridas positivamente respecto de las líneas 2, 3, 4 y 5 y viceversa. Las separaciones entre líneas son iguales cuando no hay efecto cuadrupolar o cuando $\cos \theta = 1/\sqrt{3}$.

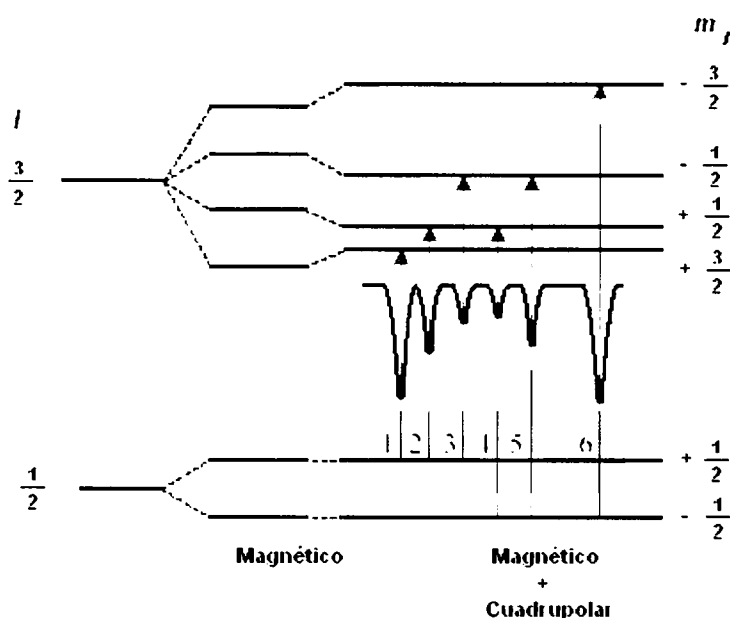


Figura 2.4: combinación de interacciones magnética y cuadrupolar eléctrica

2.2.4.2- Equipo experimental

Los datos se colectan usando un espectrómetro Mössbauer de aceleración constante ya que se requiere que a iguales intervalos de tiempo correspondan iguales incrementos de velocidad, o sea una escala de energía lineal. Las mediciones se hacen en geometría de transmisión cuando se quieren detectar los γ provenientes de la fuente. Esta es la geometría utilizada en nuestro caso ya que es la más adecuada para estudiar fenómenos en volumen; la geometría de retrodispersión en cambio es más adecuada cuando interesan los fenómenos en superficie. Los datos obtenidos de las mediciones se almacenan en una computadora.

La fuente de rayos γ está controlada por un transductor de velocidad que oscila con aceleración constante. Un generador de onda envía una onda de velocidad de forma triangular al amplificador a través de un conversor análogo-digital. Esta señal es enviada al vibrador (transductor) donde es convertida a una oscilación mecánica de la fuente. Las velocidades son barridas a lo largo de un rango especificado que crece y luego decrece linealmente con el tiempo.

Los γ que pasan através de la muestra se detectan con un contador proporcional. Las señales provenientes del contador pasan por un preamplificador y de un amplificador lineal antes de llegar al analizador de canal único (ACU), que es el encargado de generar un pulso si la señal cae en el rango seleccionado. La salida del ACU va al analizador multicanal (MCA) y de ahí va a la computadora que clasifica el evento. Los datos se acumulan en 512 canales, cada uno de los cuales corresponde a una fuente de velocidad

específica. Se pasa por todos los canales para cada ciclo de velocidad. Esto produce un espectro con dos posiciones de velocidad cero correspondientes a aceleraciones positiva y negativa de la fuente. Durante el análisis las dos mitades del espectro se doblan. Esto incrementa el número de cuentas y por consiguiente mejora la estadística y además achata el perfil del fondo producido por la diferencia en intensidad de la radiación de la fuente cuando la fuente se mueve en relación al absorbente y al detector.

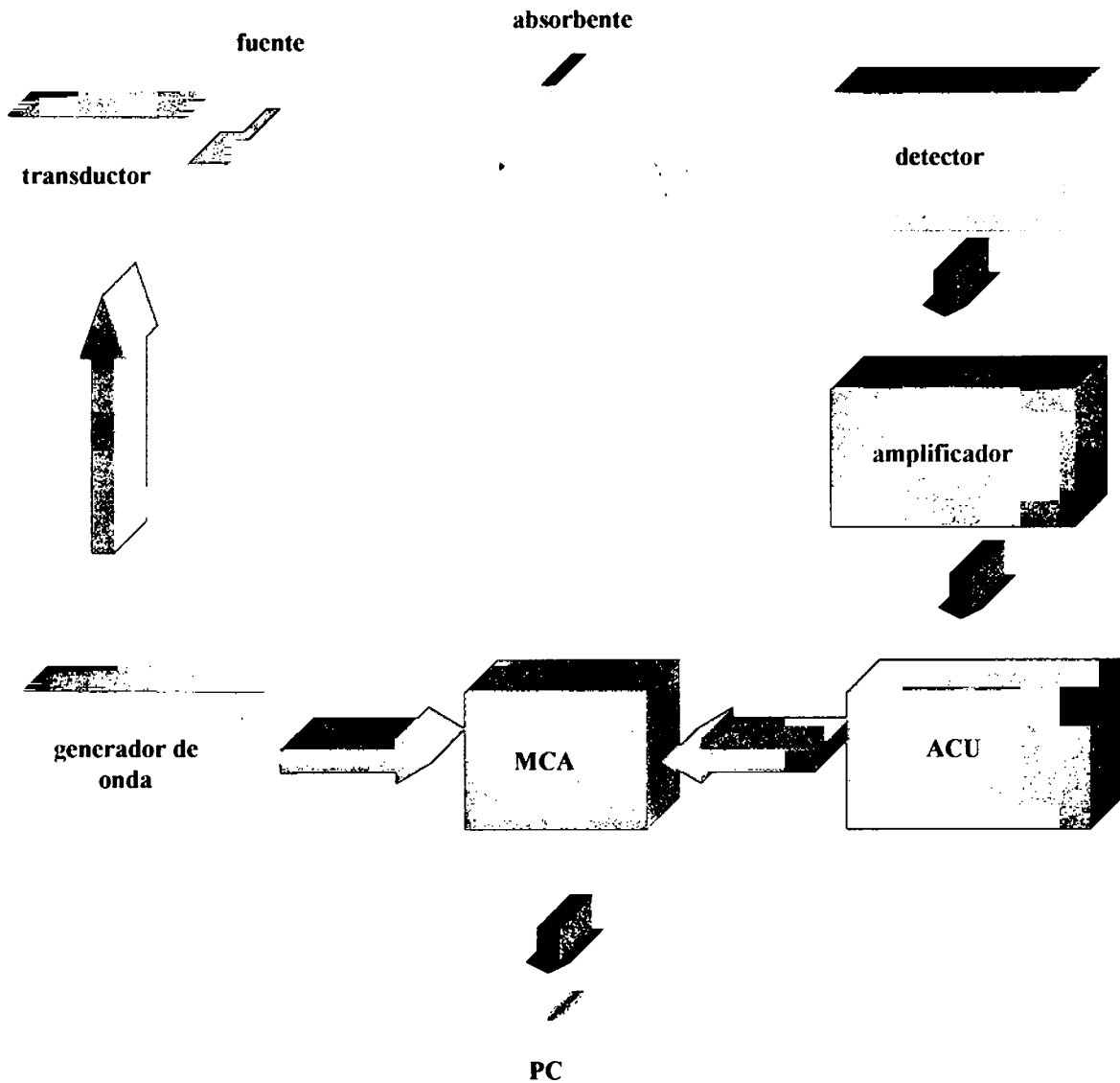


Figura 2.4: esquema de un dispositivo experimental para Espectroscopia Mössbauer en geometría de transmisión

Habíamos ya señalado que la Espectroscopia Mössbauer estudia elementos que contienen un isótopo activo Mössbauer y que esa es la razón por la cual se utiliza una fuente radiactiva que pueda medir un determinado tipo de núcleo activo Mössbauer.

En nuestro caso la fuente utilizada es de Co^{57} en matriz de Rh. El Co^{57} decae con una vida media de 270 días al estado excitado de 136 keV del Fe^{57} mediante captura electrónica. Luego los γ van rápidamente al estado de 14.4 keV o directamente al estado

fundamental. Si lo hace al de 14.4 keV éste a su vez decae al fundamental. La emisión de γ de 14.4 keV tiene una fracción sin retroceso significativa, por lo cual es la que se utiliza en los experimentos Mössbauer.

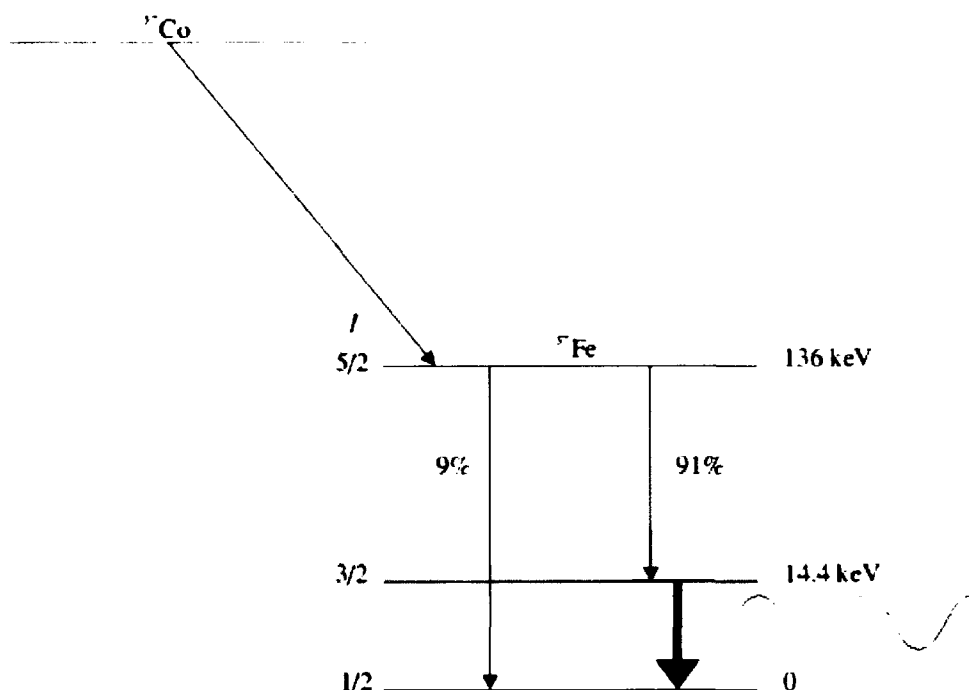


Figura 2.5: Esquema del decaimiento del Co^{57}

Para poder realizar mediciones a bajas temperaturas se puede utilizar un sistema criogénico. El mismo consiste en un sistema de refrigeración de ciclo cerrado de He que acopla con un dedo frío en el extremo del cual está colocado el portamuestra. Junto al extremo del dedo frío hay una termocupla y una resistencia calefactora conectadas a un regulador de temperatura. El dedo frío y la muestra están en vacío.

2.2.4.3- Preparación de las muestras para Espectroscopia Mössbauer

Según la aproximación de absorbente delgado descripta por Long [65] puede determinarse la cantidad de polvo necesaria para conformar cada una de las muestras.

Los datos a tener en cuenta para el cálculo son las masas atómicas y los coeficientes de absorción electrónica (μ_a) para los elementos involucrados (Tabla 2.3).

Los portamuestras utilizados se confeccionaron en acrílico de forma circular con un diámetro de 14 mm y una altura de 0.7 mm. Dentro de los mismos se compactaron las muestras pulverizadas. La cantidad de polvo necesaria para confeccionar los absorbentes en cada caso se muestra en la Tabla 2.4.

Elemento	Masa atómica	μ_a
Zr	91.220	28
Nb	92.906	29.5
Fe	55.847	64

Tabla 2.3: datos para el cálculo de cantidad de polvo necesaria para confeccionar los absorbentes Mössbauer

Muestra	Cantidad de polvo necesaria (mg)
Zr ₃₀ Nb ₅ Fe ₆₅	50
Zr ₄₅ Nb ₁₀ Fe ₄₅	55
Zr ₄₀ Nb ₂₀ Fe ₄₀	60
Zr ₄₀ Nb ₃₀ Fe ₃₀	65
Zr ₄₀ Nb ₄₀ Fe ₂₀	70
Zr ₄₀ Nb ₅₀ Fe ₁₀	75
Zr ₆₁ Nb ₃₀ Fe ₉	75

Tabla 2.4: cantidad de polvo necesaria para confeccionar los absorbentes Mössbauer

2.2.4.4- Calibración en energía

Los espectros Mössbauer fueron medidos por transmisión utilizando una fuente de ⁵⁷Co/Rh y el barrido de velocidades se hizo a aceleración constante con velocidades

máximas de 5 mm/s y 11 mm/s. La medición a baja temperatura se realizó en el sistema criogénico de ciclo cerrado. El espectrómetro utilizado es el descrito en 2.2.4.2.

Los picos en un espectro aparecen duplicados porque en un ciclo del barrido en velocidad las energías de resonancia aparecen una vez en el barrido de ida y otra en el

de vuelta. De esta forma un espectro aparece como imagen especular del otro. Por lo tanto previamente al ajuste hay que utilizar alguna rutina que doble el espectro.

Una vez hecho este procedimiento, en nuestro caso, se tendrá un espectro en cuyas abscisas habrá 256 canales. Es necesario entonces encontrar la correspondencia entre canales y velocidades en mm/s. Para ello se recurre a sustancias cuyos parámetros sean conocidos para utilizarlas como referencia. Según la escala de velocidades necesaria para el espectro a medirse se elegirá la sustancia de calibración.

Para el caso $v_{\max} = 11$ mm/s se utilizó una lámina de Fe metálico cuyo campo magnético es conocido y está dado por la diferencia entre los picos 1 y 6 (2.2.4.1.3). El valor que debe deducirse de la separación es de 33 Tesla, lo cual equivale a un desdoblamiento de 10.6 mm/s.

Para el caso $v_{\max} = 5$ mm/s fue más apropiado utilizar nitroprusiato de sodio ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como sustancia de calibración. Esta sustancia presenta un espectro paramagnético constituido por un doblete con desdoblamiento cuadrupolar de 1.7 mm/s y corrimiento isomérico de -0.258 mm/s, medidos respecto del Fe.

Los corrimientos isoméricos se indican respecto del Fe metálico.

2.2.4.5- Ajuste de los espectros

Todos los ajustes fueron realizados utilizando el programa Normos basado en el método de Brand [66] en sus dos versiones:

- Para **sitios**: en el caso de tener sólo sitios cristalinos
- Para **distribuciones**: cuando no se tiene valores fijos de los parámetros hiperfinos porque se trata de la envolvente de una distribución alrededor de un valor dado. Esto sucede cuando el núcleo (Fe) tiene entornos levemente distintos.

Esta versión del programa también puede incluir subespectros cristalinos.

En la rutina para sitios se especifica cuántos subespectros se desean ajustar y se dan los valores iniciales de los parámetros hiperfinos fijando algunos de ellos y permitiendo que el programa ajuste los restantes (ajusta como máximo 10 parámetros).

En cambio en la rutina de la versión para distribuciones se especifica cuántos subespectros se desea ajustar, se establece el rango de variación de los valores del

parámetro hiperfino a ajustar con tal distribución y se define el salto de tal variación. Se dan también valores iniciales para el ancho de pico y para el resto de los parámetros. Algunos de estos parámetros pueden fijarse y el programa ajusta los restantes.

Los valores de parámetro hiperfino que resultan de la iteración son los máximos de la distribución.

Aunque la bondad de los ajustes es evaluada a través del indicador χ^2 , cuyo valor ideal será aquél que se acerque más a 1, para llevar a cabo una buena asignación de parámetros Mössbauer es necesario poder encontrar los mejores ajustes para cada espectro en forma repetible y consistente con otras muestras del mismo sistema.

El proceso de ajuste es una ardua tarea. Es necesario tener un mínimo conocimiento previo de la muestra cuyo espectro se desea ajustar y comprender la física que hay detrás para que el ojo no nos engañe. Un espectro puede estar ajustado de manera tal que ajuste bien desde el punto de vista matemático pero sin embargo no tener ningún sentido físico. La persona que ajusta debe poder justificar la elección de los valores asignados, por lo tanto su criterio es decisivo.

CAPITULO 3: Resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos mediante las diversas técnicas de caracterización para cada una de las muestras estudiadas.

3.1- Difracción de rayos X

El fenómeno de fluorescencia se da entre un ánodo con número atómico Z y un elemento con número atómico $Z-3$. Como en las mediciones se utilizó un ánodo de Cu ($Z=29$) y uno de los elementos que componen las muestras estudiadas es Fe ($Z=26$), hubo que evitar estos efectos desfavorables que se pueden producir en el perfil de difracción. Para ello se utilizó un monocromador cuya función consiste en reflejar hacia el detector sólo la longitud de onda de la radiación $K_{\alpha 1}$ del Cu usada para la experiencia. El uso del monocromador también disminuye la radiación de fondo debido a la dispersión en la muestra del espectro continuo de la radiación primaria.

Tomando el grupo espacial y los valores de los parámetros de la celda unidad (parámetros de red y ángulos) de la literatura [36-38] para cada una de las fases, se analizaron los difractogramas con el programa PowderCell [67]. Los datos obtenidos de este primer refinamiento fueron utilizados como primera aproximación para iterar con el programa más sofisticado "Rietveld Structure Refinement" [68] .

A título de ejemplo se presenta un difractograma con su ajuste realizado mediante el método de Rietveld en el caso de la muestra $Zr_{45}Nb_{10}Fe_{45}$ (Figura 3.1).

De la combinación de información obtenida en muestras en polvo y masivas (2.3.2) se pueden resumir los resultados en la Tabla 3.1.

De las muestras en polvo, se pudo obtener la cantidad de cada una de las fases en las muestras presentes en forma cualitativa, ya que los picos eran demasiado anchos. Sin embargo esos resultados dieron una idea sobre cuál de las fases era mayoritaria y cuál minoritaria en cada caso, corroborándose los datos obtenidos mediante el cálculo utilizando la regla de la palanca (Ver 3.4.1).

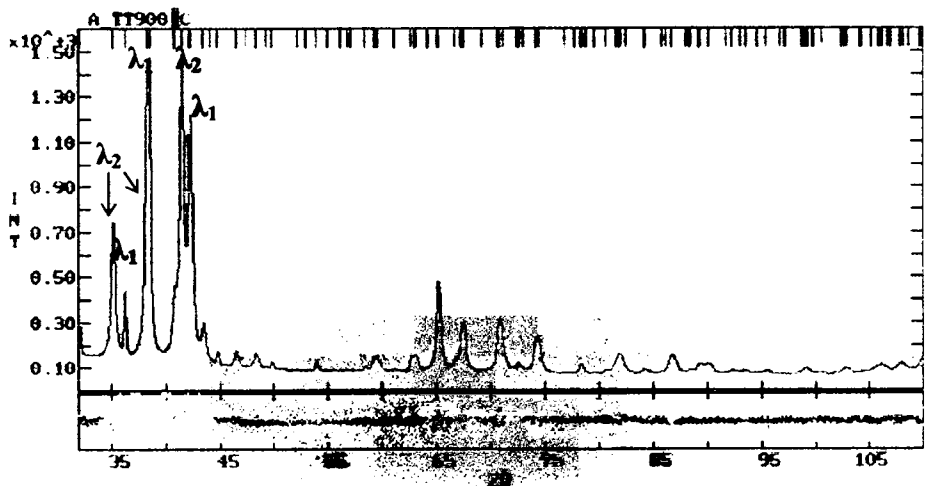


Figura 3.1: ajuste mediante método de Rietveld de los datos obtenidos por difracción de rayos X para la muestra $Zr_{45}Nb_{10}Fe_{45}$ tratada térmicamente a 900° C durante 4 meses en polvo.

Muestras t.t. 900° C	Estructura cristalina		Fase	Parámetro de red [Å]	
	Sistema	Tipo		a	c
$Zr_{45}Nb_{10}Fe_{45}$	cúbico	Ti ₂ Ni	λ ₁	12.1512	-
	hexagonal	MgZn ₂	λ ₂	5.1096	8.3322
$Zr_{40}Nb_{20}Fe_{40}$	cúbico	Ti ₂ Ni	λ ₁	12.1554	-
	hexagonal	MgZn ₂	λ ₂	5.2333	8.5109
$Zr_{40}Nb_{30}Fe_{30}$	cúbico	Ti ₂ Ni	λ ₁	12.1498	-
	hexagonal	MgZn ₂	λ ₂	5.3202	8.6646
	cúbico	W	Zr β	3.5009	-
$Zr_{40}Nb_{40}Fe_{20}$	hexagonal	MgZn ₂	λ ₂	5.3426	8.6654
	cúbico	W	Zrβ	3.4556	-
	cúbico	W	Nb β	3.3602	-
$Zr_{40}Nb_{50}Fe_{10}$	hexagonal	MgZn ₂	λ ₂	5.3441	8.6638
	cúbico	W	Zrβ	3.4490	-
	cúbico	W	Nb β	3.3634	-
$Zr_{61}Nb_{30}Fe_9$	hexagonal	MgZn ₂	λ ₂	5.3352	8.6615
	cúbico	W	Zr β	3.4990	-
$Zr_{30}Nb_5Fe_{65}$	hexagonal	MgZn ₂	λ ₂	5.0830	8.3151
	cúbico	MgCu ₂	(ZrNb)Fe ₂	7.0292	-
	cúbico	Al ₂ Cu	Zr ₂ Fe	6.4096	5.5937

Tabla 3.1: resultados obtenidos del ajuste de los difractogramas para las muestras tratadas térmicamente a 900° C durante 4 meses.

Cabe aclarar que en la muestra $Zr_{30}Nb_5Fe_{65}$ aparecen picos muy pequeños que podrían identificarse con la fase Zr_2Fe , como figura en la Tabla 3.1. Esta fase estaría presente en muy escasa cantidad.

Las correspondientes muestras de fundición, utilizadas como testigos, presentaron las mismas fases que las tratadas térmicamente, en cada caso. Sin embargo los porcentajes de fase diferían con los de las tratadas térmicamente demostrando que las fases en las muestras de fundición estaban fuera del equilibrio. Los parámetros de red expresados en Å diferían en algunos casos en la segunda y en otros en la tercera cifra decimal, mostrando concordancia con las variaciones en las medidas de composición (Tabla 3.2) al comparar valores para muestras de fundición y para tratadas térmicamente.

3.2- Microscopía óptica

En las micrografías ópticas (Figura 3.2 a Figura 3.8) se pudo observar la morfología de las fases presentes en las muestras.

La identificación de fases se realizó en un paso posterior luego de haber realizado micrografías electrónicas de barrido en combinación con microanálisis dispersivo en energía de rayos X (EDS). De todos modos aquí ya se muestran las identificaciones de fases realizadas en conjunto con la información obtenida mediante análisis EDS en las muestras tratadas térmicamente.

En la columna de la izquierda se muestran las micrografías correspondientes a las muestras de fundición y en la derecha las correspondientes a las tratadas térmicamente a 900° C durante 4 meses. Todas ellas fueron tomadas con un aumento de 50x.

En las muestras de fundición la microestructura es tan pequeña que en algunos casos no permitió resolver las diferentes fases.

Es interesante observar la diferencia en la evolución de la distribución de las fases al comparar las muestras de fundición con las respectivas muestras tratadas térmicamente a 900° C durante 4 meses, mostrando que las primeras estaban fuera del equilibrio.

Descripción de las micrografías ópticas

* En las muestras $Zr_{45}Nb_{10}Fe_{45}$ y $Zr_{40}Nb_{20}Fe_{40}$ (Figuras 3.2 y 3.3) se distinguen claramente dos fases. Una rugosa (λ_1) y otra lisa (λ_2).

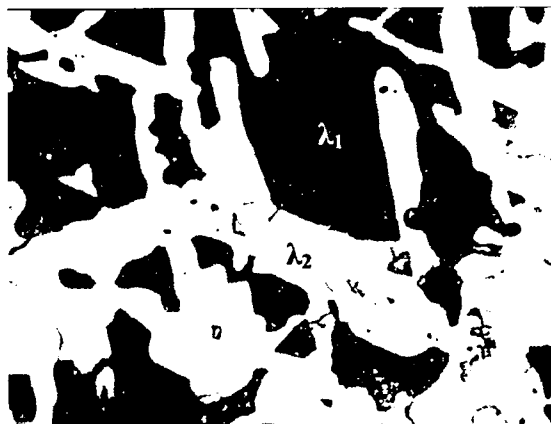
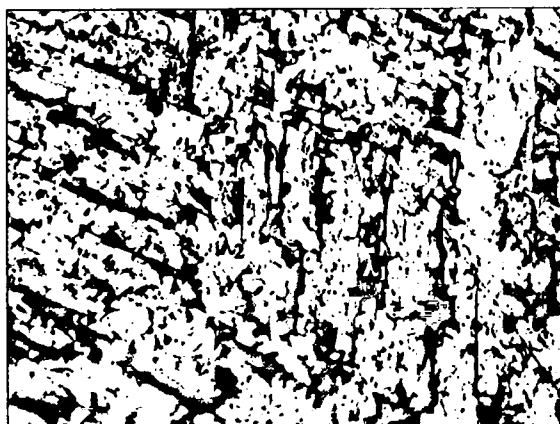
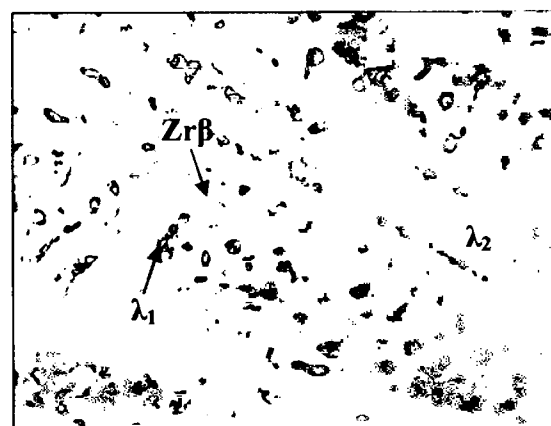
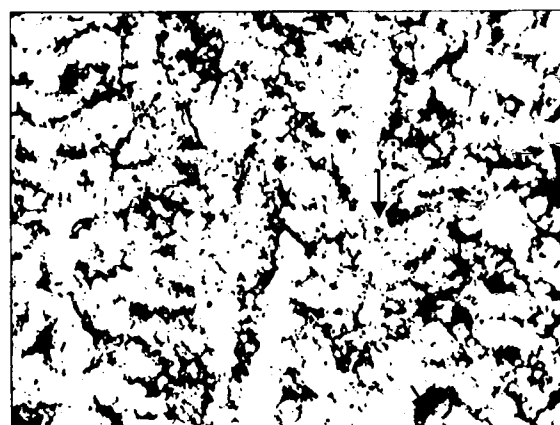
* En cambio la muestra $Zr_{40}Nb_{30}Fe_{30}$ (Figura 3.4) presenta tres fases: la matriz (λ_2) y dos fases de tamaño pequeño y de distinta apariencia (λ_1 y $Zr\beta$).

* También las muestras $Zr_{40}Nb_{40}Fe_{20}$ y $Zr_{40}Nb_{50}Fe_{10}$ (Figuras 3.5 y 3.6) presentan tres fases pero esta vez se trata del intermetálico (λ_2) que se visualiza como la zona más clara y dos soluciones sólidas ($Zr\beta$ y $Nb\beta$, esta última más en relieve que la primera). Por otra parte la muestra $Zr_{61}Nb_{30}Fe_9$ (Figura 3.7) presenta dos fases, una lisa (λ_2) y otra rugosa ($Zr\beta$).

* En la muestra $Zr_{30}Nb_5Fe_{65}$ (Figura 3.8) se distinguen sólo dos fases (λ_2 y $(ZrNb)Fe_2$). No se puede distinguir la tercera fase (Zr_2Fe) que como se vio en el apartado anterior (3.1) y además se explicará en el apartado próximo (3.3) aparece en escasisima cantidad, vislumbrándose del gráfico de medidas de composición mediante microsonda (Figura 3.23).

FUNDICION

TT 900° C -4 meses

Figura 3.2: muestra $Zr_{45}Nb_{10}Fe_{45}$, 50xFigura 3.3: muestra $Zr_{40}Nb_{20}Fe_{40}$, 50xFigura 3.4: muestra $Zr_{40}Nb_{30}Fe_{30}$, 50x

FUNDICION

TT 900° C -4 meses

Figura 3.5: muestra $Zr_{40}Nb_{40}Fe_{20}$, 50x

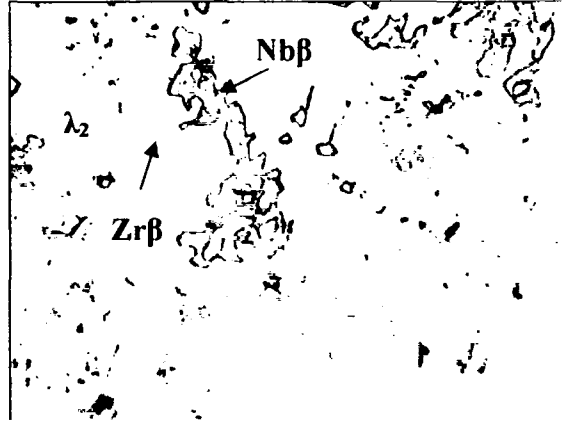
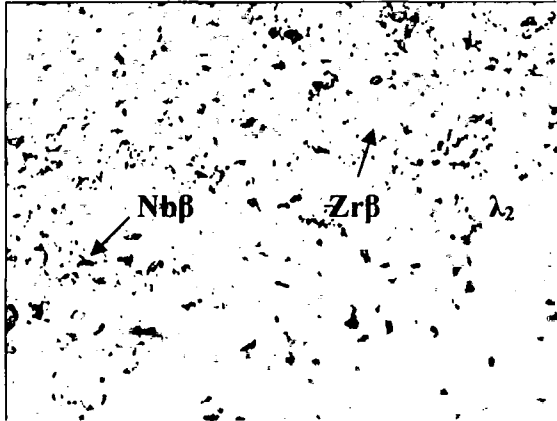


Figura 3.6: muestra $Zr_{40}Nb_{50}Fe_{10}$, 50x

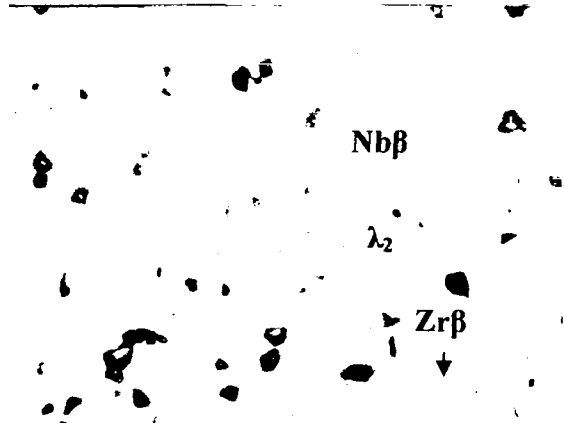
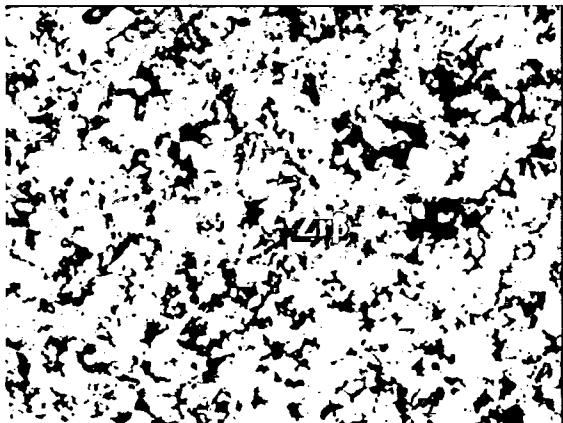
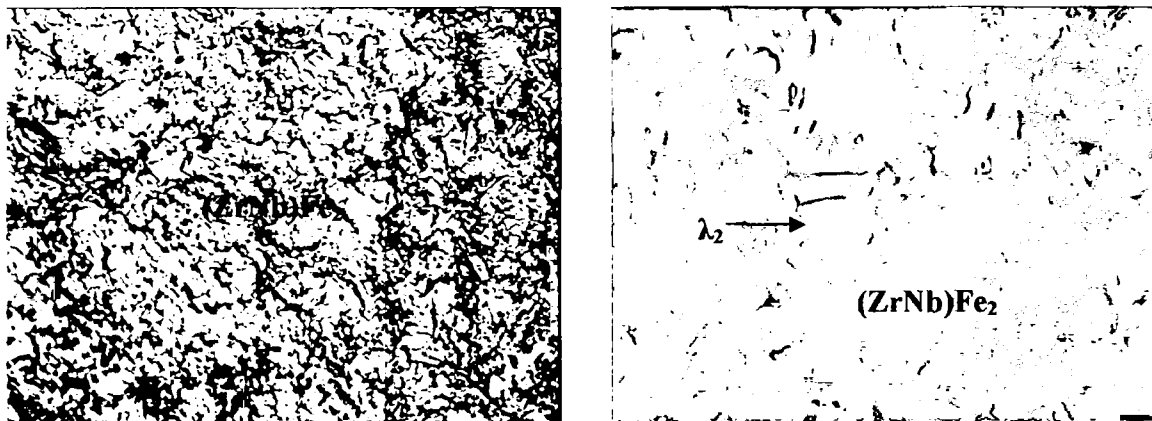


Figura 3.7: muestra $Zr_{61}Nb_{30}Fe_9$, 50x



FUNDICION

TT 900° C -4 meses

Figura 3.8: muestra $Zr_{30}Nb_5Fe_{65}$, 50x

3.3- Microscopía electrónica de barrido

En el análisis con EDS se tuvieron en cuenta las líneas de emisión K_α de los elementos, que son las más energéticas. Según la ley de Moseley las energías de las líneas de emisión de rayos X están dadas por:

$$E(KeV) \cong K(Z-1)^2,$$

$$K = \begin{cases} 1.042 \times 10^{-2} & \text{capa K} \\ 1.494 \times 10^{-3} & \text{capa L} \\ 3.446 \times 10^{-4} & \text{capa M} \end{cases}$$

Z: número atómico

Observando la ecuación se deduce que para un dado elemento la energía de radiación K es mayor que la de L y ésta a su vez mayor que la de M.

Por otra parte según los valores de la Tabla 3.2 el utilizar las líneas L_{α} tiene un inconveniente para las muestras estudiadas en este trabajo. Como la resolución en energía del instrumento es de ~ 150 eV no resuelve Zr y Nb, no los distingue porque hay superposición de las líneas características de estos elementos. No hay problema sin embargo para el Fe cuyas energías difieren ampliamente en comparación a las de los otros dos elementos.

Z	Elemento	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$L_{\alpha 1}$	$L_{\alpha 2}$
26	Fe	6.40384	6.39084	0.7050	0.7050
40	Zr	15.7751	15.6909	2.04236	2.05399
41	Nb	16.6151	16.5210	2.16589	2.1630

Tabla 3.2: líneas de emisión de rayos X de los niveles K y L en KeV [71].

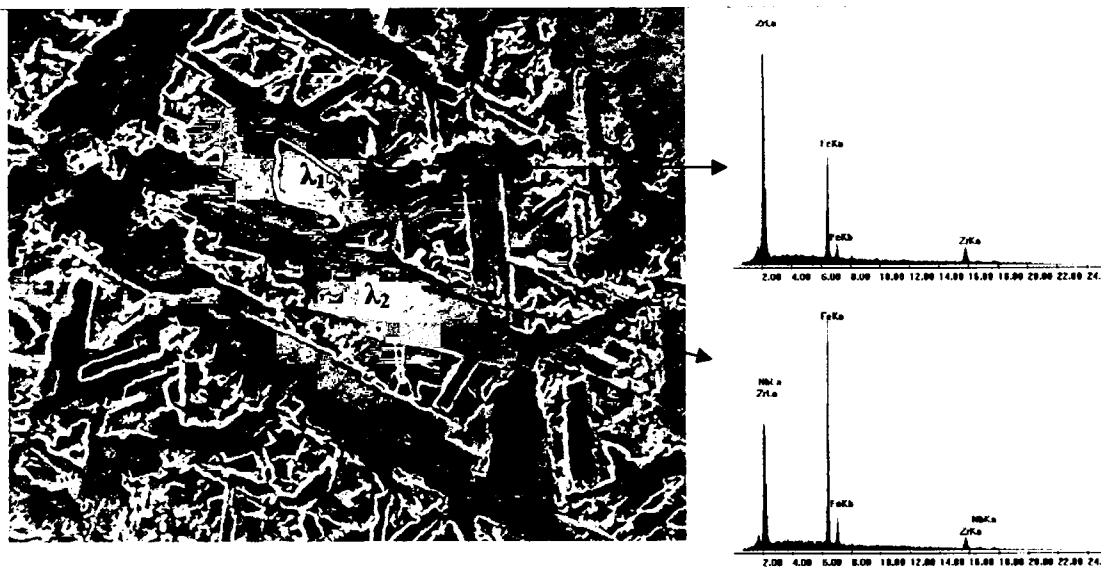
Micrografías electrónicas de barrido con sus espectros EDS, tomados durante la misma cantidad de tiempo, para cada una de las muestras estudiadas:

En las micrografías electrónicas de barrido (Figura 3.9 a Figura 3.22) se identificaron las fases presentes con microanálisis dispersivo en energía de rayos X (EDS). Los espectros correspondientes se muestran a la derecha de cada una de las micrografías. Todos ellos fueron tomados durante la misma cantidad de tiempo para luego poder hacer una comparación entre los mismos.

También en este caso, al igual que para las micrografías ópticas, es interesante observar la diferencia en la evolución de la distribución de las fases al comparar las muestras de fundición con las respectivas muestras tratadas térmicamente a 900°C durante 4 meses. Se ve claramente que las fases en las muestras de fundición no están en equilibrio termodinámico.

Figura 3.9: $Zr_{45}Nb_{10}Fe_{45}$ de fundición

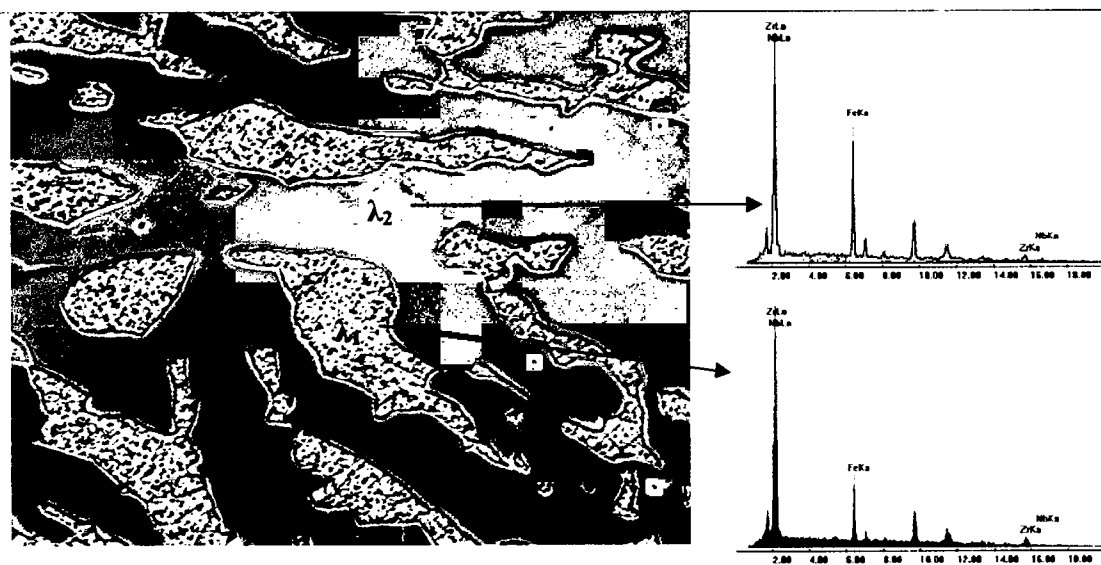
Aumento: 800x



Se observan 2 zonas distintas que corresponderían a las fases λ_1 y λ_2

Figura 3.10: $Zr_{45}Nb_{10}Fe_{45}$ tratada térmicamente a 900° C durante 4 meses

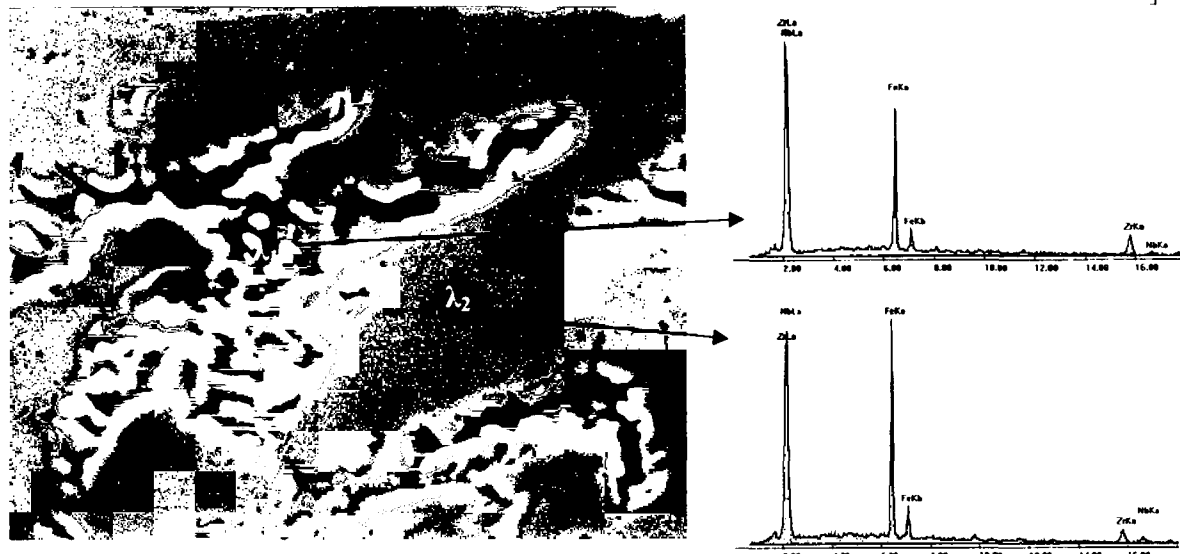
Aumento: 1600x



Se observan 2 zonas distintas que corresponderían a las fases λ_2 y λ_1

Figura 3.11: $\text{Zr}_{40}\text{Nb}_{20}\text{Fe}_{40}$ de fundición

Aumento: 3200x

Se observan 2 zonas distintas que corresponderían a las fases λ_1 y λ_2 Figura 3.12: $\text{Zr}_{40}\text{Nb}_{20}\text{Fe}_{40}$ tratada térmicamente a 900° C durante 4 meses

Aumento: 3200x

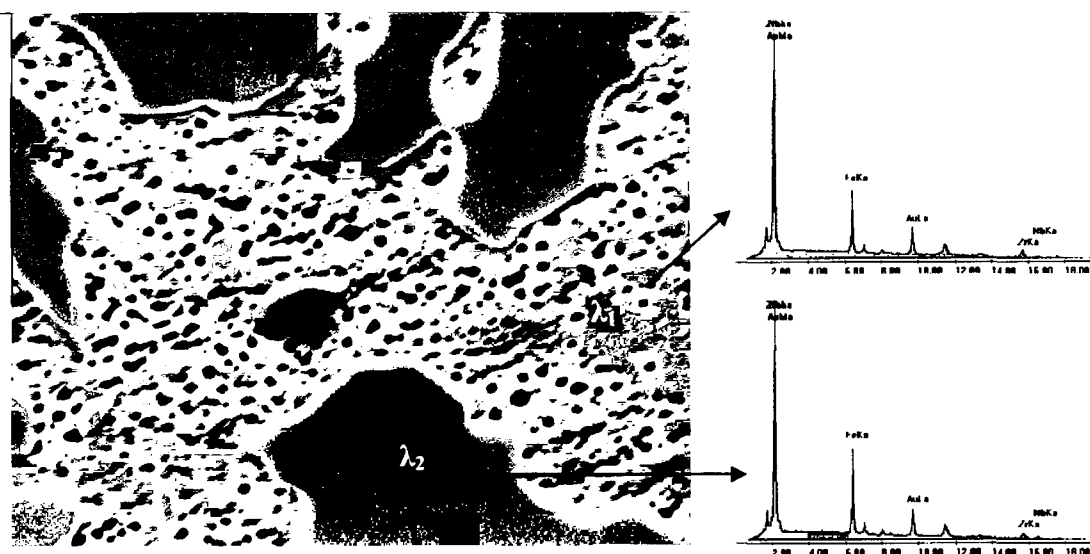
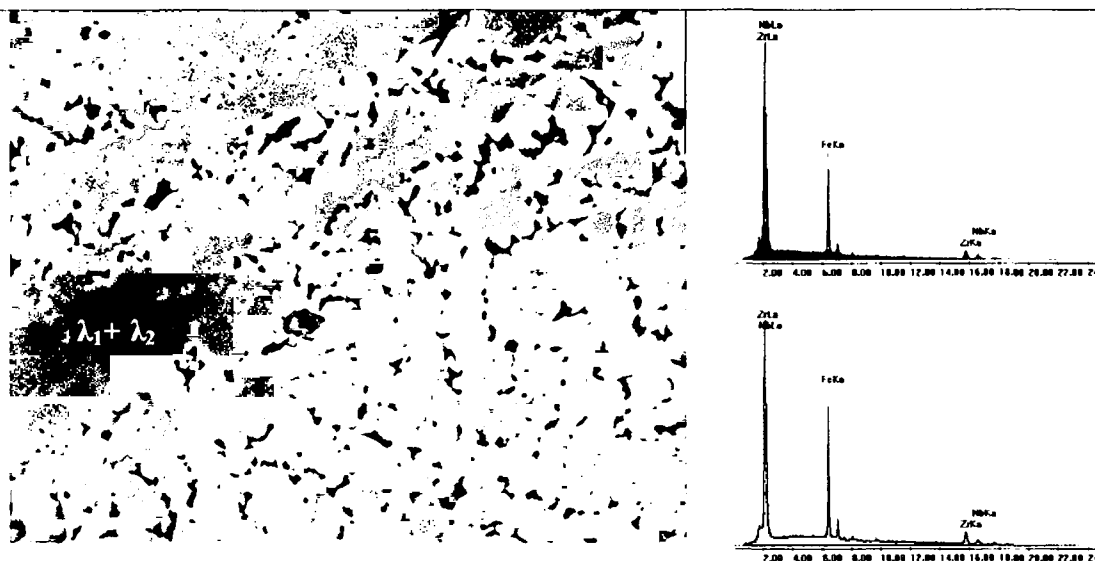
Se observan 2 zonas distintas que corresponderían a las fases λ_1 y λ_2

Figura 3.13: $\text{Zr}_{40}\text{Nb}_{30}\text{Fe}_{30}$ de fundición

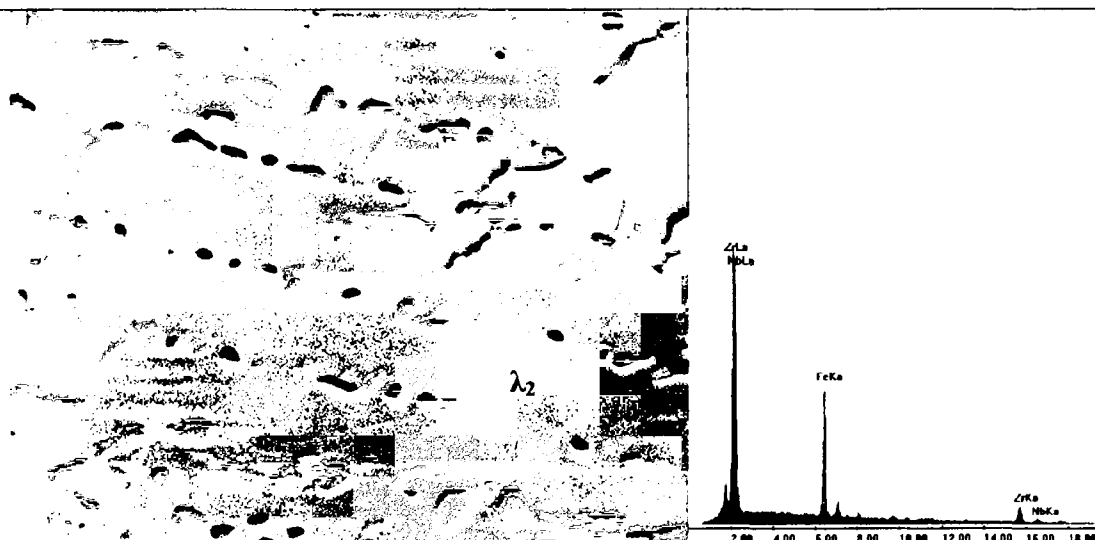
Aumento: 1600x



Se observan 2 zonas distintas que corresponderían a las fases λ_1 y λ_2 (ambas sobre la matriz). En las zonas de bajorrelieve no pudo estimarse la composición, motivo por el cual no se distinguió la fase $\text{Zr}\beta$ (presente en esta muestra según los resultados obtenidos por difracción de rayos X (Tabla 3.1) y por microsonda electrónica (Tabla 3.2)).

Figura 3.14: $\text{Zr}_{40}\text{Nb}_{30}\text{Fe}_{30}$ tratada térmicamente a 900°C durante 4 meses

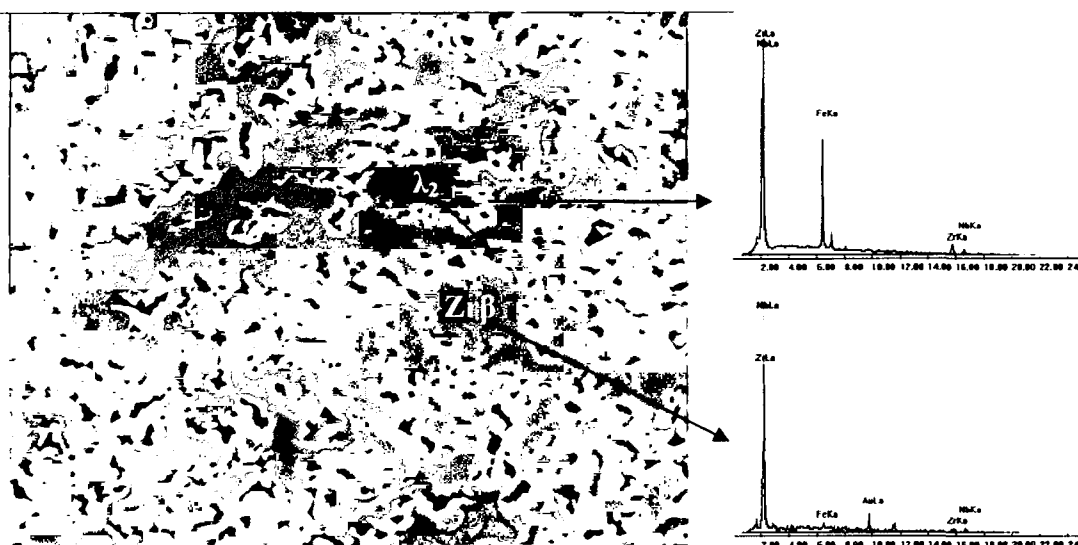
Aumento: 1600x



Sólo pudo discriminarse una zona que correspondería a la fase λ_2 . En este caso no se distinguieron las fases λ_1 y $\text{Zr}\beta$ (presentes en esta muestra según los resultados obtenidos por difracción de rayos X (Tabla 3.1) y por microsonda electrónica (Tabla 3.2)). Posiblemente estas fases fueron arrancadas con el pulido y ataque químico durante la preparación de la muestra.

Figura 3.15: $Zr_{40}Nb_{40}Fe_{20}$ de fundición

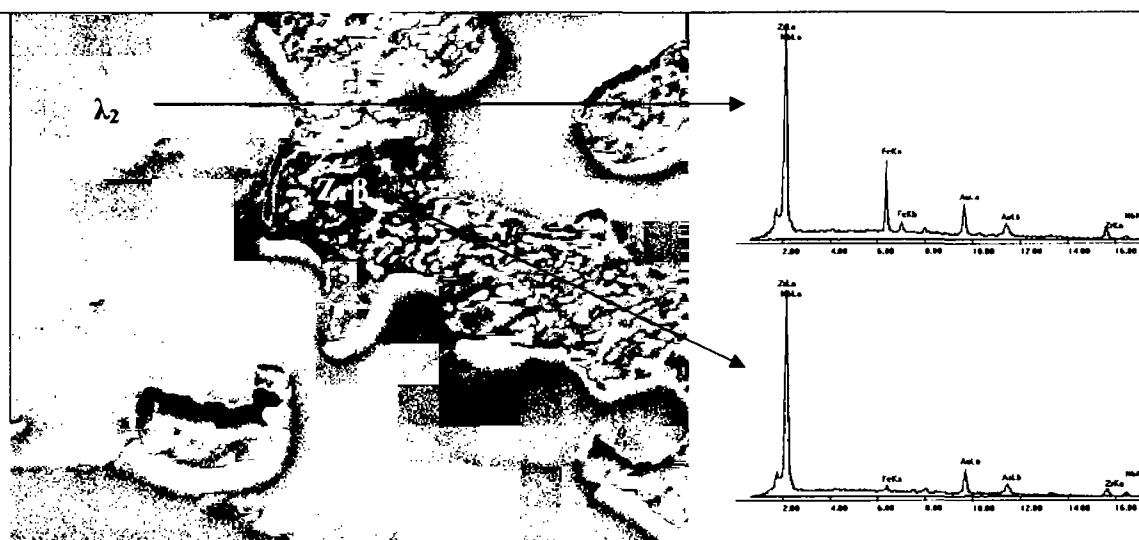
Aumento: 1600x



Se observan 2 zonas distintas que corresponderían a las fases λ_2 y $Zr\beta$. En este caso no se distinguió la fase $Nb\beta$ (presente en esta muestra según los resultados obtenidos por difracción de rayos X (Tabla 3.1) y por microsonda electrónica (Tabla 3.2)).

Figura 3.16: $Zr_{40}Nb_{40}Fe_{20}$ tratada térmicamente a 900° C durante 4 meses

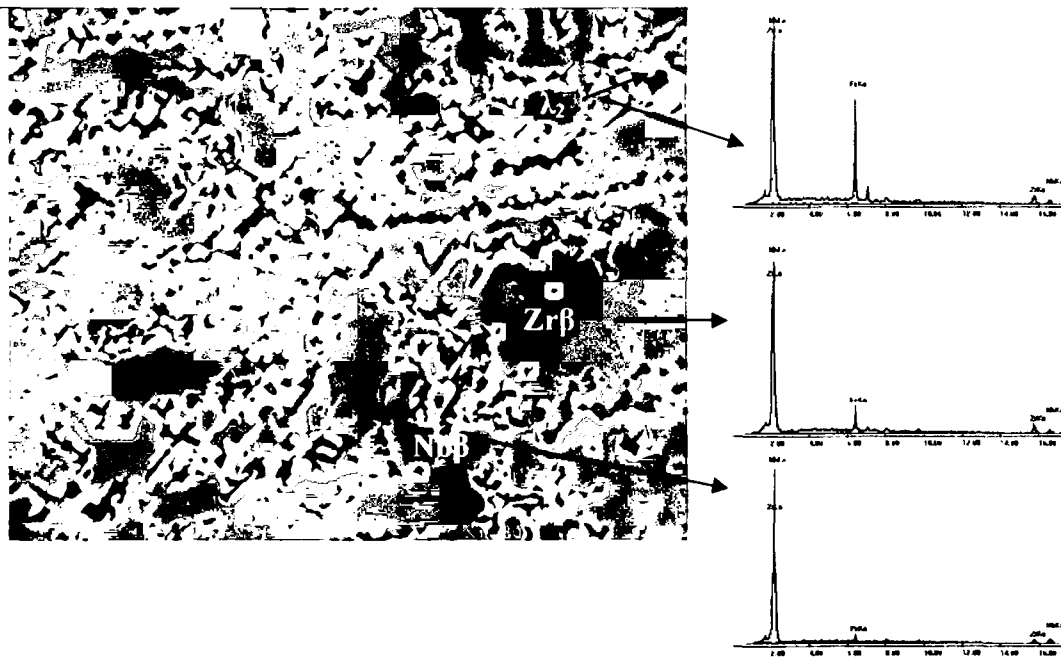
Aumento: 3200x



Se observan 2 zonas distintas que corresponderían a las fases λ_2 y $Zr\beta$. En este caso tampoco se distinguió la fase $Nb\beta$ (presente en esta muestra según los resultados obtenidos por difracción de rayos X (Tabla 3.1) y por microsonda electrónica (Tabla 3.2)).

Figura 3.17: $Zr_{40}Nb_{50}Fe_{10}$ de fundición

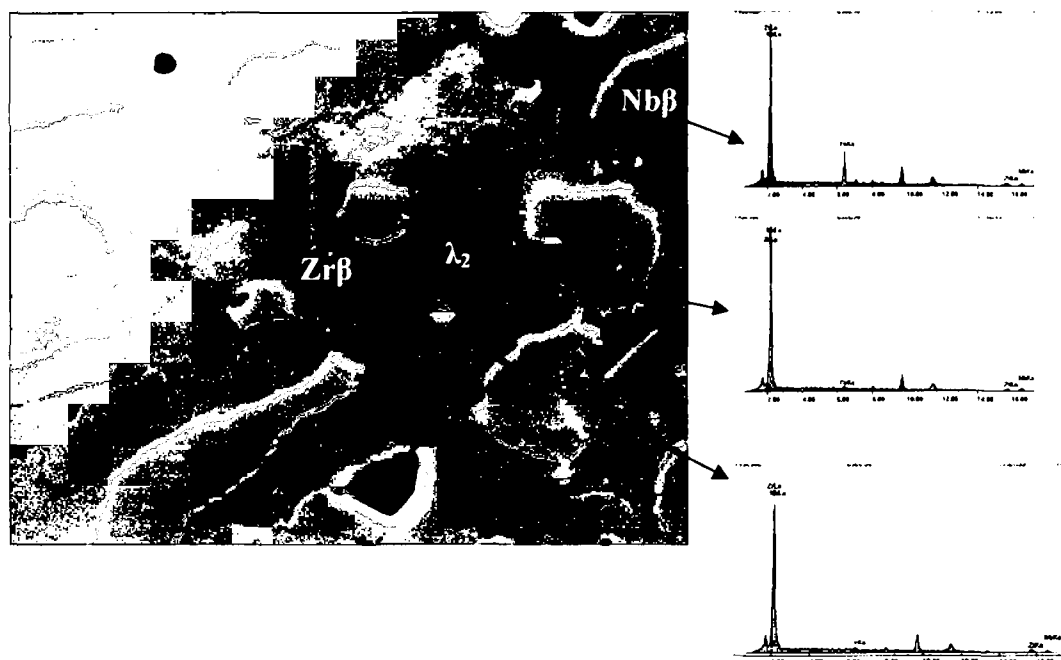
Aumento: 1600x



Se observan 3 zonas distintas que corresponderían a las fases λ_2 y Nb β y Zr β

Figura 3.18: $Zr_{40}Nb_{50}Fe_{10}$ tratada térmicamente a 900° C durante 4 meses

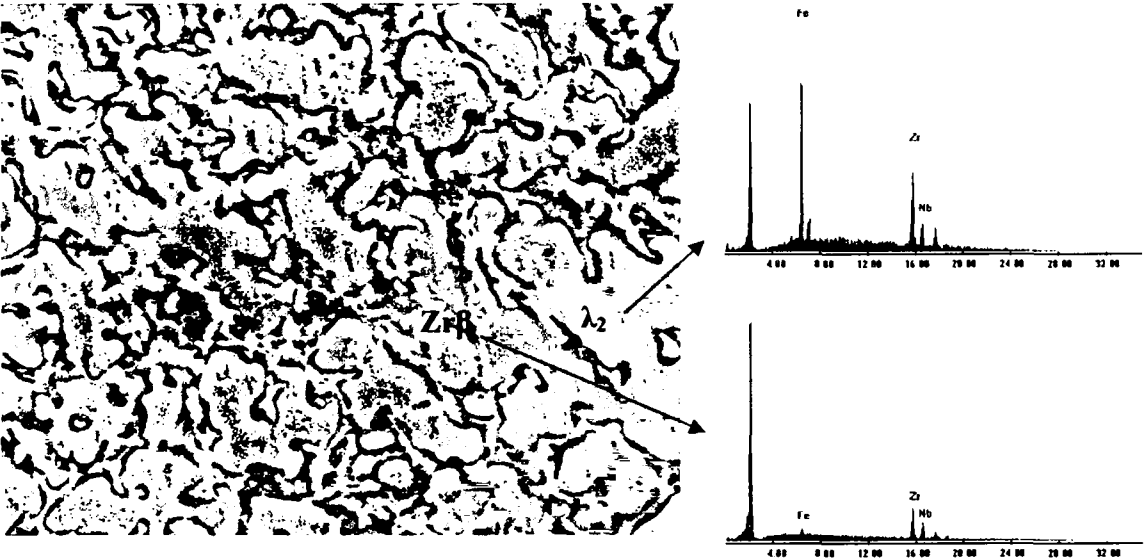
Aumento: 3200x



Se observan 3 zonas distintas que corresponderían a las fases Zr β , λ_2 y Nb β

Figura 3.19: $Zr_{61}Nb_{30}Fe_9$ de fundición

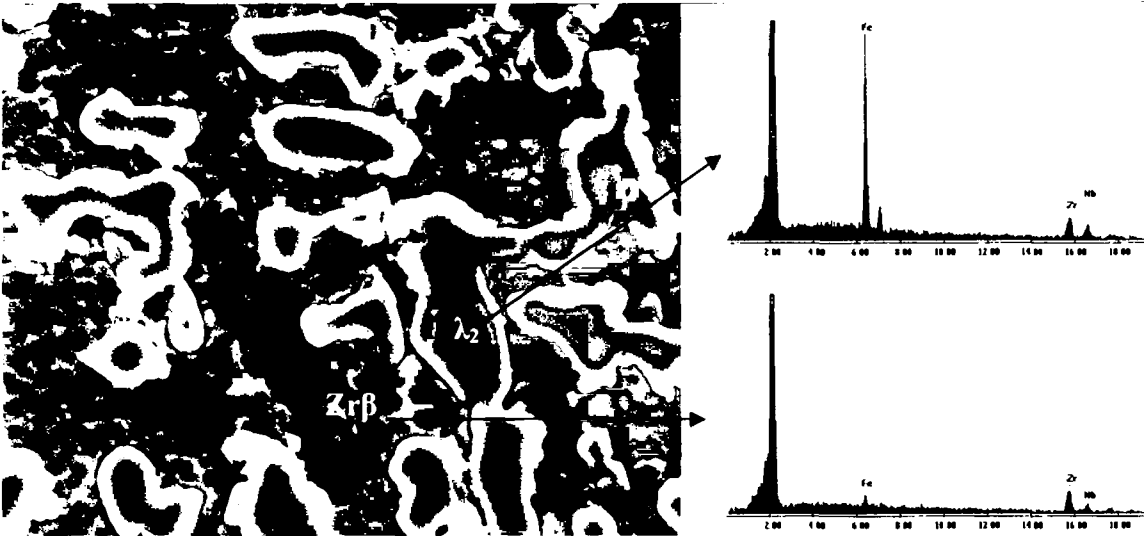
Aumento: 1600x



Se observan 2 zonas distintas que corresponderían a las fases λ_2 y $Zr\beta$

Figura 3.20: $Zr_{61}Nb_{30}Fe_9$ tratada térmicamente a 900° C durante 4 meses

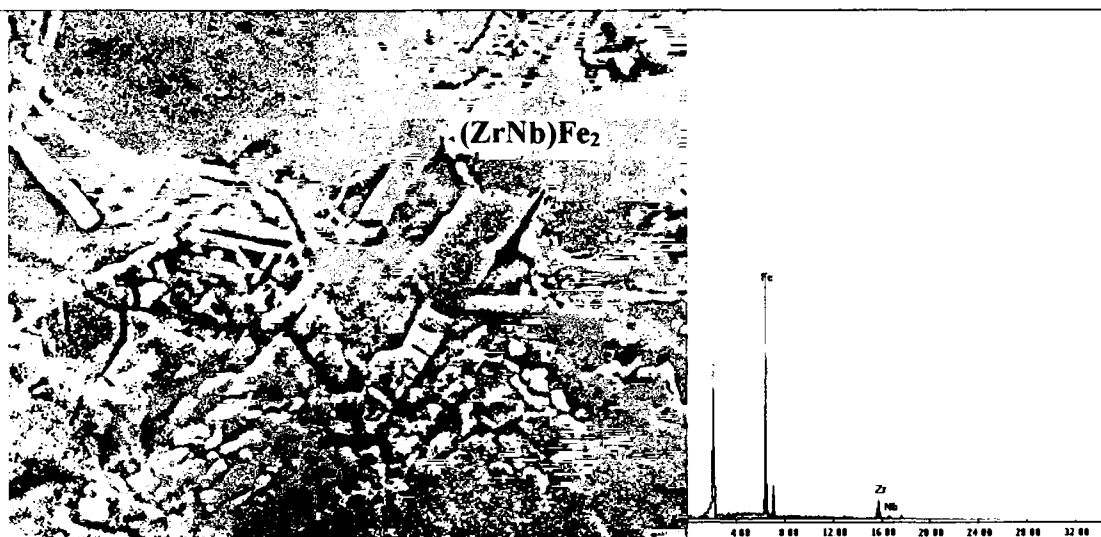
Aumento: 2500x



Se observan 2 zonas distintas que corresponderían a las fases λ_2 y $Zr\beta$

Figura 3.21: $Zr_{30}Nb_5Fe_{65}$ de fundición

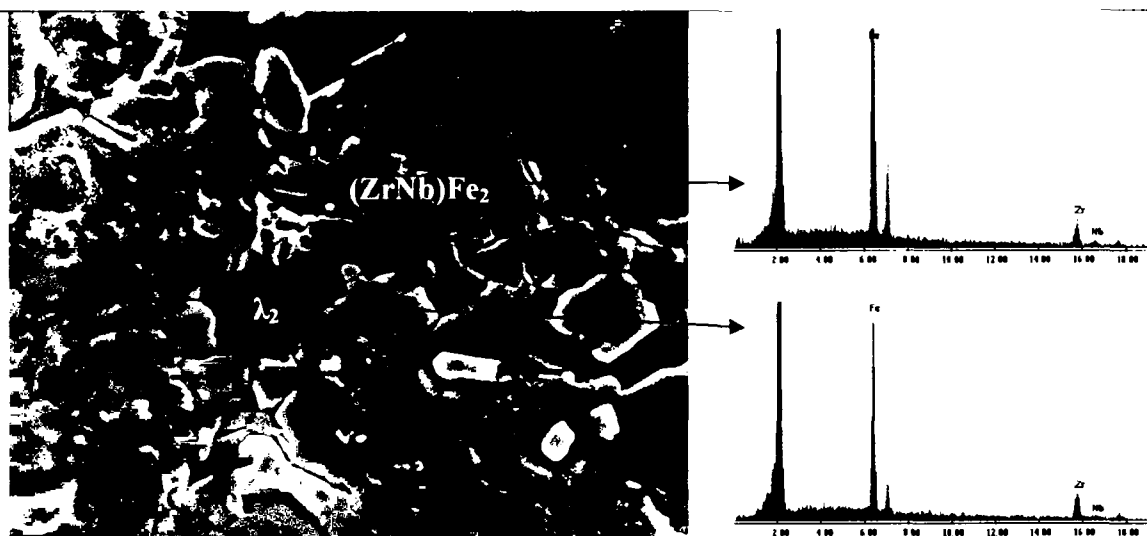
Aumento: 1600x



Sólo pudo discriminarse una zona que correspondería a la fase $(ZrNb)Fe_2$. En este caso no se distinguió la fase λ_2 (presente en esta muestra según los resultados obtenidos por difracción de rayos X (Tabla 3.1) y por microsonda electrónica (Tabla 3.2)) .

Figura 3.22: $Zr_{30}Nb_5Fe_{65}$ tratada térmicamente a 900° C durante 4 meses

Aumento: 3200x



Se observan 2 zonas distintas que corresponderían a las fases $(ZrNb)Fe_2$ y λ_2

3.4- Microsonda electrónica

Se realizaron medidas puntuales de composición promedio de dos tipos, manuales y automáticas. Para las mediciones manuales se eligieron puntos al azar en distintas zonas de la muestra donde las diferencias de contraste y/o morfología sugerían distintas fases. En cambio para las medidas automáticas se eligieron áreas representativas de cada muestra (de entre 40 y 100 μm) en las cuales se manifestasen las posibles fases diferentes y se realizaron medidas cada 1 ó 2 μm . También se realizaron mediciones de composición promedio del área mostrada en pantalla completa (cubriendo un área de aproximadamente 10 x 10 μm) como para poder corroborar la composición de las muestras. Estas mediciones involucran un error mayor que el proveniente de realizar medidas puntuales, sin embargo dan una idea de la composición final de la muestra revelando si todos los elementos fundieron bien, si alguno se evaporó durante la fundición, etc. Los valores obtenidos son aquellos que figuran en la Tabla 3.3 para las composiciones de las muestras.

Cabe aclarar que los barridos automáticos se realizaron sólo para el caso de muestras tratadas térmicamente a 900° C durante 4 meses, las cuales se suponen más cercanas al equilibrio. En las muestras de fundición sólo se hicieron medidas manuales.

Por otro lado se hicieron análisis con electrones retrodifundidos (contraste atómico) para determinar la presencia de varias fases en los casos difíciles de distinguir observando la imagen brindada en el modo emisorio (electrones secundarios).

En la Tabla 3.3 figuran los valores promedio en porcentaje atómico para cada una de las fases detectadas en las muestras estudiadas. Hay que tener en cuenta que la microsonda introduce un error de aproximadamente 1% at., además de otros errores inevitables como el que proviene de medir en puntos límite entre más de una fase o cuando la superficie a medir es demasiado irregular. De todos modos, cuando se detectan mediciones afectadas por este tipo de errores se descartan al hacer el promedio de composiciones, pero no al graficarlos (ver Figura 3.23).

MUESTRA	TRAT. TERMICO	% at. Zr	% at. Nb	% at. Fe	FASE	# puntos
Zr₄₅Nb₁₀Fe₄₅	fundición	54.1	9.6	36.3	λ_1	18
		33.0	10.2	56.8	λ_2	
	900°C–4 meses	58.1	8.3	33.6	λ_1	265
		34.3	10.0	55.7	λ_2	
Zr₄₀Nb₂₀Fe₄₀	fundición	53.3	13.8	33.3	λ_1	16
		34.1	22.1	43.8	λ_2	
	900°C–4 meses	53.8	10.9	35.3	λ_1	93
		34.3	20.7	45.0	λ_2	
Zr₄₀Nb₃₀Fe₃₀	fundición	34.2	33.2	32.6	λ_2	14
	900°C–4 meses	55.2	15.3	29.5	λ_1	70
		37.3	32.0	30.7	λ_2	
		73.3	23.8	2.9	Zr β	
Zr₄₀Nb₄₀Fe₂₀	fundición	45.8	26.3	27.9	λ_2	12
		22.4	74.1	3.5	Nb β	
	900°C–4 meses	37.0	35.1	27.9	λ_2	248
		55.8	42.0	2.2	Zr β	
		21.4	77.1	1.5	Nb β	
Zr₄₀Nb₅₀Fe₁₀	fundición	26.0	72.0	2.0	Nb β	15
	900°C–4 meses	34.9	35.1	30.0	λ_2	91
		49.3	47.5	3.2	Zr β	
		23.9	74.8	1.3	Nb β	
Zr₆₁Nb₃₀Fe₉	fundición	60.0	37.0	3.0	Zr β	50
	900°C–4 meses	67.7	29.7	2.6	Zr β	333
		37.6	34.1	28.3	λ_2	
Zr₃₀Nb₅Fe₆₅	fundición	25.0	6.0	68.0	(ZrNb)Fe ₂	50
		38.0	5.0	57.0	λ_2	
	900°C–4 meses	25.1	5.3	69.6	(ZrNb)Fe ₂	300
		36.0	7.4	56.6	λ_2	

Tabla 3.3: fases detectadas por microsonda con sus composiciones en % at. correspondientes para cada una de las muestras estudiadas. # puntos: cantidad de puntos medidos

Los puntos medidos para las muestras tratadas térmicamente fueron graficados usando el programa Origin 5.0 [69] en un triángulo de Gibbs. Este gráfico puede observarse en la Figura 3.23. Debe tenerse en cuenta que al hacer un barrido se registran mediciones de la composición de cada fase propiamente dicha y de mezclas de dichas fases cuando se mide en zonas límite entre dos de ellas en distintas proporciones. Esto se debe a que el volumen de interacción del haz electrónico con la muestra es del orden de $1\ \mu\text{m}^3$ con la forma típica de una gota.

Según el método TALF (Trazado Automático de Límites de Fases) propuesto por Nieva [70], el conjunto de mediciones en un sistema ternario con fases ternarias genera un mapeo con la forma de un triángulo cuyos vértices corresponden a todas las mediciones que se realizan con la gota sobre una sola de las fases. Las mediciones en las cuales la gota abarca dos fases delinearían el trazado de los lados del triángulo. Un conjunto de puntos dentro de la superficie del triángulo corresponde a mediciones en las cuales la gota abarca tres fases.

En el caso de un campo bifásico las mediciones darán un segmento que une las composiciones de las dos fases propiamente dichas pasando por puntos sobre los cuales la gota abarca ambas fases.

Otra lectura o información adicional que se puede extraer del mapeo generado son consideraciones respecto de la microestructura de la muestra que "barre" la sonda. Por ejemplo si se observa una mayor cantidad de puntos ubicados en los lados que unen las fases A y B y las fases A y C que en el lado que une las fases C y B. Esto se puede interpretar como una mayor presencia de interfases tipo A - B y A - C respecto de interfases tipo C - B.

Luego, graficando las mediciones se obtiene un esquema del trazado de los campos bifásicos y trifásicos involucrados.

Es importante destacar que en la muestra $\text{Zr}_{30}\text{Nb}_5\text{Fe}_{65}$ no se pudo detectar la composición de una tercera fase muy minoritaria que sí pudo vislumbrarse gráficamente en la Figura 3.23. Se trataría de la fase Zr_2Fe . La medición de composición no fue posible probablemente porque esta fase es demasiado pequeña y al querer medir sobre ella se mide también parte de las otras fases, por eso del gráfico parece que tuviera un contenido de Nb mayor que el que acepta esta fase en el ternario Zr-Nb-Fe ($\sim 0.5\%$ at) [27].

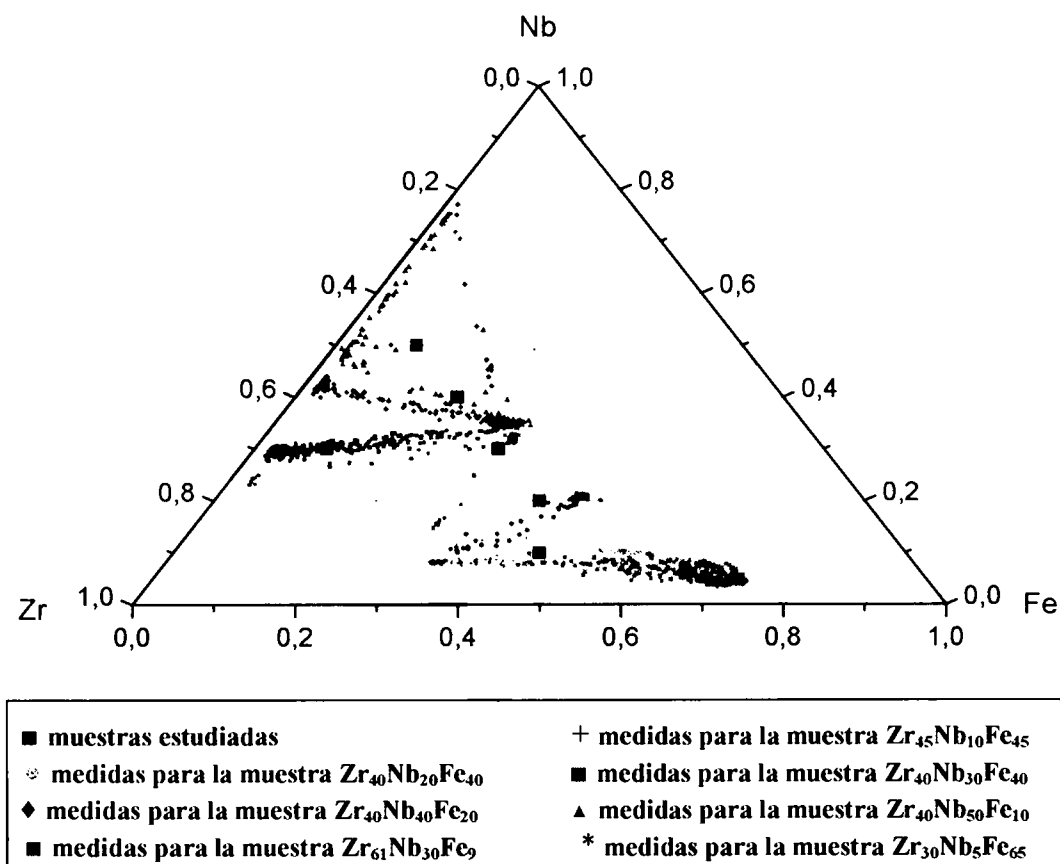


Figura 3.23: medidas puntuales de composición obtenidas con microsonda electrónica para las muestras tratadas térmicamente a 900° C

3.4.1- Aplicación de la regla de la palanca - Cantidad de cada fase en cada una de las muestras estudiadas

Se realizaron los cálculos pertinentes para estimar las cantidades de fase en porcentaje en cada una de las muestras estudiadas según la generalización de la regla de la palanca para diagramas ternarios descripta en 1.1.5.

Los datos de partida fueron las composiciones obtenidas mediante microsonda electrónica para cada una de las fases y las composiciones promedio de cada de las muestras. Estas figuran en la Tabla 3.3.

Se sacaron las ecuaciones de las rectas y se calcularon los puntos de intersección necesarios para cumplimentar los requisitos de las ecuaciones presentadas en 1.1.5. Se calcularon finalmente los porcentajes "estimativos" (Tabla 3.4), ya que arrastran errores en los cálculos debido a los errores en las mediciones.

MUESTRA	FASE	% FASE
Zr₄₅Nb₁₀Fe₄₅	λ_1	46
	λ_2	54
Zr₄₀Nb₂₀Fe₄₀	λ_1	30
	λ_2	70
Zr₄₀Nb₃₀Fe₃₀	λ_1	5
	λ_2	85
	Zr β	10
Zr₄₀Nb₄₀Fe₂₀	λ_2	67
	Zr β	28
	Nb β	5
Zr₄₀Nb₅₀Fe₁₀	λ_2	23
	Zr β	47
	Nb β	30
Zr₆₁Nb₃₀Fe₉	Zr β	77
	λ_2	23
Zr₃₀Nb₅Fe₆₅	(ZrNb)Fe ₂	61
	λ_2	39

Tabla 3.4: cantidad de fase estimada, en porcentaje, de cada una de las fases en cada una de las muestras estudiadas utilizando la generalización de la regla de la palanca para sistemas ternarios.

En las muestra Zr₄₅Nb₁₀Fe₄₅ ambas fases se hallan en la misma proporción. En cambio en las muestras Zr₄₀Nb₂₀Fe₄₀, Zr₄₀Nb₃₀Fe₃₀ y Zr₄₀Nb₄₀Fe₂₀ la fase λ_2 es mayoritaria. En el caso de las muestras Zr₄₀Nb₅₀Fe₁₀ y Zr₆₁Nb₃₀Fe₉ la mayoritaria es la fase Zr β . Por último, como se explicó anteriormente, no se tuvo en cuenta a la fase Zr₂Fe en el caso de la muestra Zr₃₀Nb₅Fe₆₅ donde la fase mayoritaria es (ZrNb)Fe₂.

3.5- Espectroscopia Mössbauer

En la Tabla 3.5 se muestran los valores de los parámetros hiperfinos característicos obtenidos a temperatura ambiente en cada caso con las asignaciones de fase que serán discutidas en detalle en el capítulo siguiente.

MUESTRA	TRAT. TERMICO	C.I [mm/s]	D.C [mm/s]*	BHF [T]	FASE
Zr₄₅Nb₁₀Fe₄₅	fundición	-0.17	0.30	-	λ_1
		-0.19	0.31	-	λ_2
	900°C–4 meses	-0.16	0.30	-	λ_1
		-0.19	0.27	-	λ_2
Zr₄₀Nb₂₀Fe₄₀	fundición	-0.14	0.25	-	λ_1
		-0.22	0.30	-	λ_2
	900°C–4 meses	-0.14	0.25	-	λ_1
		-0.25	0.27	-	λ_2
Zr₄₀Nb₃₀Fe₃₀	fundición	-0.17	0.28	-	λ_1
		-0.31	0.36	-	λ_2
		-0.09	0.28	-	Zr β
	900°C–4 meses	-0.19	0.23	-	λ_1
		-0.29	0.45	-	λ_2
		-0.12	0.28	-	Zr β
Zr₄₀Nb₄₀Fe₂₀	fundición	-0.29	0.46	-	λ_2
		-0.07	0.27	-	Zr β
		-0.18	0.24	-	Nb β
	900°C–4 meses	-0.30	0.45	-	λ_2
		-0.10	0.28	-	Zr β
		-0.18	0.22	-	Nb β
Zr₄₀Nb₅₀Fe₁₀	fundición	-0.27	0.53	-	λ_2
		-0.11	0.24	-	Zr β
		-0.21	0.22	-	Nb β
	900°C–4 meses	-0.30	0.51	-	λ_2
		-0.09	0.27	-	Zr β
		-0.20	0.24	-	Nb β
Zr₆₁Nb₃₀Fe₉	fundición	-0.27	0.42	-	λ_2
		-0.13	0.25	-	Zr β
	900°C–4 meses	-0.29	0.50	-	λ_2
		-0.13	0.26	-	Zr β
Zr₃₀Nb₅Fe₆₅	fundición	-0.16	0.34	-	λ_2
		-0.14	0	16	(ZrNb)Fe ₂
	900°C–4 meses	-0.18	0.30	-	λ_2
		-0.13	0	16	(ZrNb)Fe ₂

Tabla 3.5: Parámetros Mössbauer. C.I respecto del Fe α . *: valor medio de la distribución de DC.

En la Figura 3.24 se presenta el espectro Mössbauer con su ajuste correspondiente para la muestra $\text{Zr}_{30}\text{Nb}_5\text{Fe}_{65}$ tratada térmicamente a 900°C durante 4 meses. Es la única muestra en la cual se halló una fase magnética (sexteto) a temperatura ambiente. En la literatura figuran datos del carácter magnético de la fase proveniente del binario ZrFe_2 [72], comportamiento que se constató también para la fase ternaria correspondiente $(\text{Zr}+\text{Nb})\text{Fe}_2$ en uno de nuestros trabajos anteriores [27]. El resto de los espectros presentaron fases paramagnéticas (dobletes) a esa temperatura.

Cabe aclarar que la fase Zr_2Fe que se vislumbraba de las medidas de microsonda y que se hallaba en muy escasa cantidad, quedaría enmascarada dentro de la distribución de DC utilizada para ajustar la fase λ_2 en el espectro. La fase Zr_2Fe pura, sin contenidos de Nb, tiene aproximadamente un $\text{DC} = 0.75\text{ mm/s}$ [27]. Como se verá en 4.1.1 la fase λ_2 se ajustó con una distribución de DC que tiene uno de sus máximos de probabilidad muy cercano al valor del DC de la fase Zr_2Fe . Además el programa de ajuste para espectros Mössbauer utilizado (Normos [66]) toma un promedio del valor de CI, no permite considerar distribuciones de DC y CI al mismo tiempo, con lo cual “enmascararía” también el valor de CI que es de aproximadamente -0.32 mm/s para el Zr_2Fe [27].

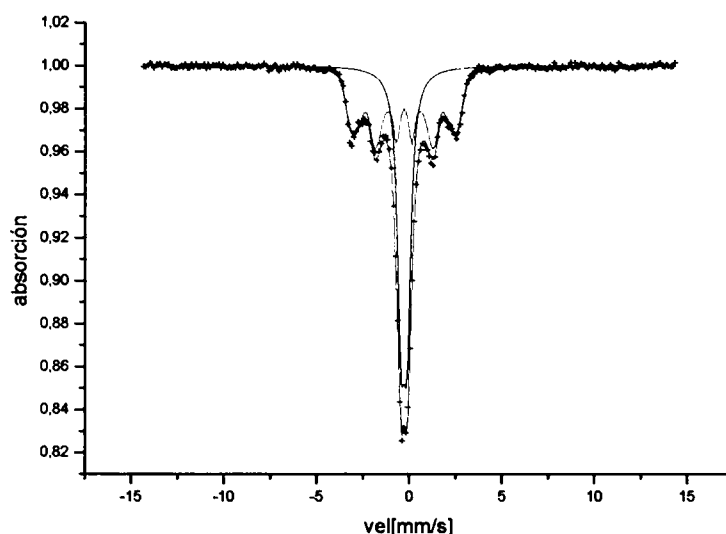


Figura 3.24: espectro Mössbauer a temperatura ambiente con su ajuste correspondiente para la muestra $\text{Zr}_{30}\text{Nb}_5\text{Fe}_{65}$ tratada térmicamente a 900°C durante 4 meses

Los espectros de todas las muestras tratadas térmicamente a 900°C durante 4 meses que presentaron sólo fases paramagnéticas se presentan en un mismo gráfico para poder

compararlos entre sí (Figura 3.26). Este tipo de comparación que hacemos es una forma de medir el valor de la absorción, que es dependiente de la fracción libre de retroceso. El parámetro utilizado es la intensidad de la línea relativa del efecto Mössbauer en el máximo o **efecto relativo** Ef . Este está definido por:

$$Ef = \frac{N_s}{N(\infty)}$$

$N(\infty)$: cantidad de cuentas lejos de la resonancia, representa la línea de base del espectro, N_s : cantidad de cuentas en la resonancia.

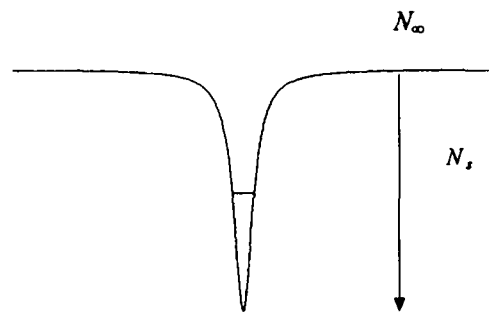


Figura 3.25: Parámetros para calcular el efecto relativo

En la Figura 3.26 se observa cómo varía la profundidad de los picos a medida que disminuye el contenido de Fe en las muestras.

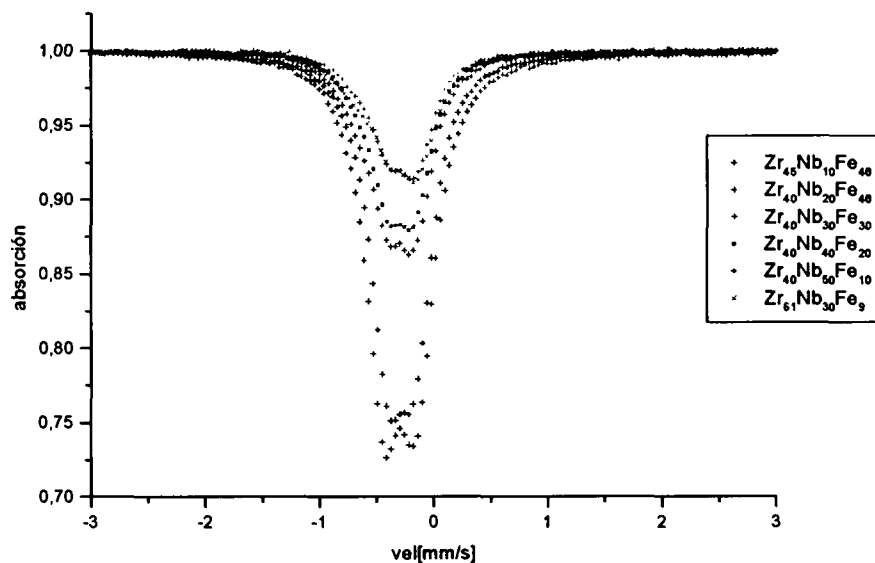


Figura 3.26: comparación del efecto relativo entre las muestras tratadas térmicamente a 900° C

Como se ve en el Apéndice (A.1.6), en la aproximación de absorbente delgado el área de la línea Mössbauer, proporcional a la intensidad de la misma, permite distinguir las proporciones de cada una de las fases en las muestras estudiadas. Esta distinción es sólo **cualitativa** considerando que las fracciones libres de retroceso (f_i) no difieren en las distintas fases, hecho que no es exacto. En realidad las f_i dependen de la temperatura de Debye (Θ_D) de la fase y este es un dato que, para las fases estudiadas en el presente trabajo, no figura en la literatura porque no está medido aún. De todos modos aporta una idea aproximada que determina cuál de las fases se encuentra en mayor y cuál en menor cantidad.

Se pudo corroborar cuáles fases eran minoritarias y cuáles mayoritarias en cada una de las muestras coincidentemente con los resultados obtenidos mediante cálculos hechos recurriendo a la regla de la palanca (3.4.1) y las cantidades obtenidas mediante el análisis por difracción de rayos X.

3.6- Verificación del modelo predictivo de Watson y Bennett, en su versión extendida para fases de Laves en sistemas pseudobinarios, para las muestras estudiadas

En el presente trabajo, considerando fases de Laves del tipo $A(B_xC_{1-x})_2$ y $(A_xB_{1-x})C_2$ para distintos valores de x , se calcularon los valores de cocientes volumétricos y se graficaron mediante una sencilla rutina hecha en Excel [73]. De esta manera se constató la presencia de las fases λ_2 y $(ZrNb)Fe_2$ en el mapa predictivo extendido a pseudobinarios por Granovsky (1.5.2.1).

Los volúmenes atómicos de cada elemento fueron extraídos de [74] y los volúmenes por átomo de las aleaciones se calcularon a partir de los parámetros de red para cada estructura y del número de átomos por celda correspondiente. En el caso de la estructura cúbica C15 se calculó como $a^3/24$ y para la hexagonal C14 como $3^{3/2}a^2c/72$.

Los valores de N_h utilizados para los elementos fueron los calculados por Watson y Bennett ya presentados en 1.5.2.1 (Tabla 1.6).

En la Tablas 3.6 y 3.7 figuran los resultados de los cálculos realizados y en la Figura 3.27 se grafican los puntos aquí calculados junto con los considerados en [49] correspondientes a 17 sistemas ternarios. Se observó buen acuerdo con el modelo salvo alguna excepción como se aprecia en el gráfico.

sistema	a(nm)	c(nm)	x	$[V(A)/V(B)]_{al}$	$N_h(AB_2)$
$Zr(Nb_xFe_{1-x})_2$	0,5083	0,83151	0,12	1,811	4,159
	0,51096	0,83322	0,15	1,7901	4,225
	0,52333	0,85109	0,32	1,6834	4,599
	0,53202	0,86646	0,51	1,5567	5,017
	0,53426	0,86654	0,56	1,5214	5,127
	0,53441	0,86638	0,54	1,5398	5,083
	0,53352	0,86615	0,55	1,5266	5,105

Tabla 3.6: cálculos de $[V(A)/V(B)]_{al}$ y $N_h(AB_2)$ para estructuras hexagonales.

sistema	a(nm)	x	$[V(A)/V(B)]_{al}$	$N_h(AB_2)$
$(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$	0,70292	0,17	1,8289	3,790

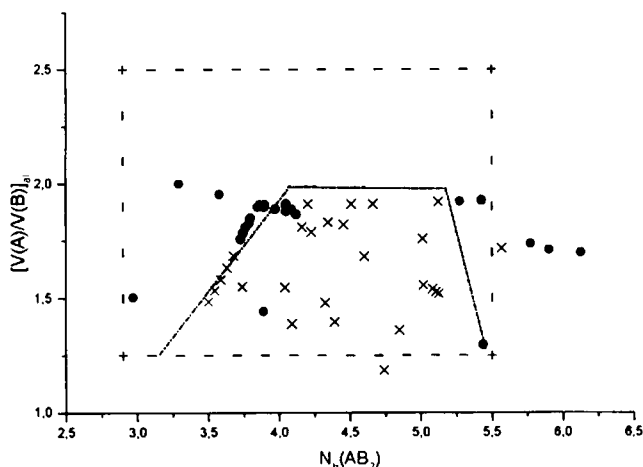
Tabla 3.7: cálculo de $[V(A)/V(B)]_{al}$ y $N_h(AB_2)$ para la estructura cúbica.

Figura 3.27: extensión del modelo de predicción de fases de Laves de Watson y Bennett a sistemas pseudobinarios . x estructuras hexagonales, x estructuras hexagonales presente trabajo (fase λ_2),
 • estructuras cúbicas, • estructura cúbica presente trabajo (fase $(ZrNb)Fe_2$)

3.7- Verificación del modelo predictivo de Pettifor en su versión extendida para sistemas pseudobinarios con estructuras de Laves

Granovsky en su tesis de Doctorado [49] verificó el modelo para 68 sistemas binarios. En el presente trabajo se hizo la extensión a pseudobinarios de la forma $A(B_xC_{1-x})_2$ y $(A_xB_{1-x})C_2$. Los cálculos realizados se presentan en las Tablas 3.8 y 3.9 y en las Figuras

3.28 a 3.31 se muestran los mapas correspondientes considerando las variables χ_m y M_m respectivamente. Considerar que B^* equivale a $B+C$ para compuestos de la forma $A(B_xC_{1-x})_2$ y a $A+B$ para compuestos de la forma $(A_xB_{1-x})C_2$.

sistema	x	$\chi_m(A)$	$\chi_m(B^*)$	$M_m(A)$	$M_m(B^*)$
Zr(Fe_xV_{1-x})₂	0	0,76	0,84	49	54
	0,1	0,76	0,855	49	54,7
	0,9	0,76	0,975	49	60,3
	1	0,76	0,99	49	61
Zr(Fe_xCr_{1-x})₂	0	0,76	0,89	49	57
	0,9	0,76	0,98	49	60,6
	1	0,76	0,99	49	61
Zr(Fe_xMn_{1-x})₂	0,75	0,76	0,97875	49	60,75
	0,8	0,76	0,981	49	60,8
	0,9	0,76	0,9855	49	60,9
	1	0,76	0,99	49	61
Zr(Co_xV_{1-x})₂	0	0,76	0,84	49	54
	0,125	0,76	0,865	49	55,25
	0,8	0,76	1	49	62
	0,9	0,76	1,02	49	63
	1	0,76	1,04	49	64
Ta(Cu_xV_{1-x})₂	0,5	0,83	1,02	52	63
Ta(Fe_xNi_{1-x})₂	0,5	0,83	1,04	52	64
Ta(Mn_xV_{1-x})₂	0,25	0,83	0,86625	52	55,5
Zr(Cr_xFe_{1-x})₂	0	0,76	0,99	49	61
	0,1	0,76	0,98	49	60,6
	0,9	0,76	0,9	49	57,4
	1	0,76	0,89	49	57
(Zr_{1-x}Nb_x)Fe₂	0	0,76	0,99	49	61
	0,15	0,769	0,99	49,6	61
	0,17	0,770	0,99	49,7	61
	0,25	0,775	0,99	50	61
	0,3	0,778	0,99	50,2	61
	0,35	0,781	0,99	50,4	61

Tabla 3.8: datos para la verificación del modelo de Pettifor en sistemas pseudobinarios para estructuras cúbicas de Laves. En rojo muestra correspondiente al presente trabajo.

sistema	x	$\chi_m(A)$	$\chi_m(B')$	$M_m(A)$	$M_m(B')$
$Zr(Fe_xV_{1-x})_2$	0,25	0,76	0,8775	49	55,75
	0,5	0,76	0,915	49	57,5
	0,75	0,76	0,9525	49	59,25
	0,8	0,76	0,96	49	59,6
$Ta(Co_xCr_{1-x})_2$	0,5	0,83	0,965	52	60,5
$Ta(Co_xTi_{1-x})_2$	0,5	0,83	0,915	52	71
$Ta(Co_xV_{1-x})_2$	0,5	0,83	0,94	52	59
$Ta(Cr_xCu_{1-x})_2$	0,75	0,83	0,9675	52	60,75
$Ta(Cr_xNi_{1-x})_2$	0,5	0,83	0,99	52	62
$Ta(Cu_xV_{1-x})_2$	0,25	0,83	0,93	52	58,5
$Ta(Ni_xV_{1-x})_2$	0,5	0,83	0,965	52	60,5
$(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$	0,5	0,79	0,99	51	61
	0,625	0,7975	0,99	51,5	61
	0,75	0,805	0,99	52	61
	0,875	0,8125	0,99	52,5	61
	1	0,82	0,99	53	61
$Zr(Cr_xFe_{1-x})_2$	0,2	0,76	0,97	49	49
	0,4	0,76	0,95	49	59,4
	0,5	0,76	0,94	49	59
	0,8	0,76	0,91	49	57,8
$Zr(Nb_xFe_{1-x})_2$	0,12	0,76	0,9696	49	60,04
	0,15	0,76	0,9645	49	59,8
	0,32	0,76	0,9356	49	58,44
	0,51	0,76	0,9033	49	56,92
	0,56	0,76	0,8948	49	56,52
	0,54	0,76	0,8982	49	56,68
	0,55	0,76	0,8965	49	56,6

Tabla 3.9: datos para la verificación del modelo de Pettifor en sistemas pseudobinarios para estructuras hexagonales de Laves. En rojo muestras correspondientes al presente trabajo.

En las Figuras 3.28 a 3.31 se muestran los mapas graficados considerando las variables χ_m y M_m calculadas en las dos tablas anteriores.

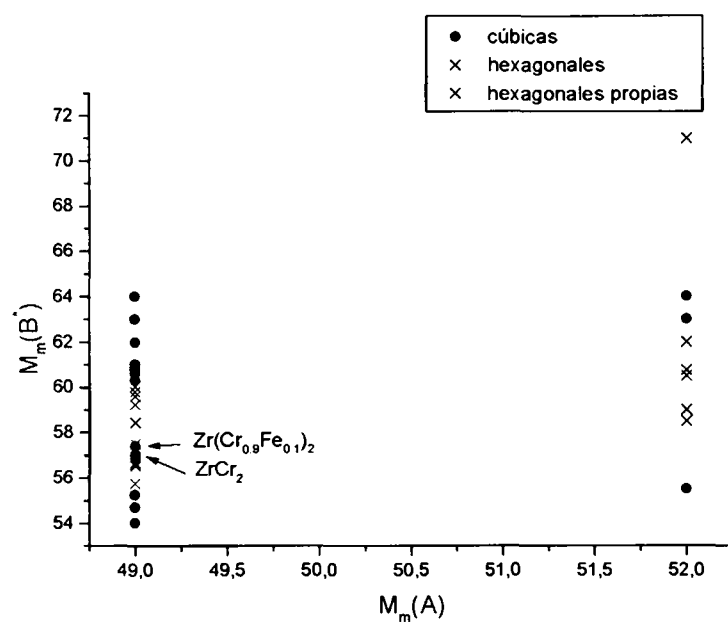


Figura 3.28: $M_m(A)$ vs. $M_m(B^*)$ para compuestos del tipo $A(B+C)_2$. B^* : $B+C$

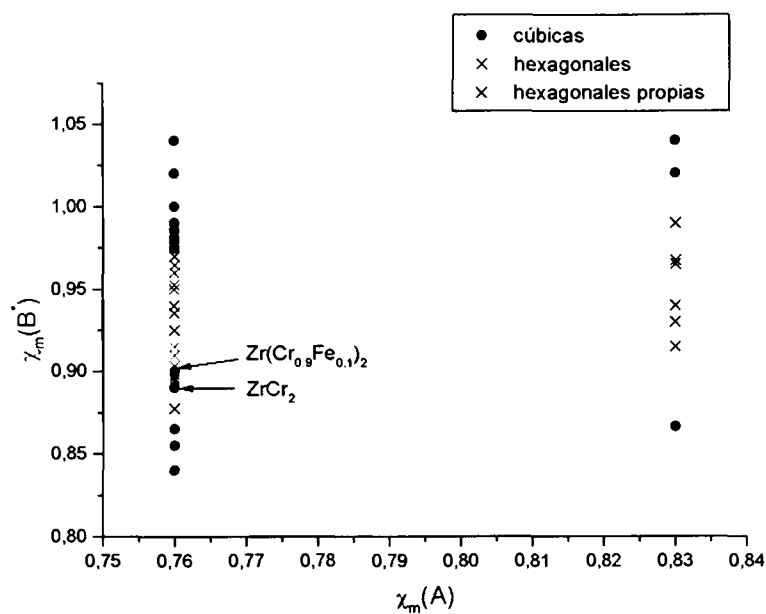


Figura 3.29: $\chi_m(A)$ vs. $\chi_m(B^*)$ para compuestos del tipo $A(B+C)_2$. B^* : $B+C$

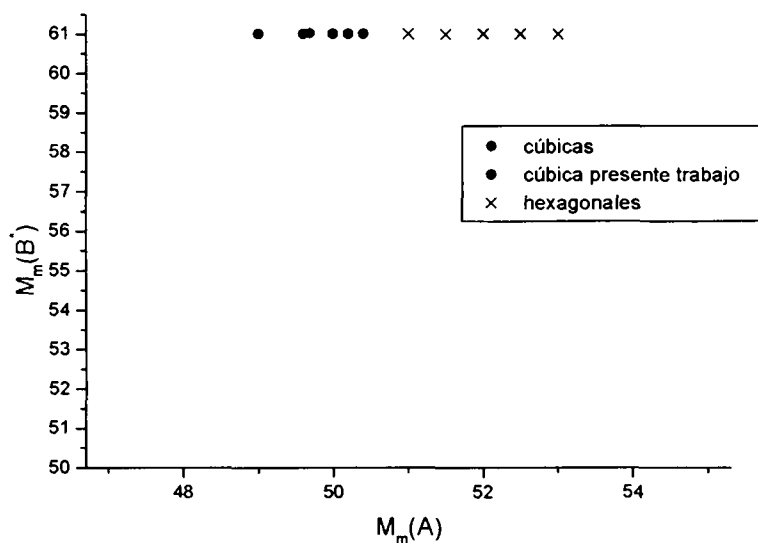


Figura 3.30: $M_m(A)$ vs. $M_m(B)$ para compuestos del tipo $(A+B)C_2$. B^* : $A+B$

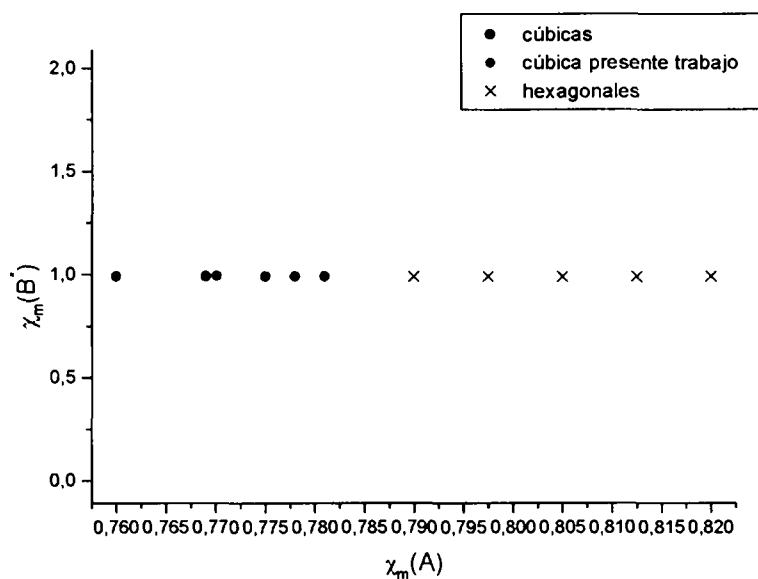


Figura 3.31: $\chi_m(A)$ vs. $\chi_m(B)$ para compuestos del tipo $(A+B)C_2$. B^* : $A+B$

Los resultados muestran que salvo las excepciones para los compuestos $Zr(Cr_{0.9}Fe_{0.1})_2$ y $ZrCr_2$, las fases de Laves aparecen separadas en estructuras cúbicas y hexagonales.

CAPITULO 4: Discusión

En este apartado se discutirán los resultados obtenidos para cada una de las fases presentes en las muestras tratadas térmicamente a 900° C durante 4 meses.

4.1- Fases de Laves

4.1.1- Fase λ_2 - Zr (FeNb)₂

Es una fase ternaria con estructura de Laves hexagonal de tipo MgZn₂ (C14).

A 900° C presenta estabilidad en un amplio rango de composición para las muestras estudiadas en este trabajo:

$$34 < \% \text{ at Zr} < 38$$

$$7 < \% \text{ at Nb} < 36$$

$$28 < \% \text{ at Fe} < 55$$

Como puede observarse, el contenido de Zr es bastante constante, en una proporción un poco más alta que el estequiométrico, en coincidencia con [20] y el contenido de Nb en la fase varía con el contenido de Nb en la aleación de la manera siguiente,

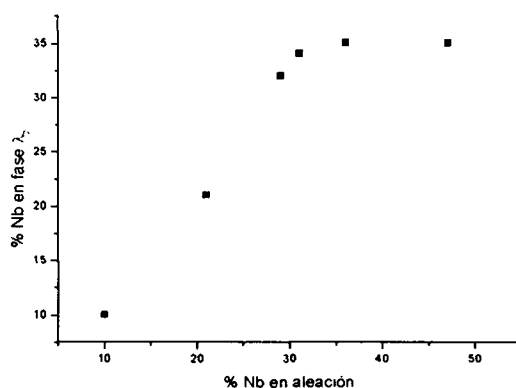


Figura 4.1: variación del contenido de Nb en la fase λ_2 con el contenido de Nb en las aleaciones

Comparando los valores de composición obtenidos en este trabajo con resultados de trabajos anteriores [24-27] para aleaciones de Zr-Nb-Fe con composiciones variables ($41 < \text{Zr} < 97$, $0.5 < \text{Nb} < 32$, $0.6 < \text{Fe} < 38$),

$$35 < \% \text{ at Zr} < 40$$

$$5 < \% \text{ at Nb} < 31$$

$$32 < \% \text{ at Fe} < 55,$$

y considerando que no se contraponen con valores encontrados en la literatura para precipitados de esta fase [15-20], podemos decir que esta fase abarcaría el siguiente rango de composiciones:

$$34 < \% \text{ at Zr} < 40$$

$$5 < \% \text{ at Nb} < 36$$

$$30 < \% \text{ at Fe} < 55$$

Por lo tanto los rangos de existencia inferior y superior de esta fase, respecto del contenido de Fe, estarían en alrededor del 30% at. Fe, 36% at. Nb y 34% at. Zr y del 55% at. de Fe, 5% at. de Nb y 40% at. de Zr, respectivamente. Esto modificaría en parte la última revisión del diagrama propuesto por Raghavan (1.5.1 Figura 1.14) [43].

Cristalográficamente, en esta fase ternaria, el sitio 4f estaría ocupado exclusivamente por átomos de Zr mientras que los de Fe y Nb estarían en las posiciones restantes. Esto es consistente con consideraciones geométricas, ya que al ser el átomo de Zr el que posee radio atómico mayor (~160 pm) debería preferir los sitios 4f que son aquellos en los cuales, como hemos visto, generalmente se ubican los átomos más grandes en compuestos pertenecientes a la familia de fases de Laves (1.2.2). Al mismo tiempo el radio metálico del átomo de Nb (147 pm) es mayor que el del Fe (127 pm), de manera que puede ocupar probablemente los sitios A y B en la fase de Laves AB_2 . El mecanismo más probable es el de sustitución de Fe por Nb.

Debido a la amplia variación de composiciones los parámetros de red a y c para esta fase varían de acuerdo a la composición de Nb en la aleación como se muestra en la Figura 4.2.

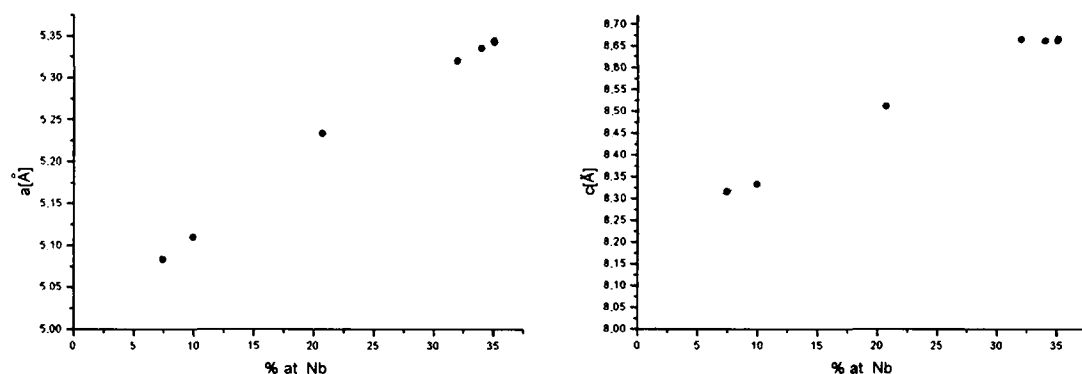


Figura 4.2: variación de los parámetros de red a y c de la fase λ_2 en función del % at. de Nb en la muestra.

Extrapolando la recta hacia el valor correspondiente a un 0% at. de Nb se obtienen los valores de parámetros de red $a = 5.0206 \text{ \AA}$ y $c = 8.2169 \text{ \AA}$.

Como puede apreciarse al aumentar la concentración de Nb aumentan los parámetros de red en forma lineal. Este comportamiento condice con la sustitución de Fe ($r_{\text{at}} = 126 \text{ pm}$) por Nb ($r_{\text{at}} = 147 \text{ pm}$) y se aprecia también analizando los valores de las medidas de composición con microsonda.

En consecuencia el volumen por celda unidad varía con la concentración de Nb también en forma lineal (Figura 4.3).

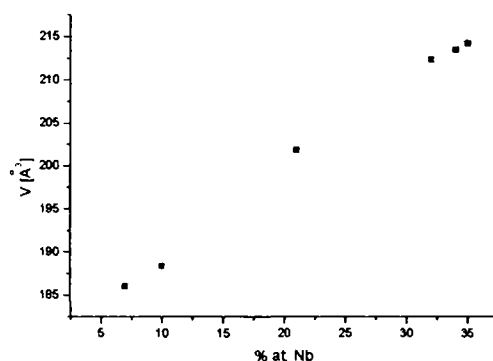


Figura 4.3: variación de volumen por celda unidad con la concentración de Nb

Si se consideran esferas uniformes tan próximas como sea posible en una estructura cristalina hcp ideal se obtiene una relación de $c/a \approx 1.633$. Considerando los valores de c/a obtenidos para esta fase en sus distintas composiciones (Tabla 4.1) se puede deducir que para la muestra $Zr_{30}Nb_5Fe_{65}$ la estructura de la fase λ_2 está formada por planos compactos de átomos que están apilados con una cierta separación ya que $c/a > 1.633$. En cambio en el resto de las muestras el valor es inferior al ideal por lo tanto habría una cierta compresión debida a la sustitución de átomos de Fe por átomos de Nb a la cual la red responde expandiéndose más en la dirección del eje a .

Muestra	% at. Nb	% at. Fe	$a[\text{\AA}]$	$c[\text{\AA}]$	$V[\text{\AA}^3]$	c/a
$Zr_{30}Nb_5Fe_{65}$	7	57	5.0830	8.3151	186.0537	1.6359
$Zr_{45}Nb_{10}Fe_{45}$	10	56	5.1096	8.3322	188.3927	1.6307
$Zr_{40}Nb_{20}Fe_{40}$	21	45	5.2333	8.5109	201.8633	1.6263
$Zr_{40}Nb_{30}Fe_{30}$	32	31	5.3202	8.6646	212.3905	1.6286
$Zr_{40}Nb_{40}Fe_{20}$	35	28	5.3426	8.6654	214.2025	1.6219
$Zr_{40}Nb_{50}Fe_{10}$	35	30	5.3441	8.6638	214.2832	1.6212
$Zr_{61}Nb_{30}Fe_9$	34	28	5.3352	8.6615	213.5134	1.6235

Tabla 4.1: variación de los parámetros de red y del volumen por celda unidad para la fase λ_2 en función de los porcentajes atómicos de Nb y de Fe.

Desde el punto de vista de la caracterización hecha por Espectroscopia Mössbauer podemos decir que se trata de una fase paramagnética a temperatura ambiente. Además, como consecuencia del amplio rango de composiciones que abarca, produce distintos valores para los desdoblamientos cuadrupolares, bastante mayores que cero, mostrando así que la simetría puntual alrededor del átomo de Fe no es cúbica. Esta fase se ajustó con una distribución de DC ya que el Fe ve entornos distintos a su alrededor debido probablemente a que átomos de Nb sustituyen a átomos de Fe y Zr. El valor estimado para el DC fue el valor más probable de la distribución. Como ejemplo se muestra una distribución de DC para esta fase en la muestra $Zr_{40}Nb_{30}Fe_{30}$. En la Figura 4.4 se observan 2 máximos principales que corresponderían a valores de DC promedio de 0.35 y 0.80 mm/s aproximadamente.

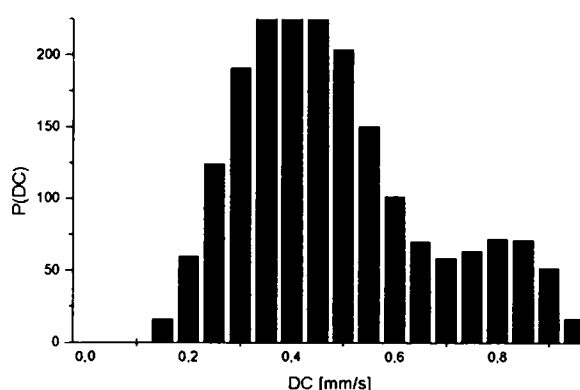


Figura 4.4: distribución de DC para la fase λ_2 en la muestra $Zr_{40}Nb_{30}Fe_{30}$ tratada térmicamente a $900^\circ C$

Las contribuciones de DC menores, que constituyen el entorno más probable en todas las muestras ya que el área cubierta en la distribución es la mayor, se deben probablemente a sustituciones de Fe por Nb. En cambio las contribuciones de DC mayores se deberían a sustituciones de Zr por Nb que son las menos probables ya que observando los valores de medidas de composición con microsonda se ve que el % at. de Zr sólo oscila entre 34 y 38 en esta fase.

El valor promedio del DC aumenta con el contenido de Nb en la fase. Este resultado es esperable debido a la presencia de tres tipos distintos de átomos en la red con distintos radios atómicos.

Los valores de CI sugieren una considerable transferencia electrónica de los átomos de Nb a los de Fe, haciendo que la densidad de electrones s en el núcleo de Fe crezca y el CI disminuya respecto del Fe α . (de hecho es más negativo cuanto más Nb sustituye al Fe).

4.1.2- Fase $(ZrNb)Fe_2$

Se trata de una fase ternaria con estructura cúbica de Laves de tipo $MgCu_2$ (C15). En el sistema binario Zr-Fe existe la fase de Laves cúbica C15 de tipo $MgCu_2$ cuya fórmula es $ZrFe_2$. La misma presenta una región de homogeneidad extendida, marcadamente asimétrica respecto de la composición estequiométrica ($66 < Fe(\%at) < 73$). Esto podría deberse a la diferencia en los tamaños atómicos. Los de Zr pueden ser

sustituídos fácilmente por los de Fe que son considerablemente menores. Los átomos de Fe ocupan los sitios 16d y los de Zr están en las posiciones 8a.

En la muestra $Zr_{30}Nb_5Fe_{65}$ tratada térmicamente a $900^{\circ}C$ se detectó la fase de Laves ternaria C15 $(ZrNb)Fe_2$ presentando una composición aproximada $Zr_{25}Nb_5Fe_{70}$. El parámetro de red calculado fue $a = 0.7029$ nm, valor que concuerda con el del binario $ZrFe_2$ con aproximadamente 28% at. de Zr que es de aproximadamente 0.7028 nm. para una muestra tratada térmicamente a $800^{\circ}C$ [75].

La caracterización hecha por Espectroscopia Mössbauer muestra para esta fase comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente. Se ajustó con una distribución de campos hiperfinos ya que el Fe ve entornos distintos a su alrededor. El valor estimado para el campo hiperfino fue el valor más probable de la distribución. En la misma (Figura 4.4) se observan 2 máximos principales que corresponderían a campos promedio de 8 y 17 Tesla aproximadamente. El valor en la literatura para la fase binaria es de aproximadamente 20 Tesla [72].

El Fe posee distintos entornos debido probablemente a la distribución al azar de los átomos de Zr y Nb en los sitios de la red. Para contribuciones de campo menores (8 Tesla) probablemente el Nb sustituya sitios de Fe y/o de Zr. El Nb es no magnético entonces el campo hiperfino disminuye. Puede observarse que es el entorno menos probable ya que el área cubierta en la distribución es la menor.

El valor de $DC \approx 0$ implica simetría cúbica.

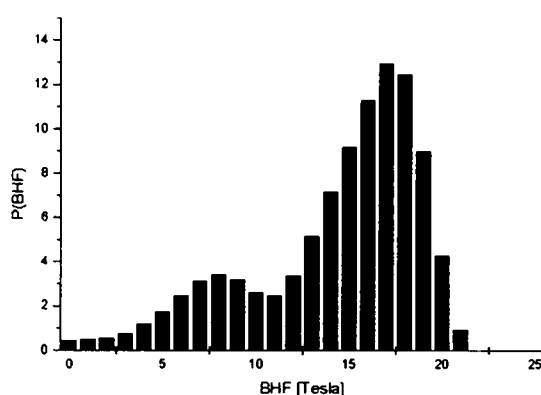


Figura 4.5: distribución de campo hiperfino para la fase $(Zr+Nb)Fe_2$ en la muestra $Zr_{30}Nb_5Fe_{65}$ tratada térmicamente a $900^{\circ}C$

4.1.3- Comparación entre las fases λ_2 (Zr(FeNb)₂) y (ZrNb)Fe₂

Hemos visto que la muestra Zr₃₀Nb₅Fe₆₅ se encuentra en una región de tres fases, dos de las cuales son de Laves C14 y C15.

La fase λ_2 está ubicada en la parte central del diagrama en una región distinta de la conocida fase de Laves hexagonal C14 (ZrNb)Fe₂ [76]. Con la ayuda de los mapas estructurales de Watson y Bennett y de Pettifor, en 3.6 3.7 se verificó la estabilidad de ambas fases de Laves, C14 (λ_2) y C15 (ZrNb)Fe₂. Algo semejante sucede en el sistema Zr-Fe-Mo [77] en el cual se muestra la coexistencia de fases de Laves en el rincón rico en Fe y en el centro del diagrama.

La aparición de distintas fases de Laves ((ZrNb)Fe₂ C15, C36 y C14 y Zr(NbFe)₂ C14 [43]) en el sistema Zr-Nb-Fe al cambiar la composición así como la homogeneidad en rangos de composición extensos puede entenderse también en términos de análisis geométricos, ya que el tamaño atómico de los constituyentes es un factor muy importante que determina los rangos de solubilidad en las fases de Laves.

El cociente ideal de radios atómicos r_A/r_B para formar una fase de Laves AB₂ es igual a 1.225, valor para el cual su energía libre es mínima. En general, se observa que las fases de Laves C14 tienden a ocurrir para cocientes r_A/r_B que no se alejen mucho de 1.225, mientras que para valores mucho más grandes o pequeños es más común la formación de las fases de Laves C15.

En el compuesto ZrFe₂ el cociente $r_{Zr}/r_{Fe}=1.269$ es algo mayor que el valor ideal. Esa es la causa de una región con ancho de composición extendido de la fase en el sistema binario Zr-Fe. Cuando los átomos de Zr son remplazados por átomos de Nb, que son más pequeños, el valor de r_A/r_B decrece y se acerca al ideal, entonces la solubilidad se ve favorecida siempre que el cociente medio de los radios atómicos no esté por debajo de 1.225.

La fase de Laves λ_2 (C14) parece tener menor energía libre que el compuesto pseudobinario de Laves (ZrNb)Fe₂ (C15) ya que abarca un mayor rango de composición.

4.2- Fases Zr β y Nb β

Debemos notar que en el sistema ternario Zr-Nb-Fe existen dos regiones de fase Zr β que corresponderían a los sistemas binarios Zr-Nb y Zr-Fe.

La fase Zr β es una fase bcc de alta temperatura retenida a temperatura ambiente mediante enfriamiento rápido, al igual que la fase Zr β retenida a T ambiente en aleaciones binarias de Zr-Nb con contenidos de Nb mayores que 8% at. [78-79].

Las composiciones químicas medidas para esta fase en el presente trabajo en las muestras tratadas térmicamente figuran en la Tabla 4.2.

Muestra	% at. Zr	% at. Nb	% at. Fe
Zr ₄₀ Nb ₃₀ Fe ₃₀	73.3	23.8	2.9
Zr ₄₀ Nb ₄₀ Fe ₂₀	55.8	42.0	2.2
Zr ₄₀ Nb ₅₀ Fe ₁₀	49.3	47.5	3.2
Zr ₆₁ Nb ₃₀ Fe ₉	67.7	29.7	2.6

Tabla 4.2: composiciones químicas de la fase Zr β en las muestras tratadas térmicamente

Por lo tanto según los resultados experimentales expuestos y tomando en cuenta la solubilidad total del Nb en la fase β en el sistema Zr-Nb a 900° C para cantidades de Nb<40 % at. (1.4, Figura 1.11), la fase Zr β aceptaría hasta $\approx$ 3 % at. de Fe en solución sólida y abarcaría la siguiente región de composición en % at.: Zr (70-97) Nb (0-30) Fe (0-3).

Para la fase Nb β , las composiciones químicas medidas para las muestras tratadas térmicamente figuran en la Tabla 4.3.

Muestra	% at. Zr	% at. Nb	% at. Fe
Zr ₄₀ Nb ₄₀ Fe ₂₀	21.4	77.1	1.5
Zr ₄₀ Nb ₅₀ Fe ₁₀	23.9	74.8	1.3

Tabla 4.3: composiciones químicas de la fase Nb β en las muestras tratadas térmicamente

Por lo tanto según los resultados experimentales del presente trabajo y tomando en cuenta la solubilidad total del Nb en la fase β en el sistema Zr-Nb para cantidades de Nb>79 % at (1.4, Figura 1.11) y del Fe en el sistema Nb-Fe a 900° C que es de

aproximadamente 1.5 % at. (1.4, Figura 1.12), la fase Nb β aceptaría hasta $\approx$ 1.5 % at. de Fe en solución sólida y abarcaría la siguiente región de composición en % at.: Zr (0-25) Nb (75-98.5) Fe (0-1.5).

Así como en el sistema binario Zr-Nb hay una laguna de miscibilidad que a 900° C se extiende en el rango aproximado 40<% at. Nb<79, de lo anterior se desprende que el sistema ternario Zr-Nb-Fe a esa temperatura también presentaría una laguna de miscibilidad. Esta abarcaría el siguiente rango de composición en % at. de Nb: 25-70, aceptando hasta aproximadamente 3 % at. de Fe.

Otro resultado a tener en cuenta es que al ser el Fe estabilizador de la fase Zr α en el sistema Zr-Fe, no puede retener la fase β aún enfriando a velocidades ultra-rápidas para ningún contenido de Fe (hasta 6.8% at. de Fe que es la solubilidad máxima). De estos resultados se ve que la adición de Nb en las aleaciones de Zr-Fe, en las cantidades consideradas en el presente trabajo, es suficiente como para retener importantes cantidades de fase β .

En las muestras con $30 \leq \text{%at. de Nb} \leq 50$ se observó la fase β (bcc). Esta fase presenta una variación del parámetro de red a con la concentración de Nb. El cambio en el parámetro de red puede entenderse en términos del factor de tamaño FT,

$$FT = \frac{r_B - r_A}{r_A} \times 100,$$

r_A, r_B : valores de los radios atómicos del solvente y del soluto respectivamente.

En nuestro caso los factores de tamaño para la fase bcc β son de alrededor del 14% para Nb-Fe, 8% para Zr-Nb y 21% para Zr-Fe. A partir de estos valores vemos que el sistema Zr-Fe no cumple con la regla I de Hume-Rothery (1.1). El factor de tamaño en Zr-Fe no es favorable y esto hace que la solución sólida Zr β (Fe) (fase β bcc proveniente del sistema binario Zr-Fe) no pueda retenerse, como se mencionó anteriormente.

Supongamos que el cambio en el parámetro de red de la fase β sigue la ley de Vegard entonces,

$$a_{Zr\beta(Nb)}(x_{Nb}) = a_{Zr\beta} - (a_{Zr\beta} - a_{Nb\beta})x_{Nb} \quad (1)$$

para una fase pura $Zr\beta(Nb)$, y

$$a_{Zr\beta(Fe)-Nb}(x_{Nb}) = a_{Zr\beta(Fe)} - (a_{Zr\beta(Fe)} - a_{Nb\beta})x_{Nb} \quad (2)$$

para la fase ternaria, donde $Zr\beta(Fe)$ sería la fase de partida con $\approx 3\%$ at. de Fe. En la Figura 4.6 se muestran las dos rectas, en línea llena, definidas por las ecuaciones (1) y (2). El cambio en el parámetro de red de las fases $Zr\beta$ y $Nb\beta$ del presente trabajo corresponde casi a una recta que se trazó mediante interpolación lineal (línea punteada), dando como resultado una recta de la forma $a = 0.3576 - 0.00028 (\% \text{ peso Nb})$. Se observa que a medida que el Zr es sustituido por Nb (como se ve además de las medidas de composición con microsonda para nuestras muestras), el parámetro de red decrece y se aproxima al valor esperado (predicho por la ley de Vegard, ecuación (2)) para la fase $Zr\beta(Fe)-Nb$. Esto significa que el efecto del Fe en el parámetro de red aumenta con la concentración de Nb y se aproxima al del $Nb\beta(Fe)$ puro. Esto puede interpretarse como una desviación de la solución sólida al azar, caso en el cual el parámetro de red seguiría, en promedio, la ley de Vegard.

Este mismo fenómeno de estabilización, con idéntico comportamiento, se da para la estabilización de la fase $Zr\beta(Fe)$ mediante incorporación de Ti en lugar de Nb [80].

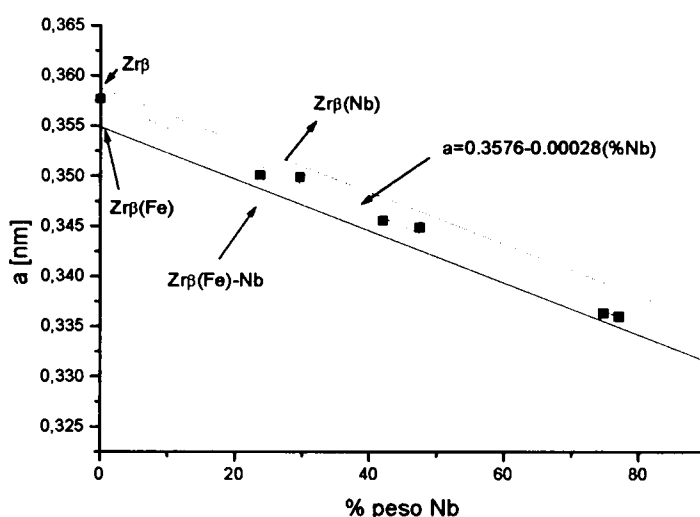


Figura 4.6: variación del parámetro de red de la fase β en función de la concentración de Nb

Nuestros resultados coinciden en gran medida con los de G. J. Cuello y otros [81] quienes estudiaron las propiedades y estabilidad de la fase bcc en el sistema Zr-Nb. Ellos presentan la variación del parámetro de red de la fase bcc de aleaciones de Zr-Nb con distintos contenidos de Nb recopilando datos de otros autores desde 1960 en adelante y sus propios valores obteniendo para el parámetro de red una ecuación del tipo: $a = 0.3587 - 0.00028 (\% \text{ peso Nb})$.

Del análisis Mössbauer surge que el valor de DC mayor para la fase $\text{Zr}\beta(\text{Fe})\text{-Nb}$ comparado con el de la fase $\text{Nb}\beta(\text{Fe})$ ($\sim 0.20 \text{ mm/s}$) implica una mayor distorsión de la simetría alrededor del átomo de Fe respecto de la simetría cúbica. Este resultado era de esperarse debido a la presencia de tres tipos distintos de átomos sustituidos en la red.

Los valores mayores de CI para la fase $\text{Zr}\beta(\text{Fe})\text{-Nb}$ comparados con el de la fase $\text{Nb}\beta(\text{Fe})$ ($\sim -0.22 \text{ mm/s}$ [80] para una muestra con $\sim 3\%$ at. de Fe), significan que la densidad de electrones s en el núcleo de Fe en $\text{Zr}\beta$ es menor que la que hay en $\text{Nb}\beta(\text{Fe})$. La transferencia de carga desde el Zr al Fe es menor que la observada desde el Nb al Fe. Esta transferencia de carga menor es debida parcialmente al hecho de que las bandas $5s$ (0.9502 aJ) y $4d$ (1.1246 aJ) del Zr tienen energía más alta comparadas con las $5s$ (0.8761 aJ) y $4d$ (0.9761 aJ) para el Nb, ($\text{aJ} = 10^{-18} \text{ J}$).

4.3- Fase λ_1 - $\text{Fe}(\text{NbZr})_2$

En las muestras con $30 \leq \% \text{ at. Fe} \leq 45$ fue identificada una fase cúbica de estructura tipo Ti_2Ni . A 900° C presenta un amplio rango de estabilidad de composiciones para las muestras estudiadas en este trabajo:

$$54 < \% \text{ at Zr} < 58$$

$$8 < \% \text{ at Nb} < 16$$

$$30 < \% \text{ at Fe} < 35$$

El contenido de Nb en esta fase crece con el contenido de Nb en la aleación del siguiente modo:

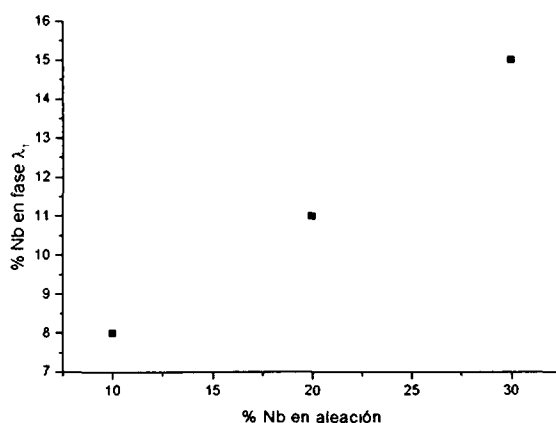


Figura 4.7: variación del contenido de Nb en la fase λ_1 con el contenido de Nb en las aleaciones

Comparando los valores de composición obtenidos en este trabajo con resultados de trabajos anteriores [24-27] para aleaciones de Zr-Nb-Fe con composiciones variables ($41 < \text{Zr} < 97$, $0.5 < \text{Nb} < 32$, $0.6 < \text{Fe} < 38$),

$$55 < \% \text{ at Zr} < 65$$

$$0.5 < \% \text{ at Nb} < 11.6$$

$$\% \text{ at Fe} \approx 32$$

y considerando que no se contraponen con valores encontrados en la literatura para precipitados de esta fase [16, 19, 20], podemos decir que esta fase abarcaría el siguiente rango de composiciones:

$$54 < \% \text{ at Zr} < 64.5$$

$$0.5 < \% \text{ at Nb} < 16$$

$$30 < \% \text{ at Fe} < 35$$

Esto modificaría levemente la última revisión del diagrama propuesto por Raghavan [43].

Desde el punto de vista de la caracterización hecha por Espectroscopia Mössbauer podemos decir que se trata de una fase paramagnética a temperatura ambiente. Los valores para los desdoblamientos cuadrupolares (Tabla 4.4) muestran escasa distorsión de la simetría cúbica puntual alrededor del átomo de Fe. Se observa además una variación del D.C que según se ve oscila entre 0.23 y 0.30 mm/s. Para explicar este hecho recurriremos a los datos de composición obtenidos mediante microsonda electrónica. Los átomos de Zr, como ya se dijo anteriormente, pueden ser sustituidos fácilmente por los de Nb que son considerablemente menores. El D.C en los metales depende, además de la contribución de la red cristalina a la cual supondremos en este caso que no varía, de la contribución de los electrones de conducción, es decir, de la distribución de la densidad de los electrones d en el entorno del átomo de Fe (2.4.5.3). Esta contribución es muy importante. Igrushin y col. [82] proponen un mecanismo en el cual esta distribución de electrones 3d está influida por la distancia entre los átomos de Fe más cercanos. Luego, al sustituir el Zr por el Nb, esta distancia decrece, al menos para átomos de Fe cercanos a los átomos de Nb. Esto resulta en un incremento de la densidad de electrones 3d y en consecuencia en un incremento en el apantallamiento de los electrones de conducción, con lo cual se obtiene una magnitud cada vez menor para el D.C a medida que más átomos de Nb rempazan a los de Zr.

Muestra	% at. Nb	DC [mm/s]
Zr ₄₅ Nb ₁₀ Fe ₄₅	8	0.30
Zr ₄₀ Nb ₂₀ Fe ₄₀	11	0.25
Zr ₄₀ Nb ₃₀ Fe ₃₀	15	0.23

Tabla 4.4: variación del DC con la composición de Nb para la fase λ_1

Por otra parte, Zavaliy y otros estudiaron las propiedades de absorción y desorción del compuesto Zr₄Fe₂O_{0.6} que posee estructura cristalina de tipo Ti₂Ni. En el artículo publicado [34] dan las características cristalográficas, los parámetros hiperfinos y las propiedades magnéticas de este compuesto.

En el análisis del espectro Mössbauer a temperatura ambiente encuentran un solo doblete con un ancho de línea casi equivalente al natural; en cambio el espectro a la temperatura del He líquido (4.2 K) presenta una línea ensanchada que indicaría la

inminente presencia de un campo magnético débil. De allí se deduce que a bajas temperaturas esta fase presentaría carácter magnético.

Al igual que la presencia de O en el sistema Zr-Fe posibilita la aparición de la fase $\text{Zr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.6}$ con estructura cúbica de tipo Ti_2Ni , como se dijo en 1.2.1, lo mismo sucedería con la introducción de Nb en la fase Zr_2Fe (bct) correspondiente al sistema binario Zr-Fe. Esta fase se desestabilizaría en presencia de Nb transformándose en la fase ternaria λ_1 [24-27].

Con el fin de determinar si la fase λ_1 se comporta del mismo modo que el compuesto $\text{Zr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.6}$ cuando es sometida a un análisis Mössbauer se intentó tener a la fase λ_1 lo más "aisladamente" posible en alguna de nuestras muestras. Se decidió entonces tomar la muestra $\text{Zr}_{40}\text{Nb}_{20}\text{Fe}_{40}$, perteneciente a un campo bifásico, y correr un espectro Mössbauer a baja temperatura para observar el comportamiento de esta fase. Si bien la capacidad del crióstato empleado en nuestro laboratorio no nos permite llegar a temperaturas tan bajas como 4.2 K se pudo tomar un espectro a 15 K y se observó el comportamiento reflejado en la Figura 4.8.

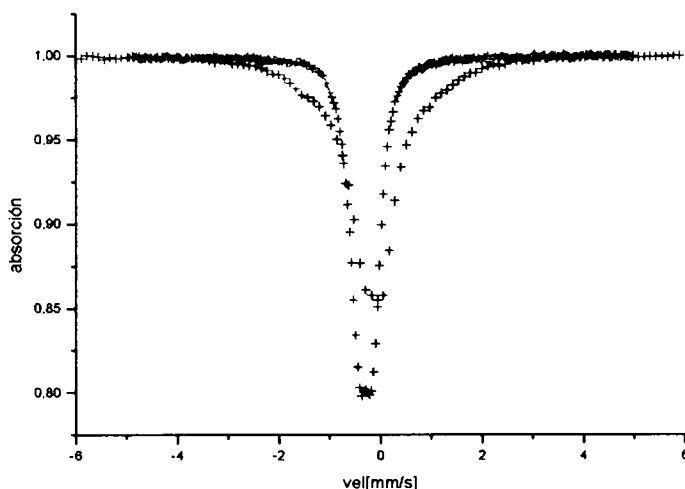


Figura 4.8: espectros correspondientes a la muestra $\text{Zr}_{40}\text{Nb}_{20}\text{Fe}_{40}$ tratada térmicamente a 900°C durante 4 meses tomados a temperatura ambiente (rojo) y a 15 K (azul).

De la figura se deduce entonces que la fase λ_1 podría presentar carácter magnético a bajas temperaturas.

CAPITULO 5: Conclusiones

5.1- Fases de Laves

* Se identificaron experimentalmente dos fases de Laves: λ_2 Zr(FeNb)₂ (C14) y (ZrNb)Fe₂ (C15).

5.1.1- Fase λ_2 , Zr (FeNb)₂

* Estructura de Laves hexagonal de tipo MgZn₂ (C14) presenta estabilidad en un amplio rango de composición a 900° C:

- Rango de existencia inferior respecto del contenido de Fe: ~ 30% at. Fe, 34% at. Zr y 36% at. Nb

- Rango de existencia superior respecto del contenido de Fe: ~ 55% at. de Fe, 5% at. de Nb y 40% at. de Zr.

* Al aumentar la concentración de Nb aumentan los parámetros de red de esta fase en forma lineal, comportamiento que condice con la sustitución de Fe por Nb.

* Como consecuencia del amplio rango de composiciones que abarca, el Fe en esta fase ve entornos distintos a su alrededor debido probablemente a que átomos de Nb sustituyen a átomos de Fe y a algunos átomos de Zr produciendo una distribución de DC.

* Se calcularon parámetros de red y se asignaron parámetros Mössbauer para composiciones que no figuraban en la literatura. El parámetro de red *a* varía entre 5.0830 y 5.3441 Å y el *c* varía entre 8.3151 y 8.6654 Å para las composiciones

estudiadas. Los valores medios de la distribución de DC varían entre 0.27 y 0.51 mm/s y los de CI varían entre -0.18 y -0.30 mm/s para las composiciones estudiadas.

5.1.2- Fase (ZrNb)Fe₂

* Estructura cúbica de Laves de tipo MgCu₂ (C15),

* En esta fase el Fe posee distintos entornos debido probablemente a la distribución al azar de los átomos de Zr y Nb en los sitios de la red produciendo una distribución de campos hiperfinos.

5.2- Fase β (bcc)

* La fase β bcc es estable en aleaciones con contenidos de Nb en % at. entre 30 y 50.

* Rango de composición en % at para la fase Zr β : Zr (70-97) Nb (0-30) Fe (0-3).

* Rango de composición en % at para la fase Nb β : Zr (0-25) Nb (75-98.5) Fe (0-1.5).

* El sistema ternario Zr-Nb-Fe a 900° C, al igual que el binario Zr-Nb, presentaría una laguna de miscibilidad en el rango de composición en % at. de Nb: 25-70, aceptando hasta aproximadamente 3 % at. de Fe.

* El cambio en el parámetro de red de las fases Zr β y Nb β corresponde a una recta. A medida que el Zr es sustituido por Nb, el parámetro de red decrece y se aproxima al valor predicho por la ley de Vegard para la fase Zr β (Fe)-Nb. Esto significa que el efecto del Fe en el parámetro de red aumenta con la concentración de Nb y se aproxima al del Nb β (Fe) puro.

* Se calcularon parámetros de red y se asignaron parámetros Mössbauer para composiciones que no figuraban en la literatura. El parámetro de red a varía entre 3.3602 y 3.5009 Å para las composiciones estudiadas. Los valores de DC varían entre

0.22 y 0.28 mm/s y los de CI varían entre -0.09 y -0.20 mm/s para las composiciones estudiadas.

5.3- Fase λ_1 , $\text{Fe}(\text{NbZr})_2$

* Estructura cúbica de tipo Ti_2Ni

* Rango de composición en % at.: $54 < \% \text{ at Zr} < 64.5$, $0.5 < \% \text{ at Nb} < 16$, $30 < \% \text{ at Fe} < 35$.

* Esta fase presentaría carácter magnético a bajas temperaturas.

5.4- Modelos teóricos de predicción de estructuras cristalinas

* Se extendió la validez del modelo de predicción de Pettifor para fases de Laves de sistemas pseudobinarios de elementos de transición, verificándose para los resultados obtenidos en el sistema Zr-Nb-Fe.

Salvo las excepciones para los compuestos $\text{Zr}(\text{Cr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2$ y ZrCr_2 , las fases de Laves aparecen separadas en estructuras cúbicas y hexagonales.

*Con la ayuda de los mapas estructurales de Watson y Bennett y de Pettifor se verificó la estabilidad de ambas fases de Laves, $\lambda_2 (\text{FeNb})_2$ y $(\text{ZrNb})\text{Fe}_2$, constatándose los resultados experimentales.

5.5- Propuesta de corte isotérmico a 900° C para el sistema Zr-Nb-Fe

Los resultados obtenidos en el presente trabajo se resumen en un esquema del diagrama de fases a 900° C (Figura 5.1) que introduce modificaciones a la última revisión de dicho diagrama [43].

Es importante destacar que para llegar a esta conclusión final se aprovecharon las distintas informaciones que brinda cada una de las técnicas utilizadas, lo que las hace

complementarias entre sí. Esta característica aporta a la confiabilidad de los resultados experimentales obtenidos.

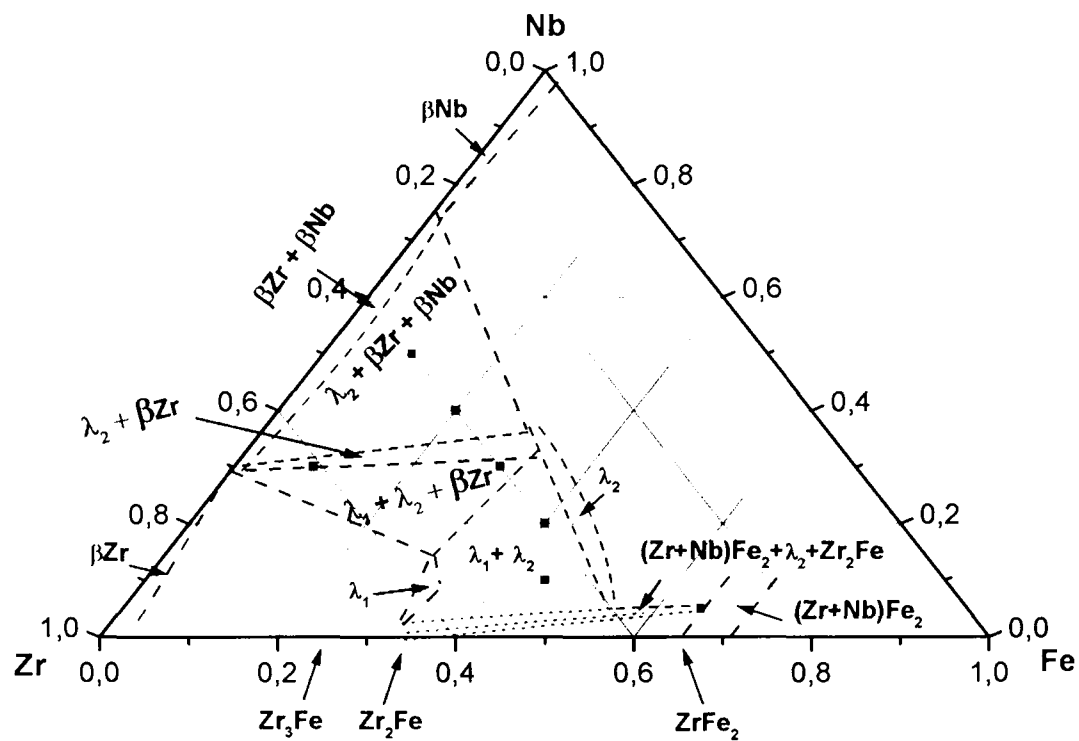


Figura 5.1: esquema del diagrama de fases Zr-Nb-Fe a 900° C.

■ muestras estudiadas

Apéndice [59-64]

A.1- El efecto Mössbauer

El efecto Mössbauer consiste en la **emisión sin retroceso** de fotones γ provenientes de ciertos núcleos radioactivos que luego son **absorbidos resonantemente** por otros núcleos cercanos. El proceso de absorción resonante es altamente sensible a pequeñas diferencias entre las energías de los fotones ya que los anchos de línea de las transiciones son mucho menores que las energías involucradas. La resolución del efecto Mössbauer es del orden de una parte en 10^{12} ; por esta razón resulta muy útil a la hora de estudiar la estructura nuclear y atómica de los materiales a través de las interacciones eléctricas y magnéticas entre el núcleo activo Mössbauer y su entorno (comúnmente denominadas **interacciones hiperfinas**).

A.1.1- Conceptos básicos

Los núcleos en los átomos sufren transiciones de niveles de energía a menudo asociadas con la emisión o absorción de rayos γ . Sus entornos circundantes (electrónicos y magnéticos) pueden cambiar o separar dichos niveles de energía. Estas modificaciones brindan información sobre el entorno local del átomo en un sistema. Sin embargo la obtención de esa información no es sencilla ya que básicamente se presentan dos obstáculos:

- Las interacciones hiperfinas entre el núcleo y su entorno son extremadamente pequeñas.
- El retroceso del núcleo cuando el rayo γ es emitido o absorbido previene la resonancia.

A.1.1.1- Absorción resonante y emisión sin retroceso

En una transición entre dos niveles de energía, la frecuencia del fotón emitido tiene un ancho natural de línea que resulta de la vida media finita del estado excitado. Si este fotón incide en un sistema similar en su estado fundamental hay cierta probabilidad de que sea reabsorbido y lleve al sistema al estado excitado. Este fenómeno es denominado **absorción resonante** de fotones.

Un núcleo libre durante la emisión o absorción de un rayo γ retrocede, debido a la conservación del momento, con una energía de retroceso E_R (Figura A.1). El rayo γ emitido tiene una energía E_R veces menor que la energía de la transición nuclear pero para ser absorbido resonantemente debe ser E_R veces mayor que la energía de transición debido al retroceso del núcleo absorbente. Para lograr la resonancia debe recuperarse la energía perdida en el retroceso de alguna manera.



Figura A.1: Retroceso de núcleos libres en emisión o absorción de un rayo γ

Como los átomos tienen movimiento térmico al azar la energía del γ tendrá un ancho de valores E_D debido a la agitación térmica por efecto Doppler (ensanchamiento Doppler). Esto producirá un perfil de energías emitidas y absorbidas como el de la Figura A.2. El ancho de línea natural también influirá. La incerteza en la vida media del estado excitado, Δt , está relacionada con la incerteza en la energía del estado excitado, ΔE , mediante el principio de incerteza de Heisenberg

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar .$$

Valores típicos del ensanchamiento de la línea en este caso son del orden de 10^6 veces menores que los debidos a E_R y E_D para átomos aislados y en consecuencia pueden despreciarse.

Entonces para producir una señal resonante las dos energías tienen que superponerse. Esto se muestra exageradamente en el área sombreada de la Figura A.2 ya que en la

realidad el área es extremadamente pequeña (una millonésima o menos de los γ caen en esa región), motivo por el cual sería una técnica poco práctica.

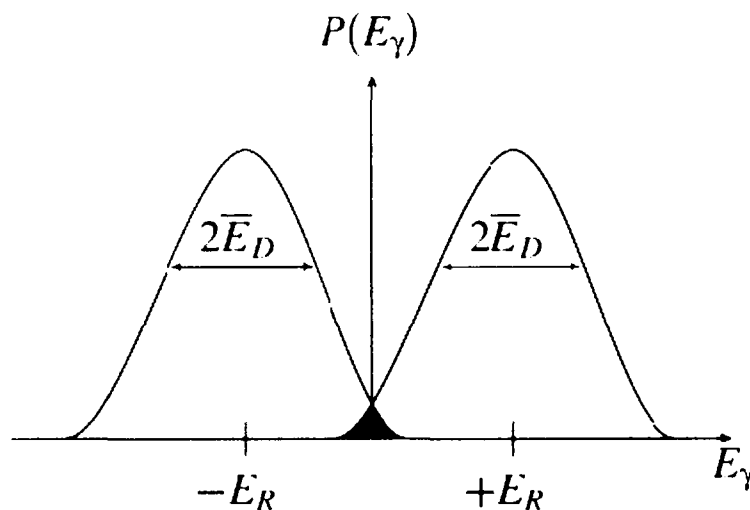


Figura A.2: Distribuciones de energía para el rayo γ para emisión y absorción en átomos libres. La superposición está sombreada en rojo pero no está a escala ya que es extremadamente pequeña.

Sin embargo cuando los átomos están en una matriz sólida, o sea cuando se considera la interacción con la red, la masa efectiva del núcleo es la del cristal y por lo tanto es mucho más grande. Entonces E_R y E_D , que son inversamente proporcionales a la masa, disminuyen haciéndose despreciables. Aunque el núcleo esté ligado a la red aún puede vibrar. La energía de retroceso puede ser transmitida a la red excitando estados vibracionales a través de la creación de fonones. Si la energía del γ es suficientemente baja el retroceso del núcleo es demasiado pequeño como para ser transmitido como un fonón (no se producen fonones). En ese caso el sistema completo retrocede con E_R prácticamente cero, o sea, toda la energía de la transición va al fotón emitido. A este fenómeno se lo denomina **emisión sin retroceso** (Figura A.3).

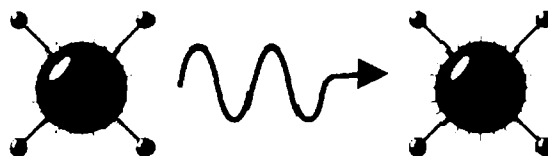


Figura A.3: Emisión o absorción libre de retroceso de un rayo γ cuando los núcleos están en una matriz sólida (red cristalina).

La probabilidad de tal evento está gobernada por el factor libre de retroceso, f , que está dado por

$$f = \exp\left(\frac{-E_\gamma^2 \langle x^2 \rangle}{\hbar c^2}\right)$$

donde $\langle x^2 \rangle$ es la amplitud vibracional cuadrática media del núcleo emisor o absorbente y E_γ es la energía del gamma.

Se puede ver que f decrece exponencialmente con el cuadrado de la energía del rayo gamma; por eso el efecto Mössbauer sólo se detecta en isótopos con un estado excitado muy bajo. El otro factor dependiente, $\langle x^2 \rangle$, es función de la fuerza de unión y de la temperatura. El óptimo factor f , y por consiguiente la mejor relación señal/ruido, se obtiene para isótopos con estados excitados muy bajos a temperaturas bien por debajo de sus temperaturas de Debye, θ_D . Un buen ejemplo es el Fe^{57} , con una energía de rayo gamma Mössbauer de 14.4 keV y θ_D de 470 K, que permite registrar fuertes señales a temperatura ambiente.

A.1.2 Espectros Mössbauer

La espectroscopia Mössbauer **de transmisión** utiliza los γ emitidos por una fuente radioactiva para estudiar una muestra. La fuente contiene el núcleo del isótopo Mössbauer embebido en una matriz rígida para asegurar un alto factor f . Los γ emitidos pasan a través del material a ser estudiado y los que son transmitidos a través del absorbente son detectados y contados.

Si los núcleos en la fuente y en el absorbente están en entornos idénticos, las energías de transición también serán idénticas y se producirá un espectro de una sola línea de absorción como se muestra en la Figura A.4.

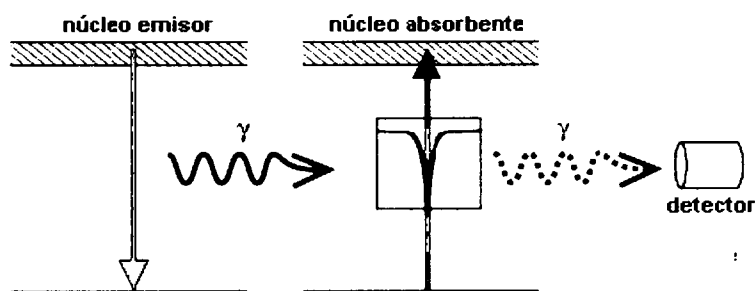


Figura A.4: Espectro Mössbauer simple proveniente de fuente y absorbente idénticos

Sin embargo como el entorno de los núcleos en un sistema a estudiar suele ser diferente al de la fuente, la energía de la transición nuclear será distinta. Para detectar esto es necesario cambiar la energía de los rayos γ porque, como ya se dijo, los cambios de energía causados por las interacciones hiperfinas que se quieren observar son muy pequeños (del orden de billones de un eV). La pregunta obvia es: ¿cómo hacerlo?. Pues bien, se pueden lograr pequeñas variaciones en la energía del rayo γ original mediante efecto Doppler. La fuente γ puede moverse acercándose y apartándose del absorbente. Como se desea una escala de energía lineal, se requiere que iguales intervalos de tiempo se correspondan con iguales incrementos de velocidad. En definitiva se pide aceleración constante, o sea, que el movimiento sea parabólico en el tiempo. Se hace oscilar entonces la fuente radioactiva con una velocidad de unos pocos mm/s. Fracciones de mm/s comparadas con la velocidad de la luz (3×10^4 mm/s) dan los diminutos corrimientos de energía necesarios para observar las interacciones hiperfinas. Cuando la energía modulada del γ coincide precisamente con la energía de una transición nuclear en el absorbente los rayos γ son resonantemente absorbidos y se ve un pico (el detector no advierte ese cuanto de energía y en consecuencia registra un mínimo). Como esto se observa en los rayos γ transmitidos, la muestra debe ser suficientemente delgada como para permitir que los rayos γ pasen a través de ella. Por conveniencia la escala de energía de un espectro Mössbauer se da en términos de la velocidad de la fuente (a través del efecto Doppler), como se muestra en la Figura A.5.

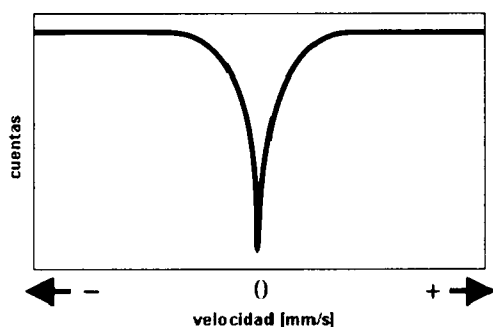


Figura A.5: Espectro simple que muestra la escala de velocidades y el movimiento de la fuente relativo al absorbente

A.1.3- Resolución

Para átomos aislados habíamos ignorado el ancho natural de línea porque era totalmente despreciable frente a E_R (A.1.1.1). Sin embargo, en los eventos sin retroceso E_R es 0 y por consiguiente el ancho de línea natural del estado nuclear excitado, que está relacionado con la vida media de este estado antes de que decaiga mediante la emisión del γ , se convierte en el límite mayor de resolución de las energías del rayo gamma. Para el isótopo Mössbauer más común, el Fe^{57} , este ancho de línea Γ es de 4.67×10^{-9} eV. Comparado con la energía del gamma Mössbauer de 14.4 keV da una resolución de aproximadamente 1 en 10^{12} . Este es un nivel increíblemente alto de resolución de energía y es del orden de las interacciones hiperfinas nucleares. Por lo tanto el efecto Mössbauer puede utilizarse para explorar el entorno electrónico de una muestra a través de las interacciones hiperfinas.

A.1.4- Isótopos Mössbauer

Como la resonancia se da únicamente cuando las energías de transición de los núcleos emisor y absorbente coinciden, el efecto será específico de cada isótopo. El número de eventos libres de retroceso (y por consiguiente la intensidad de la señal) depende fuertemente de la energía del γ , por lo tanto el efecto Mössbauer sólo se detectará en isótopos con estados excitados muy bajos. Por otra parte, como se mencionó

El factor de Lamb-Mössbauer es uno de los coeficientes que determina el área del pico Mössbauer, A , en función de la concentración de las especies atómicas. Como la relación es monótonica (cercana a la proporcionalidad), cuanto más alta la concentración y el factor de Lamb-Mössbauer de una dada especie atómica, mayor será su parte del área total del espectro. En la aproximación de absorbente delgado, por ejemplo, para el área del pico A_k de la k^{ma} especie atómica Mössbauer, tenemos,

$$A_k \propto f_{a,k} c_{a,k},$$

donde $f_{a,k}$ es el factor de Lamb-Mössbauer de la k^{ma} especie atómica Mössbauer en el absorbente y $c_{a,k}$ es la concentración de la misma especie en el absorbente.

A.1.6- Análisis Cuantitativo

En espectroscopia Mössbauer, como en otros métodos espectroscópicos, el análisis cuantitativo se basa en la determinación de las áreas de los picos.

Tomemos el caso de una fuente idealmente delgada y de un absorbente no tan idealmente delgado con factores de Lamb-Mössbauer f_f y f_a respectivamente.

La probabilidad de que un fotón resonante pase a través del absorbente puede expresarse como,

$$T(u) = \exp(-\mu_a d_a) \left[(1 - f_s) + \frac{f_s \Gamma}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{(E - E_0(1 + u/c))^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \exp\left(-\tau_a \frac{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}{(E - E_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}\right) dE \right]$$

conocida como **integral de transmisión**.

u : velocidad de la fuente relativa al absorbente en el momento de la emisión del fotón

Γ : ancho de línea natural de la transición Mössbauer determinado por la relación

$\Gamma T_{1/2} = \hbar \ln 2$ (donde $T_{1/2}$ es la vida media del estado excitado del núcleo Mössbauer)

μ_a : coeficiente de absorción electrónica

τ_a : espesor efectivo del absorbente

El **espesor efectivo** del absorbente τ_a es proporcional al número de átomos Mössbauer en la unidad de volumen del absorbente (v_a), y al espesor del absorbente (d_a):

$$\tau_a = \sigma_0 d_a f_a v_a,$$

σ_0 : máxima sección transversal de resonancia.

El área (intensidad) A_T del pico de transmisión puede expresarse,

$$A_T = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{T(\infty) - T(u)}{T(\infty)} du = \frac{\pi f_s}{2} \tau_a \exp\left(-\frac{\tau_a}{2}\right) \left[I_0\left(\frac{\tau_a}{2}\right) + I_1\left(\frac{\tau_a}{2}\right) \right],$$

I_0, I_1 : funciones de Bessel modificadas de 1° tipo.

El contorno del espectro Mössbauer normalizado se puede expresar mediante la integral de transmisión:

$$S(u) = (1 - b) \frac{T(\infty) - T(u)}{T(\infty)},$$

b : fracción de fotones que no se origina a partir de la transición Mössbauer. El área del espectro normalizado es:

$$A_S = (1 - b) A_T.$$

Implícitamente la ecuación define el área del pico como función creciente del espesor efectivo (siendo este último proporcional a la concentración de los átomos resonantes), parámetro más importante del análisis cuantitativo. El número de átomos resonantes en la unidad de volumen del absorbente (v_a) se calcula a partir del área con una computadora.

En la **aproximación de absorbente delgado** ($\tau_a < 0.1$), se puede mostrar que el área del pico es proporcional a la concentración de átomos Mössbauer:

$$A \approx k \tau_a = k \sigma_0 d_a f_a v_a = k \sigma_0 d_a f_a n_a a,$$

α : abundancia fraccional del isótopo Mössbauer (por ej., la del Fe^{57} en el hierro natural)

n_a : número de átomos del elemento Mössbauer estudiado (por ej., Fe) por unidad de volumen del absorbente

k : esta constante incluye otras constantes y parámetros que involucran el fondo y efectos de matriz

Esta ecuación también muestra que el área del pico es proporcional al número de átomos Mössbauer en una muestra delgada.

Aunque la aproximación es muy usada cuando se recurre a la espectroscopia Mössbauer como herramienta del análisis cuantitativo, el error relativo cometido es $\sim 5\%$ aún con $\tau_a = 0.1$.

Para la determinación de la concentración n_a es necesario conocer todos los parámetros en la ecuación anterior. Sin embargo, en la mayoría de los casos, los valores exactos del factor de Lamb-Mössbauer f_a y de la constante k son desconocidos. En esos casos, se dibujan gráficos de calibración midiendo los espectros de una serie de muestras análogas con distintas concentraciones conocidas. Para el mismo propósito también se utilizan patrones internos.

Las concentraciones relativas de las especies Mössbauer individuales se pueden determinar con más precisión que las concentraciones absolutas respectivas.

A.1.7- Evaluación de espectros

La forma más precisa de ajustar un espectro sería considerando la integral de transmisión presentada en 2.4.9. Muy a menudo, sin embargo, se considera la forma de pico Lorentziana simple:

$$L(u) = \frac{1}{\pi} \frac{W}{2} \frac{A}{(u - u_0)^2 + \left(\frac{W}{2}\right)^2} = \left(\frac{W}{2}\right)^2 \frac{h}{(u - u_0)^2 + \left(\frac{W}{2}\right)^2},$$

donde u_0 es la posición (mm/s), W es el ancho medio a mitad de pico (doble de la incerteza en la energía del estado excitado (Γ)), A es el área, y h es la altura del pico. Esta puede ser una buena aproximación si el absorbente es suficientemente delgado (el espesor efectivo τ_a deberá ser <1) y si el número de picos superpuestos no es muy grande (<10).

Para el análisis de materiales cuyos espectros consisten en un gran número de picos superpuestos (por ej. metales amorfos), para ajustar los picos se usa el producto (o la convolución) de Lorentzianas y Gaussianas (funciones de Voigt).

El ajuste se hace mediante el método de cuadrados mínimos utilizando una función teórica modelo, S , apropiada (por ej. una combinación lineal de Lorentzianas). En este procedimiento se minimiza la suma

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^k \frac{1}{N_i} \left[N_i - S(i, \vec{P}_{pico}) \right]^2,$$

N_i : número de cuentas almacenadas en el i -ésimo canal

k : número total de canales

La función S está determinada por el vector que contiene los parámetros del pico, $\vec{P}_{pico}$, que a su vez está compuesto por los vectores individuales de la línea de base ($\vec{p}_0$) y de los picos ($\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_n$).

Cada vector $\vec{p}_j$ representa un conjunto de tres parámetros que caracterizan la posición, el ancho y la profundidad del pico.

En la aproximación de absorbente delgado para relacionar el vector de los parámetros Mössbauer $\vec{P}_M$ (compuesto por los corrimientos isoméricos, desdoblamientos cuadrupolares, desdoblamientos magnéticos, etc.) con el vector de los parámetros del pico se utiliza una transformación lineal:

$$\vec{P}_M^T = \mathbf{T} \vec{P}_{pico}^T + \vec{C}^T,$$

donde las restricciones quedan determinadas por los elementos de la matriz transformación $\mathbf{T}$ y el vector constante $\vec{C}$. El supraíndice T indica que son vectores columna.

Para poder evaluar el espectro se debe hacer alguna hipótesis sobre la relación entre los picos espectrales y ésta se validará o no luego mediante el ajuste mismo. La hipótesis debe basarse en el conocimiento previo del material bajo estudio. Mirando el espectro se debe determinar en primer lugar el número de picos espectrales.

En definitiva el espectro observado será entonces la envolvente de la superposición de espectros individuales (que no son más que conjuntos de líneas Lorentzianas vinculadas a través de sus parámetros hiperfinos característicos) a los que se los denomina **subespectros**.

Las asignaciones de cada subespectro a una especie Mössbauer en particular (fase o sitio cristalográfico) está basada en la comparación del patrón obtenido con un espectro de referencia, el cual puede obtenerse midiendo un material patrón o a través de datos publicados en la literatura. En algunos casos también pueden construirse teóricamente mediante simulación computacional.

Referencias

- [1] J. P. Mardon, D. Charquet, J. Senevat, in: Proceedings of the International Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance, ANS, (1994) 643
- [2] J. P. Mardon, G. Garner, P. Bealu, D. Charquet, J. Senevat, in: Proceedings of the International Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance, ANS, (1997) 405
- [3] J. P. Mardon, D. Charquet, J. Senevat, ASTM STP 1354 (2000) 505
- [4] A. V. Nikulina, J. Nuc. Mat. 238 (1996) 205
- [5] V. N. Shishov, M. M. Peregud, A. E. Nikulina, S. N. Akhromov, A. E. Novoselov, G. P. Koblyyansky, Z. E. Ostrovsky, V. K. Shamardin, in: Proceedings of the 13th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP, 1423 (2002), 758
- [6] V. A. Markelov, V. Z. Rafikov, S. A. Nikulin, V. I. Goncharov, V. N. Shishov, A. Yu. Gusev, E. K. Chesnokov, Phys. Metals Metall. 77 (1994) 380
- [7] G. P. Sabol, G. R. Kilp, M. G. Balfour, E. Roberts, in: Proceedings of the 8th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP, 1023 (1989), 227
- [8] R. Kapoor, S. L. Wadekar, J. K. Chacravartty, Mater. Sci. Eng. A: Struct. Mater. 328 (2002) 324
- [9] Y. Kim, S. Kim, J. Nuc. Mat. 270 (1999) 147
- [10] T. R. G. Kutty, T. Jarvis, C. Ganguly, J. Nuc. Mat. 246 (1997) 189
- [11] P. Mukherjee, P. M. G. Nambisson, P. Sen, P. Barat, S. K. Bandyopadhyay, J. Nuc. Mat. 273 (1999) 338
- [12] P. Mukherjee, P. Barat, S. K. Bandyopadhyay, P. Sen, S. K. Chattopadhyay, S. K. Chatteyie, A. K. Meikap, M. K. Mitra, Metall. Mater. Trans. A 31 (2000) 2405
- [13] J. A. Sawicki, J. Nuc. Mat. 264 (1999) 169
- [14] M. Canay, C. A. Danon, D. Arias, J. Nuc. Mat. 280 (2000) 365

- [15] O. T. Woo, G. J. C. Carpenter, in: 741 Proceedings of the XIIth International Congress for Electron Microscopy, AECL Report, 10264 (1990) 132
- [16] V. N. Shishov, A. V. Nikulina, V. A. Markelov, M. M. Peregud, A. Kozlov, S. Averin, S. Kolbenkov, A. Novoselov, in: Proceedings of the 11th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP, 1295 (1996), 603
- [17] C. Toffolon-Masclet, J. C. Brachet, C. Servant, L. Legras, D. Charquet, P. Barberis, J. P. Mardon, in: Proceedings of the 13th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP, 1423 (2002), 361
- [18] V. V. Petkov, E. E. Cherkashin, Dopovidi Akademi Nauk Ukrain's'koi Rsr, Seriya A, Fiziko-tekhnichni ta matematichni nauki 32 (1972) 276
- [19] C. Toffolon-Masclet, J. C. Brachet, G. Jago, J. Nuc. Mat. 305 (2002) 224
- [20] P. Barberis, D. Charquet, V. Rebeyrolle, J. Nuc. Mat. 326 (2004) 163
- [21] Z. M. Alekseeva, N. V. Korotkova, Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Metally, N° 1 (1989) 199
- [22] N. V. Korotkova, Z. M. Alekseeva, Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Metally, N° 3 (1989) 207
- [23] V. Raghavan (Ed.), Phase Diagrams of Ternary Fe Alloys, part 6b, 248, Indian Institute of Metals, Calcutta, (1992) 1031
- [24] C. Ramos, C. Saragovi, M. Granovsky, D. Arias. Hyp. Interact. 122 (1999) 201-207
- [25] M. S. Granovsky, M. Canay, E. Lena, D. Arias, J. Nuc. Mat. 302 (2002) 1
- [26] C. Ramos, C. Saragovi, M. Granovsky, D. Arias. Hyp. Interact. 139/140 (2002) 363-368
- [27] C. Ramos, C. Saragovi, M. Granovsky, D. Arias. J. Nuc. Mat. 312 (2003) 266-269
- [28] D. R. Askeland, La Ciencia e Ingeniería de los Materiales (1987)
- [29] W. F. Smith, Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales, 2ed. (1993)
- [30] P. Villars, L. D. Calvert, Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases, 2nd ed. Materials Park, OH: ASM (1991), IV 4715
- [31] M. V. Nevitt, J. W. Downey, R. A. Morris, Trans. Metall. Soc. AIME, 218 (1960) 1019
- [32] F. Aubertin, U. Gonser, S.J. Campbell, H. G. Z. Wagneer, Z. Metallkd. 76 (1985) 237
- [33] I. Yu. Zavaliy, J. Alloys Compd. 291 (1999) 102

- [34] I. Yu. Zavaliy, A. B. Riabov, V. A. Yartys, G. Wiesinger, H. Michor, G. Hilscher, *J. Alloys Compd.* 265 (1998) 6
- [35] C. Barret, B. Massalski, *Structure of metals crystallographic methods, principles, and data* (1966), pp. 256
- [36] W.B. Pearson, *A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys* (1958), pp. 657
- [37] R. W. Wyckoff, *Crystal structures* (1948), vol. I, pp. 365
- [38] W.B. Pearson, *A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys* (1958), pp. 660
- [39] Integral Scientist Periodic Table for Windows and the Web a product of Qivx Inc.
- [40] D. Arias, M. S. Granovsky, J. P. Abriata, "Phase Diagrams of Binary Iron Alloys ", H. Okamoto, Ed., ASM International, Materials Park, OH (1993) 467
- [41] H. Okamoto, "Nb-Zr (Niobium-Zirconium)", *J. Phase Equilibria*, 13 N° 5, (1992) 577
- [42] H. Okamoto, "Fe-Nb (Iron-Niobium)", *J. Phase Equilibria*, 14 N° 5, (1993) 650
- [43] V. Raghavan, "Fe-Nb-Zr (Iron-Niobium-Zirconium)", *J. Phase Equilibria* 24 N° 4 (2003) 354
- [44] R. E. Watson, L. H. Bennett, *Acta Metall.* 32 (1984) 477
- [45] R. E. Watson, L. H. Bennett, *Acta Metall.* 32 (1984) 491
- [46] R. E. Watson, L. H. Bennett, *Acta Metall.* 30 (1982) 1941
- [47] L. H. Bennett, R. E. Watson, *Scripta Metall.* 16 (1982) 1379
- [48] A. Iandelli and A. Palenzona in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (edited by K. A. Gschneidner Jr. and L. Eyring). Chap. 13. North Holland. Amsterdam (1979)
- [49] M. Granovsky, "Fases precipitadas en Zircaloy-4, Fases de Laves", Tesis de Doctorado en Ciencias Físicas, Fac. Cs. Exactas, Univ. Nac. de La Plata, (1993).
- [50] D. G. Pettifor, *Physical Metallurgy* 3rd edn, ed R. W. Cahn and P. Haasen (Amsterdam: North-Holland) ch3 (1983)
- [51] D. G. Pettifor, *Solid State Communication*, 51 (1984) 31
- [52] CRYSTMET, *Acta Cryst. B* 58 (2002) 343
- [53] D. G. Pettifor, *Solid State Physics*, 19 (1986) 285
- [54] D. G. Pettifor, *Materials Science and Tech.* 4 (1988) 675
- [55] 26-30 Noviembre 2001 "ICDD-Workshop. Métodos avanzados de difracción de

- rayos X", ICDD (International Centre for Diffraction Data) y Agencia Córdoba Ciencia.
- [56] B. D. Cullity, "Elements of X Ray Diffraction". Addison-Wesley ed. (1959).
- [57] M. Ipohorsky, "Microscopía Electrónica de Barrido". Apunte para la Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales. Instituto de Tecnología, Universidad Nacional de General San Martín (1995).
- [58] G. Vigna, "Caracterización Puntual de los Materiales por Microsonda Electrónica". Apunte para la Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales. Instituto de Tecnología, Universidad Nacional de General San Martín (1995).
- [59] G. K. Werthrim, Mössbauer Effect: Principles and Applications, Academic Press (1964).
- [60] V. G. Bhide, Mössbauer Effect and its Applications, Tata McGraw-Hill Publishing Co. Ltd. (1973).
- [61] J. Danon, Lectures on the Mössbauer Effect, Gordon and Breach Science Publishers (1968).
- [62] H. Frauenfelder, The Mössbauer Effect, W.A. Benjamin Inc. (1962)
- [63] N. N. Greenwood, T. C. Gibb, "Mössbauer Spectroscopy". Chapman & Hall Ltd. London (1971).
- [64] C. Saragovi, "Estudio Mössbauer de los óxidos cerámicos $(\text{TR})\text{Ba}_2(\text{Cu,Fe})_3\text{O}_{7\pm\delta}$ ". Tesis doctoral UBA (1990).
- [65] G. Long, "The ideal Mössbauer Effect absorber thickness". Mössbauer Effect Reference and Data Journal. Vol. 6, N°2, págs. 42-49 (1983).
- [66] R. Brand, Programa Normos (1989).
- [67] K. Werner, N. Gert, Powdercell 2.0 beta. BAM. Berlin, Alemania (1999).
- [68] L. Lutterotti, P. Scardi, J. Appl. Cryst. 25 (1992) 459
- [69] Microcal™ Origin™ version 5.0, copyright © 1991-1997, Microcal Software, Inc.
- [70] N. Nieva, D. Arias, "Assessment of Experimental Measurements Obtained from Electron Microprobe Analysis. Utilized Criteria for the Outline of Phase Diagrams", CALPHAD XXX, May 27th - June 1st, York, England (2001).
- [71] J. A. Bearden, "X-Ray Wavelengths", *Review of Modern Physics*, (1967) 86
- [72] F. Aubertin, U. Gonser, S. J. Campbell and H. G. Wagner, Zeitschrift für Metallkunde. Vol. 76, N°4, págs. 237-244 (1985)
- [73] Microsoft ® Excel 2002 (10.4302.4219) SP-2, copyright © Microsoft Corporation, 1985-2001

- [74] “Atomic Size Parameters” Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 2 (1982) 527
- [75] M. R. Crook, F. Stein, G. Sauthoff, M. Palm, J. Phase Equilibria, 23 N° 6 (2002) 480
- [76] M. R. Crook, B. R. Coles, C. Ritter and R. Cywinski, J. Phys.: Condens. Matter 8 (1996) 7785-7796
- [77] M. Zinkevich, N. Mattern, Acta Materialia 50 (2002) 3373
- [78] A. V. Nikulina, V. N. Shishov, M.M. Perehud, A.V. Tselischev, V. K. Shamardin, G.P. Kobylansky, in: Proceedings of the 18th International Symposium on Effects of Radiation on Materials, ASTM-STP, 1261, 1999, p.1045
- [79] P. van Effenterre, G. Cizeron, P. Lacombe, J. Nuc. Mater. 31 (1969) 269
- [80] E. Galvão Da Silva, J. S. Coelho, R. A. Mansur, Acta metall. 30 (1982) 1829
- [81] G. J. Cuello, A. Fernández Guillermet, G. B. Grad, R. E Mayer, J. R. Granada, Journal of Nuc. Mat 218 (1995) 236.
- [82] V. V. Igrushin, V. G. Kirichenko, I. A. Petel’guzov and V. V. Chekin, Phys. Met. Metallogr. Vol.55, N°6, págs. 92-98 (1983).

Trabajos publicados durante la realización de la Tesis de Doctorado

(1) MOSSBAUER SPECTROSCOPY STUDIES OF SOME INTERMETALLICS IN THE Zr-Nb-Fe SYSTEM

C. Ramos, C. Saragovi, M. Granovsky, D. Arias.

Hyperfine Interactions 139/140, 363-368, 2002

(2) CHARACTERIZATION OF THE LAVES PHASES $Zr(Cr,Fe)_2$ OXIDIZED IN AN OPEN FURNACE USING MOSSBAUER SPECTROSCOPY

F. Saporiti, P. Bozzano, R. Versaci, C. Ramos, P. Vázquez, I. Raspini, C. Saragovi.

Hyperfine Interactions 139/140, 379-386, 2002

(3) A MOSSBAUER STUDY ON GRAY STAINS IN ELECTROGALVANIZED STEEL

M. Zapponi, T. Pérez, C. Ramos, G. Polla, C. Saragovi, D. Cook.

Hyperfine Interactions 139/140, 447-453, 2002

(4) THE EFFECT OF SHORT OXIDATION TIME ON $Zr(Fe,Cr)_2$ LAVES PHASES.

P. Bozzano, P. Vázquez, F. Saporiti, C. Ramos, R. Versaci, C. Saragovi.

Hyperfine Interactions (C) 5, 519-522, 2002

(5) EFFECTS OF Nb CONTENT ON THE Zr_2Fe INTERMETALLIC STABILITY

C. Ramos, C. Saragovi, M. Granovsky, D. Arias.

Journal of Nuclear Materials 312, 266-269, 2003

(6) MOSSBAUER STUDIES OF CORROSION PRODUCTS DEVELOPED IN PROHESION TEST OVER GALVANIZED STEEL SHEETS

M. Zapponi, T. Pérez, C. Ramos, C. Saragovi.

Hyperfine Interactions 148/149, 145-151, 2003

(7) ESTUDIO DE LA REGION CENTRAL DEL DIAGRAMA TERNARIO Zr-Nb-Fe

C. Ramos, C. Saragovi, D. Arias, M. Granovsky.

Jornadas SAM/CONAMET/Simposio Materia 2003. Bariloche, Río Negro. Argentina. pp. 327-329

(8) OXIDATION OF THE HEXAGONAL Zr (Cr_{0.4} Fe_{0.6})₂ LAVES PHASE

P. Bozzano, C. Ramos, F. Saporiti, P. Vázquez, R. Versaci, C. Saragovi.

Journal of Nuclear Materials 328, 225-231, 2004

(9) ESTUDIO DE LA REGION CENTRAL DEL DIAGRAMA TERNARIO Zr-Nb-Fe,
PARTE II

C. Ramos, C. Saragovi, D. Arias, M. Granovsky

Jornadas CONAMET/ SAM 2004. La Serena. Chile, en prensa

10) PROHESION AND OUTDOORS TESTS ON CORROSION PRODUCTS DEVELOPED
OVER PAINTED GALVANIZED STEEL SHEETS WITHOUT CR VI SPECIES.

M. Zapponi, T. Pérez, C. Ramos, C. Saragovi

Corrosion Science 47/4 923-936, 2005

Trabajos presentados en Reuniones Científicas y Tecnológicas durante la realización de la Tesis de Doctorado

(1) "Mössbauer studies of corrosion products developed in Prohesion test over galvanized steel sheets"

M. Zapponi, T. Pérez, C. Ramos, C. Saragovi.

Eighth Latin American Conference on Applications of the Mössbauer Effect (LACAME 2002)

Ciudad de Panamá. Panamá.

22-27 Setiembre de 2002

Exposición oral

(2) "Estudio Mössbauer de los productos de corrosión obtenidos en chapas de acero galvanizadas en pruebas de Prohesión"

M. Zapponi, T. Pérez, C. Ramos, C. Saragovi.

87a. Reunión Nacional de Física (AFA-2002).

Huerta Grande. Córdoba. Argentina.

16-19 Setiembre de 2002

Poster

(3) "Región central del diagrama de fases Zr-Nb-Fe"

C. Ramos, C. Saragovi, M. Granovsky, D. Arias.

VIII Reunión del Comité Argentino de Diagramas de Fases.

Buenos Aires. Argentina.

6-7 Noviembre de 2003

Exposición oral

(4) "Estudio de la región central del diagrama ternario Zr-Nb-Fe"

C. Ramos, C. Saragovi, D. Arias, M. Granovsky

Jornadas SAM/CONAMET/Simposio Materia 2003

Bariloche, Río Negro. Argentina.

17-21 Noviembre de 2003

Exposición oral

(5) "New experimental results on the ternary Zr-Nb-Fe system"

C. Ramos, C. Saragovi, M. Granovsky, D. Arias.

CALPHAD XXXIII (2004).

Krakow. Polonia.

30 Mayo – 4 Junio de 2004

Poster

(6) "Región central del diagrama de fases Zr-Nb-Fe Parte II"

C. Ramos, C. Saragovi, D. Arias, M. Granovsky.

IX Reunión del Comité Argentino de Diagramas de Fases.

Buenos Aires. Argentina.

14-15 Octubre de 2004

Exposición oral

(7) "Estudio de la región central del diagrama ternario Zr-Nb-Fe, Parte II"

C. Ramos, C. Saragovi, D. Arias, M. Granovsky.

Jornadas CONAMET/ SAM 2004

La Serena. Chile.

3-5 Noviembre de 2004

Exposición oral

Agradecimientos

Quisiera agradecer a todas las personas que, de una manera u otra, han hecho su aporte a este trabajo:

- En primer lugar a CONICET y Fundación YPF por otorgarme la beca para la realización de la Tesis de Doctorado. En especial a Julia Buta y Silvio Schlosser, de la Fundación YPF, quienes además de realizar una labor profesional impecable consideran a los becarios desde el punto de vista humano y no como un mero número de legajo. Gracias por la calidez y el afecto que me han brindado.
- A las autoridades del Instituto de Tecnología “Jorge A. Sabato” y a los Departamentos de Materiales y de Física del Centro Atómico Constituyentes de la Comisión Nacional de Energía Atómica donde he desarrollado mi trabajo.
- A las Dras. Marta Granovsky y Celia Saragovi, quienes me dirigieron durante mi formación.
- A la Dra. Delia Arias por responder siempre a mis consultas.
- Al personal administrativo del Instituto Sabato, en particular a Ana María Kurcin.
- A Andrés Kutran y a Sergio Aricó por ayudarme en la fundición de las aleaciones.
- A Julio Papalia por los encapsulados de vidrio.
- A Ramón Castillo Guerra y Ricardo Montero por sus enseñanzas e invalorable ayuda en el área de metalografía y por ser tan buena gente.

- A Adriana Domínguez, Sara Novas y Mariana por la operación del microscopio electrónico de barrido y por la cordialidad con que siempre me han tratado.
- A Rubén González por haberme enseñado las bases para el manejo de la microsonda, por considerar prioritarias mis mediciones una vez reparado el equipo, por la celeridad y por su infinita paciencia.
- A Alicia Petragalli por los diagramas de difracción de rayos X.
- A María Ortiz que me enseñó con suma amabilidad el manejo del programa de ajuste mediante método de Rietveld.
- A Patricia Bozzano quien pacientemente leyó el manuscrito y me hizo interesantes sugerencias.
- A Mariela, Andrés y Sarita por ser buenos amigos.
- A B&L: Paula, Marcela, Sergio, Hernán, Pablo, Ariel y Rubén. Por los buenos momentos que compartimos y por aquellos momentos difíciles en los cuales logramos unirnos más. Por el apoyo incondicional y las palabras reconfortantes.
- A mi familia que siempre está a mi lado.
- A Guille y a Tomás, mis amores, que soportaron las cargas emocionales y las tensiones características de los últimos tramos de una tesis. Gracias por transformar mi mundo en un mundo mejor...