

Tesis de Posgrado

Sistema circonio-estaño : diagrama de fases y transformaciones asociadas

Roberti, Liliana Angélica

1992

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Roberti, Liliana Angélica. (1992). Sistema circonio-estaño : diagrama de fases y transformaciones asociadas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2474_Roberti.pdf

Cita tipo Chicago:

Roberti, Liliana Angélica. "Sistema circonio-estaño : diagrama de fases y transformaciones asociadas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1992. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2474_Roberti.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Tema de Tesis

Sistema Circonio-Estaño

Diagrama de Fases y Transformaciones Asociadas

Autor

Liliana Angélica Roberti

Director de Tesis

Dra. Delia Arias

Lugar de Trabajo

Comisión Nacional de Energía Atómica

Gerencia Desarrollo

Tesis
2474
y 2

Tesis presentada para optar al Título de Doctor en Ciencias Físicas

1992

a mi madre

a la memoria de mi padre

a Francisco

Agradecimientos

Quiero decir una vez más gracias a:

el Departamento Materiales de la Gerencia Desarrollo de la Comisión Nacional de Energía Atómica, en cuyas instalaciones se realizó el presente trabajo.

la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires que me otorgó las becas durante parte del desarrollo de esta investigación.

la Dr. Delia Arias, Directora de este trabajo de Tesis, por su guía profesional y sus consejos.

el Dr. Eduardo Caselli, mi consejero de estudios, por su estímulo.

Marta Ruch, Marta Granovsky, María Ortiz, Virgilio Goldbeck, Enrique Pasqualini, Ariel Danón y Luis Gribaudo, mis compañeros de todos los días, los que compartimos los mates, las alegrías, las dificultades, los seminarios, las interminables discusiones, porque siempre han estado atentos para ofrecerme una mano, por su comprensión y su calidez.

el Dr. Armando Fernández Guillermet, por el entusiasmo y aliento que me transmitió durante prolongadas charlas de trabajo.

el Sr. Horacio Dhers, por su invaluable ayuda en la reparación del horno Brew, "nuestro enorme bebé". También quiero agradecer a los Sres. Francisco Justus, Víctor Olano, Emilio Olivar, José Luis Regueiro y Roldán por su generosa colaboración en la concreción de esta tarea. Nunca olvidaré las palabras de aliento y las infaltables bromas de nuestros compañeros.

Dr. Juan Carlos Bolcich, Lic. Alejandro Peruzzi e Ing. Carlos Ayala, por la preparación de las aleaciones, en especial a Alejandro por sus sugerencias y comentarios siempre tan generosos.

el Lic. Luis Quesada y el Laboratorio de Química Analítica del Departamento Materiales, por los análisis químicos de las aleaciones.

el Departamento P.P.F.A.R., en particular al Sr. José Divito, por los análisis de gases de las aleaciones.

el Sr. Oscar Carpineta, alias el maestro, por la laminación del material.

el Sr. Julio Papalia, esforzándose siempre en el sellado de los encapsulados de vidrio para que mis circonios no se empacharan de oxígeno.

Srta. Susana Bermúdez, Sres. Silvio Zalcmán, Ramón Castillo Guerra y Ricardo Montero, por iniciarme en el arte de la metalografía.

los Sres. Pablo Nieto y Félix Segovia, por su trabajo con el material fotográfico.

Sr. Néstor Marcone, Sras. Susana Lozada y Fabiana Bottini, por permitirme, a través de la microscopía electrónica de barrido, conocer más de cerca mis precipitados.

Dr. Gustavo Vigna, Ing. Tulio Palacios, Prof. Daniel Saulino y en especial al Sr. Rubén González, por las largas horas que pasamos frente a la pantalla de la microsonda identificando fases y midiendo sus composiciones.

Francisco, por traerme siempre a la realidad, por su paciencia.

En este trabajo se hace una revisión del diagrama de fases del sistema circonio-estaño, desde el circonio puro hasta el compuesto intermetálico Zr_5Sn_3 . Se estudian las fases presentes y la solubilidad del Sn en función de la temperatura mediante: observación metalográfica, óptica y electrónica, y microanálisis cuantitativo de material tratado isotérmicamente, técnicas de rayos X (método de Debye-Scherrer) y variación de la resistividad eléctrica con la temperatura.

Se discute el comportamiento de la resistividad eléctrica en función de la temperatura del circonio y sus aleaciones con estaño en relación a distintos modelos presentados en la literatura.

Indice

Introducción	1
Capítulo 1	4
Introducción teórica y antecedentes del problema	4
1. SOLUBILIDAD SOLIDA	4
2. DIAGRAMA DE FASES	6
2.1. REGLA DE LAS FASES DE GIBBS	6
2.2. ORIGEN TERMODINAMICO DE LOS DIAGRAMAS DE FASES	7
2.3. TOPOLOGIA DE LOS DIAGRAMAS DE FASES BINARIOS	10
3. EL CIRCONIO	13
4. EL ESTANO	13
5. SISTEMA CIRCONIO-ESTANO	15
5.1. SOLUCION SOLIDA TERMINAL HEXAGONAL COMPACTA	18
5.2. CAMPO BIFASICO ($\alpha + \beta$)	20
5.3. EL COMPUESTO Zr_4Sn	20
5.4. EL COMPUESTO Zr_5Sn_3	22
5.5. SOLUCION SOLIDA TERMINAL CUBICA CENTRADA EN EL CUERPO	23
6. EFECTO DE LOS INTERSTICIALES	24
Capítulo 2	26
Procedimiento experimental	26
1. MATERIAL UTILIZADO	26
1.1. DESCRIPCION DEL MATERIAL UTILIZADO	26

1.2.	PREPARACION DEL MATERIAL	28
2.	TRATAMIENTOS TERMICOS	28
3.	TECNICA DE RESISTIVIDAD ELECTRICA	30
3.1.	MEDICIONES DE RESISTIVIDAD ELECTRICA	30
3.2.	DETERMINACION DE LAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMACION	33
4.	TECNICA DE DIFRACCION DE RAYOS X	43
5.	TECNICAS METALOGRAFICAS Y DE MICROANALISIS	43
5.1.	TECNICAS DE MICROSCOPIA OPTICA Y ELECTRONICA	43
5.1.1.	PREPARACION DE LAS MUESTRAS	45
5.2.	TECNICAS DE MICROANALISIS CUANTITATIVO	45
5.2.1.	PREPARACION DEL MATERIAL	45
5.2.2.	MICROANALISIS CUANTITATIVO CON MICROSONDA ELECTRONICA	46
5.2.3.	ANALISIS DISPERSIVO EN ENERGIA DE LA RADIA- CION X (EDAX)	46
5.3.	RESULTADOS DEL ANALISIS MICROESTRUCTURAL Y MICROANALISIS CUANTITATIVO	47
5.3.1.	MATERIAL SIN TRATAMIENTO TERMICO	47
5.3.2.	CAMPO BIFASICO ($\alpha + \beta$)	47
5.3.3.	REACCION PERITECTOIDE ($\beta + Zr_4Sn$) $\rightarrow \alpha$	52
5.3.4.	CAMPO ($\beta + Zr_4Sn$) y CAMPO ($\beta + Zr_5Sn_3$) y REACCION PERITECTOIDE ($\beta + Zr_5Sn_3$) $\rightarrow Zr_4Sn$	65

Capítulo 3 85

Discusión de los resultados 85

1.	CAMPO ($\alpha + \beta$)	85
1.1.	EFEECTO DEL O y N COMO IMPUREZAS	86
1.2.	EFEECTO DEL Fe COMO IMPUREZA	87
2.	TRANSFORMACION PERITECTOIDE ($\beta + Zr_4Sn \rightarrow \alpha$)	88

3.	BORDE $\alpha/\alpha + \text{Zr}_4\text{Sn}$	92
4.	COMPUESTOS INTERMETALICOS: Zr_4Sn y Zr_5Sn_3	95
5.	CAMPOS: $(\beta + \text{Zr}_4\text{Sn})$ y $(\beta + \text{Zr}_5\text{Sn}_3)$ y REACCION PERITECTOIDE $\beta + \text{Zr}_5\text{Sn}_3 \rightarrow \text{Zr}_4\text{Sn}$	96
6.	DIFUSION EN LA FASE Zr_4Sn	102
7.	EVALUACION TERMODINAMICA EN PUNTOS INVARIANTES DEL DIAGRAMA	107
8.	CONSIDERACIONES FINALES	111

Capítulo 4	115
Resistividad eléctrica	115

1.	DEPENDENCIA DE LA RESISTIVIDAD ELECTRICA CON LA TEMPERATURA	115
2.	RESISTIVIDAD ELECTRICA DEL CIRCONIO Y ALEACIONES DE Zr-Sn	127
2.1.	FORMULA DE BLOCH-GRUNEISEN	128
2.2.	AJUSTES DE LAS CURVAS $\rho(T)$	129
2.2.1.	AJUSTE CON POLINOMIO	129
2.2.2.	AJUSTE CON FUNCION EXPONENCIAL	131
2.2.3.	MODELO DE RESISTENCIAS EN PARALELO	133
2.2.4.	MODELO DE GANTMAKHER	135
2.2.5.	MODELO DE SCHILLER	137
3.	CONCLUSIONES	140

Capítulo 5	141
Conclusiones	141

Apéndice	144
-----------------	-----

Referencias bibliográficas	149
-----------------------------------	-----

Indice de figuras

Figura 1.	Diagrama de fases de Ge-Si y curvas de composición-energías de Gibbs a tres temperaturas.	8
Figura 2.	Distintas topologías de diagramas de fases para un sistema A-B hipotético.	11
Figura 3.	Celda unitaria: (a) estructura hexagonal compacta (hc), (b) estructura cúbica centrada en el cuerpo (ccc).	14
Figura 4.	Diagrama de fases del sistema Zr-Sn propuesto por Abriata y colaboradores en su revisión de 1983.	16
Figura 5.	Diagrama de fases del sistema Zr-Sn propuesto por McPherson y Hansen en 1953.	16
Figura 6.	Ampliación de la zona rica en Zr del diagrama de fases Zr-Sn propuesto por McPherson.	17
Figura 7.	Efecto del C en la estabilidad de la fase Zr_4Sn	21
Figura 8.	Estructura cristalina tipo $A15$ o tipo Cr_3Si	21
Figura 9.	a) Diagrama de fases del sistema Zr-O [17]. b) Diagrama de fases del sistema Zr-N [18].	25
Figura 10.	Esquema del sistema utilizado para las experiencias de resistividad.	32
Figura 11.	Variación típica de la resistividad eléctrica con la temperatura durante un ciclo completo de calentamiento-enfriamiento, para las aleaciones diluidas (2a) y concentradas (2b).	35
Figura 12.	Variación de la resistividad eléctrica con la temperatura en las aleaciones: 0,5 y 2,4 %at Sn.	39
Figura 13.	Variación de la resistividad eléctrica con la temperatura en las aleaciones: 2,4 %at Sn (24hs a 1473 K) y 5,4 %at Sn.	40
Figura 14.	Variación de la resistividad eléctrica con la temperatura en las aleaciones: 6,3 y 7,1 %at Sn.	41
Figura 15.	Variación de la resistividad eléctrica con la temperatura en las aleaciones: 10,8 y 14,9 %at Sn.	42
Figura 16.	Estructura de fundición de la aleación Zr-19,4%at Sn.	48
Figura 17.	Estructura de fundición de aleaciones Zr-23,8%at Sn y Zr-14,9%at Sn	49

Figura 18.	Micrografías ópticas de las aleaciones Zr-0,5%at Sn	51
Figura 19.	Microestructuras de la aleación Zr-2,4%at Sn con diferentes tratamientos térmicos.	53
Figura 20.	Microestructuras de las aleaciones Zr-3,3 y Zr-5,4%at Sn. . .	54
Figura 21.	Microestructuras de la aleación Zr-7,1%at Sn.	58
Figura 22.	Microestructura de la aleación Zr-10,8%at Sn a 1223 K.	59
Figura 23.	Microestructura de la aleación Zr-10,8%at Sn a 1243 K. . . .	60
Figura 24.	Microestructuras de la aleación Zr-10,8%at Sn con diferentes tratamientos térmicos.	62
Figura 25.	Microestructuras de las aleaciones Zr-19,4 y Zr-23,8%at Sn. .	64
Figura 26.	Microestructuras de las aleaciones entre 7,1 y 23,8%at Sn, tratadas térmicamente a 1423 K.	70
Figura 27.	Microestructuras del material tratado térmicamente a 1493 K.	71
Figura 28.	Zr-23,8%at Sn tratado isotérmicamente 3 hs a 1543 K. Micro- grafía electrónica y mapa de Sn y Zr obtenidos con microsón- da electrónica.	73
Figura 29.	Microestructuras de material tratado térmicamente a 1573 K. .	75
Figura 30.	Microestructura de las aleaciones tratadas térmicamente a 1713 K, durante 4 hs y enfriadas en horno dentro de tubo de mullita.	77
Figura 31.	Microestructura de aleaciones tratadas a 1713 K durante 2 hs y enfriadas en horno de alto vacío cortando la potencia.	78
Figura 32.	Microestructura de la aleación Zr-19,4%at Sn luego de un tratamiento de 20 minutos a 1708 K templando con rotura en agua. Mapa de Sn y Zr.	80
Figura 33.	Microestructuras de aleaciones tratadas térmicamente 40 min. a 1823 K, enfriando en horno de alto vacío.	81
Figura 34.	Microestructura del Zr-14,9%at Sn recocido 10 min a 1883 K. .	84
Figura 35.	Diagrama de fases tentativo del Zr-Sn-(O+N), para 1243 y 1283 K, para concentraciones (O+N) <0,1 %at.	89
Figura 36.	Ampliación del diagrama de fases del Zr-Sn en la zona rica en Zr. Resultados del presente trabajo y propuestas anterio- res.	91
Figura 37.	Borde $\alpha/\alpha + \text{Zr}_4\text{Sn}$. Revisión de resultados experimentales y curva de solubilidad propuesta en el presente trabajo. . . .	94
Figura 38.	Ampliación del diagrama de fases del Zr-Sn entre 1270 y 1920 K (1000 y 1650°C). Resultados del presente trabajo,	

	Roberti [8] y McPherson [5]	97
Figura 39.	Esquema utilizado para la estimación del coeficiente de interdifusión en la fase Zr_4Sn	105
Figura 40.	Gráfico de las pendientes calculadas utilizando la relación dada por Pelton [32]	109
Figura 41.	$TCR=\alpha$ vs ρ , a T ambiente, para metales: cristalinos desordenados (■) y amorfos (○). La línea sólida señala la región donde estaban distribuidos los datos de Mooij	118
Figura 42.	Curvas de $\rho(T)$ para aleaciones de: Ti-Al y Ti-Sn	118
Figura 43.	Curvas de $\rho(T)$ para aleaciones de: Ti-Cu, Ti-O, Ti-Nb y Ti-Zr	119
Figura 44.	Efecto de la adición de distintos elementos en la ρ de α -Ti	119
Figura 45.	Curvas de $\rho(T)$ para aleaciones de Ti-O	125
Figura 46.	Curvas de $\rho(T)$ para aleaciones de Ti-Al hasta el 33% Al	125
Figura 47:	Resistividad eléctrica en función de la temperatura para las aleaciones de Zr-Sn	130
Figura 48:	Relación entre las constantes c y d de la desviación exponencial de la ρ , para las aleaciones de Zr-Sn con bajo contenido de Fe, O y N	136
Figura 49:	$\rho(T)$ para una muestra de Nb_3Ge irradiada con partículas α , para tres temperaturas de recocido	136
Figura 50:	Diagrama de fases del sistema Zr-Sn en la zona rica en Zr propuesto en el presente trabajo	143
Figura 51:	Pendientes en los bordes de fase $\gamma/(\gamma+\alpha)$ y $\gamma/(\gamma+\beta)$	146

Indice de tablas

Tabla 1	Composición química de las aleaciones de Zr-Sn utilizadas	27
Tabla 2	Tratamientos térmicos	31
Tabla 3	Temperaturas de transformación obtenidas mediante resistividad	38
Tabla 4	Parámetros de red de las fases presentes	44
Tabla 5	Estructura metalográfica de las aleaciones en la región ($\alpha + \beta$)	50
Tabla 6	Estructura metalográfica de las aleaciones en la región de la transformación peritectoide ($\beta + \text{Zr}_4\text{Sn} \rightarrow \alpha$)	55
Tabla 7	Composición de las fases presentes en la región de la reacción peritectoide ($\beta + \text{Zr}_4\text{Sn} \rightarrow \alpha$)	57
Tabla 8	Estructura metalográfica de las aleaciones con tratamiento térmico entre 1423 y 1603 K.	66
Tabla 9	Estructura metalográfica de las aleaciones con tratamiento térmico entre 1708 y 1883 K.	67
Tabla 10	Composición de las fases presentes en las aleaciones con tratamientos térmicos entre 1423 y 1603 K.	68
Tabla 11	Composición de las fases presentes en las aleaciones con tratamientos térmicos entre 1708 y 1883 K.	69
Tabla 12	Cuadro comparativo del contenido de O y N en probetas con y sin tratamiento térmico	83
Tabla 13	Pendientes de los bordes de fase en puntos invariantes del diagrama. Resultados experimentales y del cálculo.	108
Tabla 14	Parámetros de ajuste para polinomio de tercer grado	132
Tabla 15	Parámetros de ajuste obtenidos según el modelo de Ames - McQuillan	132
Tabla 16	Parámetros de ajuste para el modelo de resistencias en paralelo, tomando $\rho(0K)$ según la extrapolación A	134
Tabla 17	Parámetros de ajuste para el modelo de resistencias en paralelo, tomando $\rho(0K)$ según la extrapolación B	134
Tabla 18	Parámetros de ajuste para el modelo de Gantmakher, tomando $\rho(0K)$ según la extrapolación A	138
Tabla 19	Parámetros de ajuste para el modelo de Gantmakher, tomando $\rho(0K)$ según la extrapolación B	138
Tabla 20	Parámetros de ajuste obtenidos según el modelo propuesto por Schiller	139

El circonio es el metal empleado en la fabricación de las vainas que contienen el combustible, dióxido de uranio, de los reactores nucleares enfriados por agua, debido a que posee dos características fundamentales para este propósito: baja sección de absorción de neutrones térmicos y buena resistencia a la corrosión del agua. Con el objeto de mejorar sus propiedades mecánicas y su resistencia a la corrosión se desarrollaron las aleaciones Zircaloy-2 y Zircaloy-4, con estaño como aleante principal (1.2-1.7% peso) y hierro, cromo, níquel y oxígeno en cantidades menores.

El estudio del equilibrio de fases y de las transformaciones de fase es fundamental en casi todas las ramas de la metalurgia y ciencia de materiales. Aunque en cualquier sistema real se producirán apartamientos del equilibrio, el conocimiento del estado de equilibrio es el punto de partida para entender la mayoría de los procesos. Un diagrama de fases es una representación gráfica de los lugares geométricos de las variables termodinámicas cuando se establece el equilibrio entre las fases de un sistema bajo un conjunto determinado de condiciones. Los diagramas de fases más familiares para los metalurgistas son aquellos en que los ejes son la temperatura y la composición.

Se decidió estudiar la zona rica en Zr del diagrama de fases del sistema Zr-Sn, ya que el diagrama existente en la literatura, propuesto por McPherson y Hansen, data del año 1953. Por esa época comenzaba el interés en el circonio

para uso nuclear y aunque se tenía especial cuidado en la eliminación del hafnio, de efecto nocivo para la actividad neutrónica, no se ponía tanta atención a otro tipo de impurezas como O, Fe, C, etc.

Este trabajo consta de 5 capítulos.

En el primero se hace una breve introducción a la teoría de soluciones sólidas y diagramas de fase y se presenta el estado actual en el conocimiento del sistema Zr-Sn.

En el segundo capítulo se describen los procedimientos experimentales que se siguieron y las técnicas utilizadas:

- variación de la resistividad eléctrica con la temperatura para determinar temperaturas de transformación
- difracción de Rayos X (Diagramas de Debye-Scherrer) para identificar fases y calcular parámetros de red
- microscopía óptica y electrónica de barrido
- microanálisis cuantitativo con microsonda electrónica para determinar las composiciones de las diferentes fases presentes

y se presentan los resultados obtenidos.

El tercer capítulo contiene la discusión de los resultados y de diagrama de fases propuesto para el Zr-Sn, en la región estudiada.

En el cuarto capítulo se hace una revisión de los diferentes modelos para la resistividad eléctrica en función de la temperatura de materiales de alta resistividad y se discute su aplicación al caso del circonio y aleaciones de circonio-estaño.

Finalmente, en el quinto capítulo se presentan las conclusiones de este

trabajo y se señalan algunos puntos donde sería interesante realizar futuras investigaciones.

Las principales conclusiones de este trabajo se pueden resumir así:

- la transformación peritectoide $\beta + \text{Zr}_4\text{Sn} \rightarrow \alpha$ se produce a 1228 K. A esta temperatura, la solubilidad del Sn en la fase de alta temperatura del Zr (ccc) es de 5,7% at y en la fase de baja temperatura (hc) es de 7,5% at.
- la transformación peritectoide $\beta + \text{Zr}_5\text{Sn}_3 \rightarrow \text{Zr}_4\text{Sn}$ se produce a 1613 K. A esta temperatura, la solubilidad máxima del Sn es 12,2% at.
- la reacción eutéctica $L \rightarrow \beta + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$ se produce a una temperatura superior a 1883 K, la composición eutéctica es de 19,4% at de Sn y la solubilidad máxima del Sn en la fase β -Zr (ccc) es 16,2% at.
- el compuesto intermetálico Zr_4Sn presenta un rango de composición de 1,2% centrado en el 20,6% at Sn.
- la composición del compuesto intermetálico Zr_5Sn_3 , medida en aleaciones hasta el 23,8% at Sn con distinto tratamiento térmico, es 37,5%at Sn.
- la reacción peritectoide $\beta + \text{Zr}_5\text{Sn}_3 \rightarrow \text{Zr}_4\text{Sn}$ se inhibe para velocidades de enfriamientos mayores que 100 K/min.
- la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura presenta un efecto de saturación creciente con el contenido de Sn.

Capítulo 1

Introducción teórica y antecedentes del problema

1. SOLUBILIDAD SOLIDA

Una solución sólida se obtiene cuando átomos de diferentes elementos son capaces de repartirse, además en proporciones variables, en los sitios de una red cristalina común. La solubilidad en el estado sólido puede ir desde valores muy pequeños, actualmente es aceptado que todos los metales y compuestos presentan alguna solubilidad, hasta la solubilidad sólida completa. En la gran cantidad de diagramas de fases conocidos al presente, la solubilidad completa, y aún el caso de solubilidad parcial de varios porcientos atómicos, son relativamente raras.

Las soluciones sólidas son fases de composición variable, en principio cualquier número de componentes pueden ser aleados para formar una serie de soluciones sólidas, sin embargo por simplicidad se considerarán principalmente las aleaciones binarias. El reemplazo de átomos de cobre por níquel en una red de cobre puro es un ejemplo de **solución sólida sustitucional**, ya que los dos elementos pueden ser sustituidos en todas las proporciones a lo largo de todo el sistema, ellos forman una serie continua de soluciones sólidas. Si la solución sólida está limitada solamente a aquellas porciones del diagrama que están ligadas a los elementos puros, las fases resultantes son conocidas como **soluciones sólidas primarias o terminales**. Estas soluciones tienen, por supuesto, la misma estructura que los elementos en los que están basadas. Todas las otras fases son conocidas como **fases intermedias**, pueden ser llamadas **compuestos intermetálicos o compuestos de valencia** si su solubilidad sólida es

restringida alrededor de una composición estequiométrica. Un compuesto intermetálico es una fase que cristaliza con una estructura distinta a la de sus componentes. Se diferencian dos tipos de intermetálicos:

- fases intermetálicas que poseen un rango de homogeneidad
- fases intermetálicas sin ningún rango de homogeneidad, donde cada sitio es ocupado por un tipo particular de átomo (ej. W_5Si_3).

Desde el punto de vista de la solubilidad sólida, los compuestos químicos pueden ser comparados con los metales puros y es posible decir que muestran un comportamiento aleante si en un diagrama de fases presentan una amplia solubilidad sólida.

Compuestos intermetálicos con la misma (o similar) estequiometría, sistema cristalino, grupo espacial y los mismos sitios ocupados pertenecen a la misma **estructura tipo** (ej. Mn_5Si_3). Los compuestos intermetálicos que presentan la misma estructura tipo pueden tener distintos átomos, distintos parámetros de red y diferentes valores de los parámetros del átomo libre.

Los compuestos intermetálicos que al ser calentados funden isotérmicamente son llamados **compuestos congruentes**.

Si la diferencia de tamaño entre los átomos componentes que participan en la formación de la solución sólida es suficientemente grande, por ejemplo cuando elementos no-metálicos tales como boro, oxígeno, nitrógeno o carbono son disueltos en la red de un metal, es posible que estos átomos se depositen en los agujeros (o intersticios) entre los otros átomos ubicados en los sitios de la red, formando una **solución sólida intersticial**.

Las soluciones sólidas sustitucionales o intersticiales pueden ser al azar, con una distribución estadística de átomos, o pueden ser **parcial o completamente ordenadas**. Una solución sólida completamente ordenada suele llamarse **super-red**. Alternativamente, los átomos iguales pueden tender a asociarse formando clusters dentro de la solución sólida, estos clusters pueden presentarse al a-

zar, ordenados u orientados en diferentes maneras.

Si bien es posible considerar idealmente soluciones sólidas al azar, la evidencia experimental sugiere que la cristalinidad perfecta probablemente nunca se encuentre en la naturaleza.

2. DIAGRAMA DE FASES

2.1. REGLA DE LAS FASES DE GIBBS

Para la descripción completa de un sistema termodinámico que contiene C componentes, formando F fases, es necesario que se especifiquen las temperaturas, presiones y composiciones de cada una de las F fases. Como la composición de cada fase queda definida conociendo la concentración de $(C-1)$ de los componentes, el número de variables en la descripción es: F presiones + F temperaturas + $F(C-1)$ concentraciones = $F(C+1)$. Cuando un sistema está en equilibrio termodinámico, cada una de las F fases debe estar a la misma temperatura y la misma presión y la energía libre parcial molar de cada uno de los componentes debe ser la misma en cada una de las F fases. Entonces, en el equilibrio, hay $(F-1)$ igualdades de temperatura, $(F-1)$ igualdades de presión y $(F-1)C$ igualdades de energía libre parcial molar, y así, el número total de condiciones de equilibrio es: $(F-1)(C+2)$. El número de grados de libertad, L , que puede tener el sistema está definido como el máximo número de variables que pueden ser alteradas en su valor, independientemente, sin perturbar el equilibrio del sistema. Este número es la diferencia entre el número total de variables disponibles por el sistema y el número mínimo de ecuaciones entre estas variables que es necesario para mantener el equilibrio, por lo tanto:

$$L = F(C+1) - (F-1)(C+2)$$

$$L = C + 2 - F$$

esta ecuación es la llamada **regla de las fases de Gibbs** y es una herramienta muy poderosa en la determinación del posible equilibrio entre multicomponentes

en sistemas multifase.

Los diagramas de fase para sistemas binarios de interés metalúrgico normalmente se presentan a presión constante (por ejemplo 1 atmósfera), es decir, secciones isobáricas del equilibrio de fases en el espacio presión-temperatura-composición. En este caso el número máximo de fases que pueden coexistir en equilibrio es 3 (a menos que la presión elegida coincida con una a la cual se produce un equilibrio invariante de 4 fases).

2.2. ORIGEN TERMODINAMICO DE LOS DIAGRAMAS DE FASES

Se considerarán, por simplicidad, los diagramas de fases de sistemas binarios con miscibilidad completa, líquida y sólida, por ejemplo el sistema: Ge-Si [1].

En los tres gráficos superiores de la Figura 1. se muestran, a escala, las energías molares de Gibbs de las fases sólida y líquida, g^S y g^L , a tres temperaturas. Como lo ilustra el gráfico superior, g^S varía con la composición entre las energías molares estándar de Gibbs del Ge sólido puro y del Si sólido puro, $g^{(S)}_{Ge}$ y $g^{(S)}_{Si}$, mientras que g^L varía entre las energías molares estándar de Gibbs de los componentes líquidos puros, $g^{(L)}_{Ge}$ y $g^{(L)}_{Si}$. Las energías molares de mezcla de Gibbs de las fases sólida y líquida, Δg^S y Δg^L , son negativas e iguales a la diferencia entre la energía de Gibbs de la solución y un promedio pesado de las energías de Gibbs de los componentes puros sin mezclar en cada fase.

La diferencia ($g^{(L)}_{Si} - g^{(S)}_{Si}$) es igual a la energía molar estándar de fusión de Gibbs, $\Delta g^{\circ}_f(Si)$, del Si puro. La energía de fusión de Gibbs de un componente puro se puede escribir:

$$\Delta g^{\circ}_f = \Delta h^{\circ}_f - T \Delta s^{\circ}_f,$$

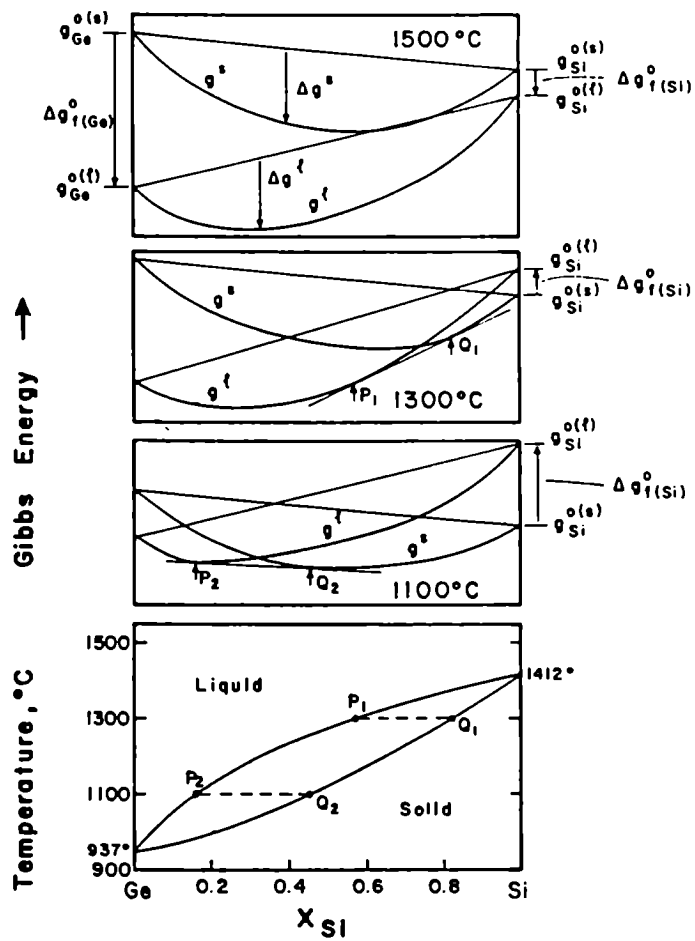


Figura 1. Diagrama de fases de Ge-Si y curvas de composición-energías de Gibbs a tres temperaturas.

donde Δh°_f y Δs°_f son la entalpía y la entropía molar estándar de fusión. Dado que, en primera aproximación, Δh°_f y Δs°_f son independientes de T, Δg°_f es aproximadamente una función lineal de T. Si $T > T^{\circ}_f$, entonces Δg°_f es negativa y es positiva si $T < T^{\circ}_f$. Como se ve en la Figura 1., a medida que la T disminuye, la curva g^S desciende en forma relativa a g^L . A 1500°C, $g^L < g^S$ para todas las composiciones. Por lo tanto, como un sistema siempre tiende al estado de mínima energía de Gibbs a T y P constantes, la fase líquida es estable a 1500°C para todas las composiciones. A 1300°C las curvas de g^S y g^L se cruzan. La línea P_1Q_1 , que es la tangente común a las dos curvas, divide el rango de composiciones en tres secciones. Para composiciones entre Ge puro y P_1 , el estado de mínima energía es la fase líquida. Para composiciones entre Si puro y Q_1 , la fase estable es la fase sólida. Para composiciones entre P_1 y Q_1 , el sistema adopta un estado que consiste de dos fases, y las composiciones P_1 y Q_1 son las composiciones del líquido y sólido a 1300°C, con proporciones relativas dadas por la regla de la palanca. La regla de la palanca para un sistema binario se puede derivar de un simple balance de masas, resultando que para una aleación de composición nominal R, entre P_1 y Q_1 a 1300°C, (el número de moles de líquido)/(el número de moles de sólido) = RQ_1/P_1R ; cuando el eje de composición está expresado en porcentajes peso, mediante la regla de la palanca se obtiene la relación en peso de las dos fases. A 1100°C, los puntos de tangente común son desplazados hacia mayores concentraciones de Ge, y a $T < 937^{\circ}\text{C}$, $g^S < g^L$, para todas las composiciones.

Segmentos como P_1Q_1 o P_2Q_2 son llamados tie-lines.

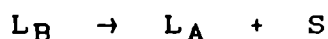
Las curvas que separan el campo bifásico líquido-sólido de la región líquida y de la región sólida se denominan liquidus y solidus, respectivamente.

2.3. TOPOLOGIA DE LOS DIAGRAMAS DE FASES BINARIOS

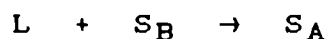
La Figura 2. muestran varios diagramas de fases, para sistemas hipotéticos A-B, que contienen fase sólida y líquida. El diagrama (n) de la figura corresponde al diagrama más sencillo con dos fases, sólido y líquido. Los gráficos (l-r) exhiben mínimos y máximos del campo bifásico sólido-líquido. En el cuadro (h) aparece una reacción eutéctica:



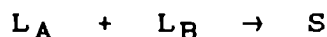
dos soluciones sólidas terminales y un gap de miscibilidad sólido-sólido, que se va ampliando hacia el cuadro (c), por lo tanto va disminuyendo la solubilidad de A en el sólido B y de B en el sólido A. Los bordes de fase que limitan el campo de dos fases sólidas se denominan líneas de solvus. Los diagramas (a-c) muestran como una fase líquida, que se relativamente es más estable de (c) a (a), resulta en una disminución de la temperatura eutéctica. Los diagramas eutécticos se dibujan a menudo con la máxima solubilidad a la temperatura eutéctica (por ejemplo en (h)), sin embargo, en el cuadro (d) la máxima solubilidad de A en la solución sólida rica en B se produce a una temperatura superior a la eutéctica. En el gráfico (e) se puede observar un gap de miscibilidad líquido-líquido, que da lugar a una reacción monotéctica:



a menor temperatura también se produce una reacción eutéctica del líquido remanente L_A . En el cuadro (i) aparece una nueva reacción llamada peritéctica:



y en el gráfico (k) se puede observar una reacción sintéctica:



además en (k) y (j) se muestran gaps de solubilidad sólida a bajas temperaturas.

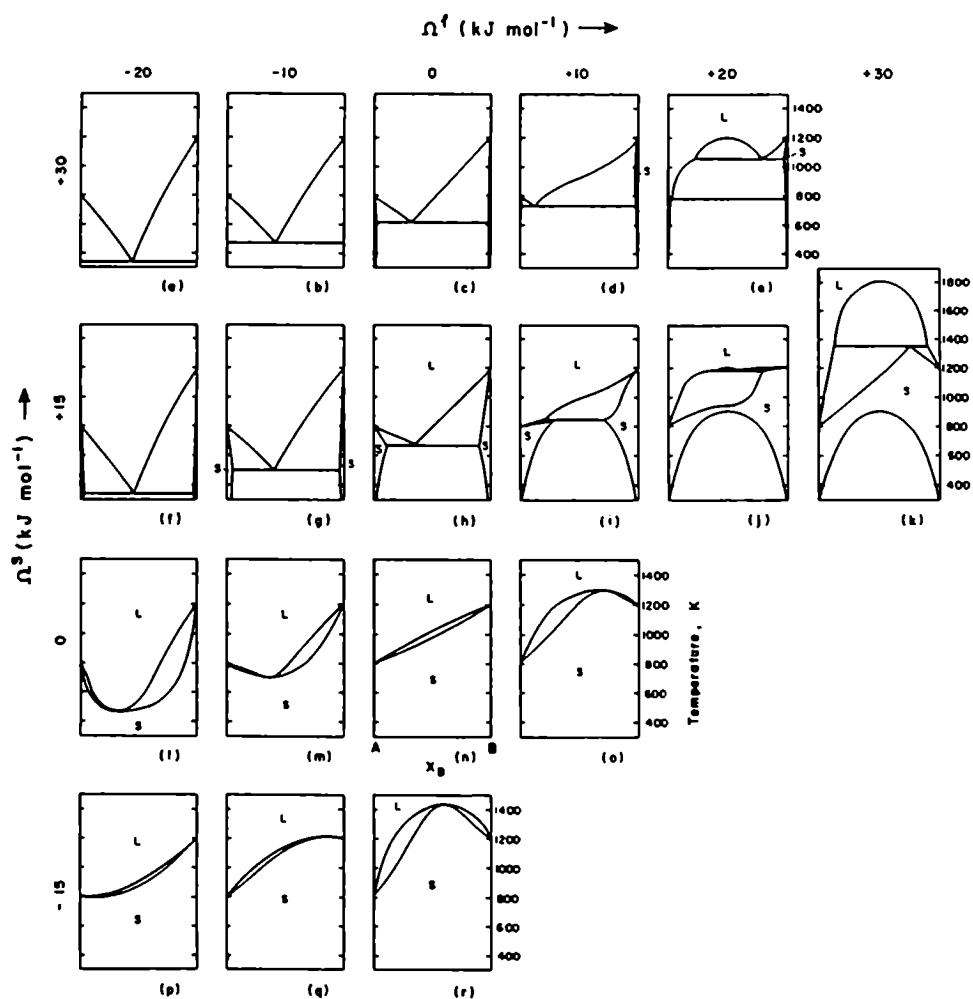


Figura 2. Distintas topologías de diagramas de fases para un sistema A-B hipotético.

Cuando en las reacciones eutéctica y peritética solamente intervienen fases sólidas, las reacciones se denominan **eutectoide** y **peritectoide** respectivamente.

Cuando tres fases están en equilibrio en un sistema binario a presión constante, el número de grados de libertad es cero y la temperatura y composiciones de las tres fases quedan determinadas. Las reacciones descritas anteriormente son, por lo tanto invariantes de tres fases.

Una región de dos fases en un diagrama de fases binario puede terminar:

- sobre el eje de los componentes puros, en algún punto de transformación de los componentes puros, es decir, una transformación alotrópica (por ejemplo el Zr a 1136 K)
- en un punto crítico de un gap de miscibilidad
- en un invariante

Como se mencionó más arriba, una región bifásica puede presentar un máximo o un mínimo, en esos casos, ambos bordes de fase deben pasar a través de su máximo o mínimo en el mismo punto.

Una regla de construcción importante para diagramas binarios es que en un invariante (tipo eutéctico o tipo peritético) la prolongación del borde de dos fases debe entrar en la región de dos fases adyacente y no en la región de una única fase.

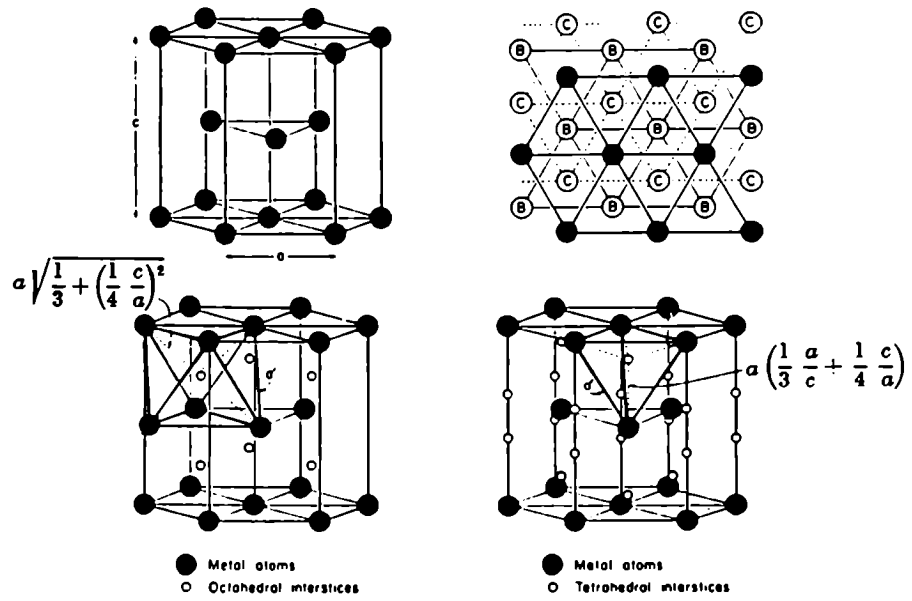
3. EL CIRCONIO

El circonio es un elemento de transición, pertenece el grupo IV A de la tabla periódica, junto con el titanio y el hafnio. Presenta una transformación alotrópica, $\alpha \rightleftharpoons \beta$, a los 1136 K [2]. La fase (α Zr), de baja temperatura, corresponde a una estructura hexagonal compacta (hc) y la fase (β Zr), de alta temperatura, a una estructura cúbica centrada en el cuerpo (ccc), **Figura 3**.

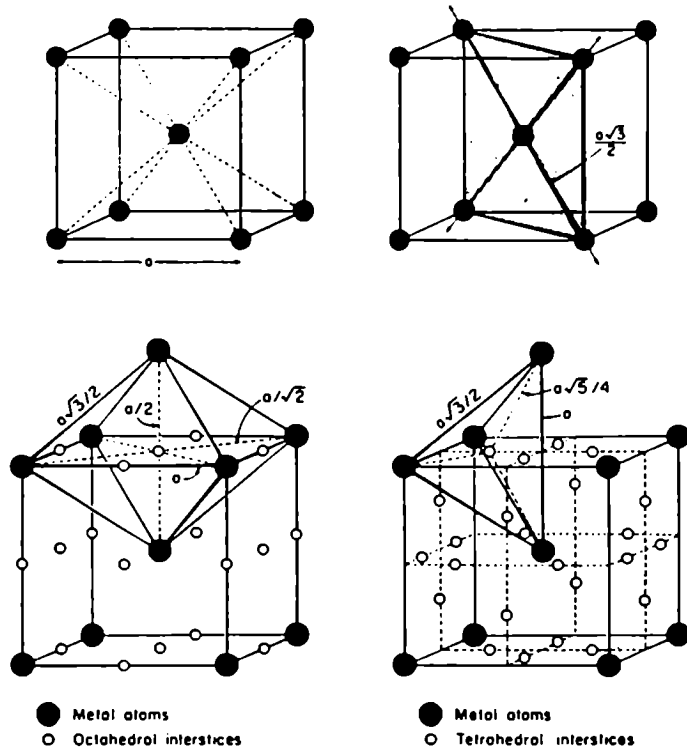
Este metal funde a los 2128 K [3].

4. EL ESTAÑO

El estaño pertenece al grupo IV B de la tabla periódica, junto con el C, Si, Ge y Pb. Se presenta en dos modificaciones cristalinas: α -Sn o estaño gris, por debajo de 286 K, que posee una estructura tipo diamante y β -Sn o estaño blanco, con estructura tetragonal centrada en el cuerpo, estable desde 286 K hasta la temperatura de fusión de 504 K.



a



b

Figura 3. Celda unitaria: (a) estructura hexagonal compacta (hc), (b) estructura cúbica centrada en el cuerpo (ccc).

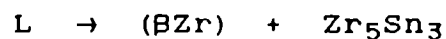
5. SISTEMA CIRCONIO-ESTAÑO

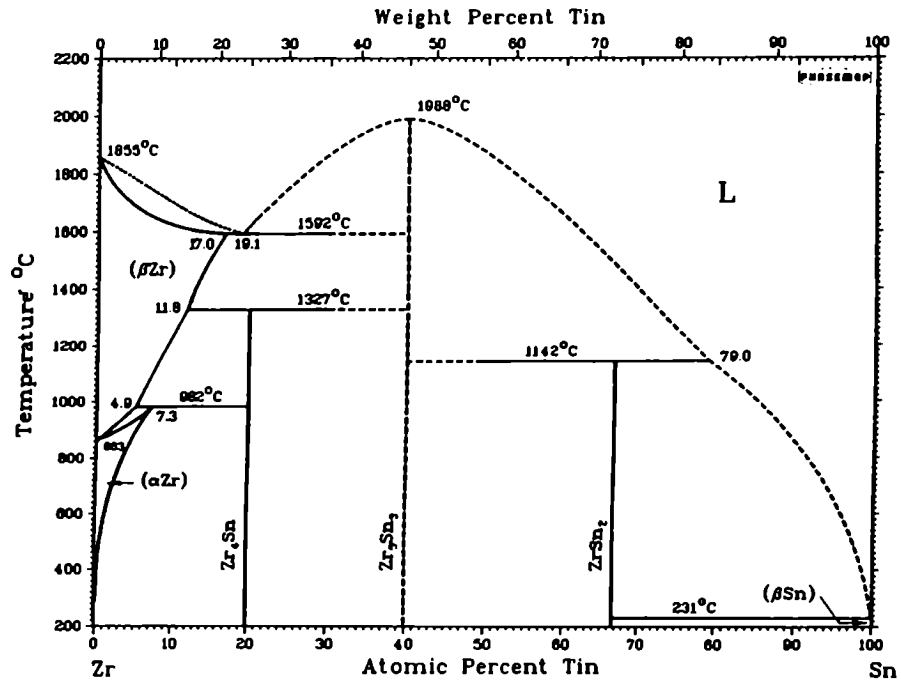
La versión más reciente del diagrama de fases del sistema Zr-Sn, corresponde a la revisión realizada por Abriata y colaboradores [4], **Figura 4.** el año 1983. En este diagrama se dibujan: con líneas llenas, los bordes de fase evaluados; con líneas de puntos, los bordes predichos y con líneas cortadas, los bordes probables.

La revisión está basada, fundamentalmente, en el diagrama propuesto por McPherson y Hansen [5] en 1953, **Figura 5.** Este diagrama fue construido a partir del análisis micrográfico de una gran cantidad de aleaciones, con y sin tratamiento térmico, y complementado con difracción de rayos X y análisis térmico. El material empleado en la fabricación de la mayoría de las aleaciones fue Zr "crystal bar Westinghouse Grado 3" y un número limitado de aleaciones fueron preparadas con Zr "crystal bar Westinghouse Grado 1" de mayor pureza. El Sn utilizado fue de pureza 99,99%. Las aleaciones fueron fundidas por arco, con electrodo de tungsteno, en crisol de cobre refrigerado por agua, en atmósfera de helio de alta pureza. En la **Figura 6.**, en una ampliación de la zona rica en Zr del diagrama, se muestran algunas de las aleaciones empleadas en el trabajo de McPherson y las temperaturas de los tratamientos isotérmicos realizados.

En el diagrama de equilibrio sugerido por Abriata y colaboradores se presentan las siguientes fases y reacciones:

- la fase líquida, L, con solubilidad completa en todo el rango de composiciones
- la **solución sólida terminal cúbica centrada en el cuerpo (ccc)**, basada en la fase (βZr), con una **solubilidad máxima de 17,0% at. de Sn a los (1865 ± 15) K**, temperatura a la que se produce la **reacción eutéctica:**





—, evaluated; ·····, predicted; - - - - - , probable.

J. P. Abriata, D. Arias, and J. C. Bolich,

Figura 4. Diagrama de fases del sistema Zr-Sn propuesto por Abriata y colaboradores en su revisión de 1983.

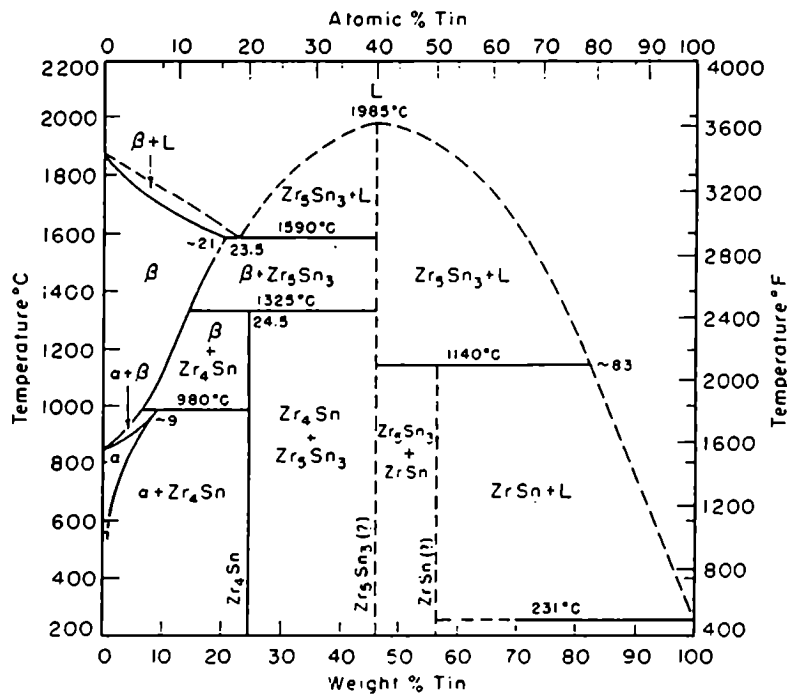


Figura 5. Diagrama de fases del sistema Zr-Sn propuesto por McPherson y Hansen en 1953.

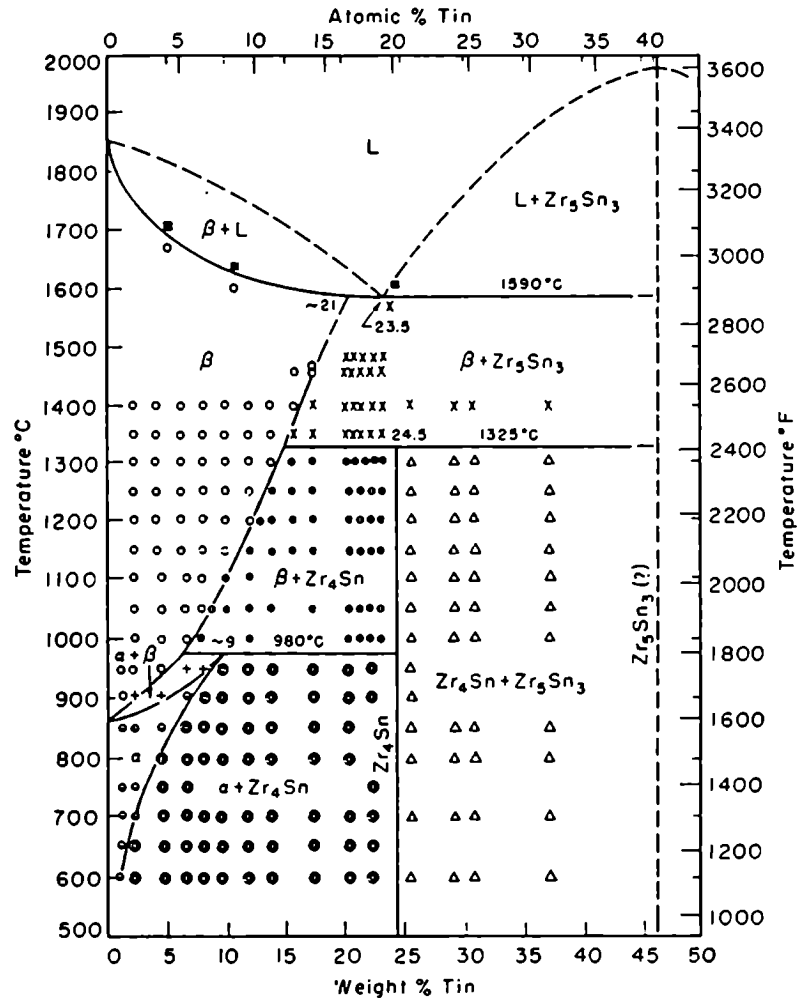
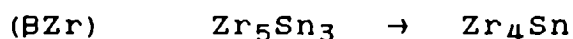
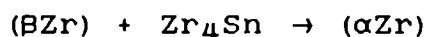


Figura 6. Ampliación de la zona rica en Zr del diagrama de fases Zr-Sn propuesto por McPherson.

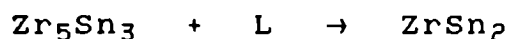
- el compuesto estequiométrico Zr_4Sn , con una estructura cúbica tipo $A15$ o tipo Cr_3Si , ubicado en el 20% at. de Sn, que se forma a los (1600 ± 20) K por la reacción peritectoide:



- la solución sólida terminal hexagonal compacta (hc) basada en la fase (αZr) , con una solubilidad máxima de 7,3%at de Sn a los (1255 ± 20) K, temperatura a la que se produce la reacción peritectoide:



- el compuesto estequiométrico designado por " Zr_5Sn_3 ", con una estructura cristalina tipo Mn_5Si_3 , ubicado en el 40% at. de Sn, y que es estable desde baja temperatura hasta que funde congruentemente a los (2261 ± 25) K
- el compuesto estequiométrico $ZrSn_2$, con una estructura ortorrómbica centrada en las caras tipo $TiSi_2$, ubicado en el 66,7% at. de Sn y formado a los (1415 ± 15) K por la reacción peritética:



- la solución sólida terminal tetragonal centrada en el cuerpo basada en (BSn) , con una solubilidad prácticamente despreciable de Zr
- una reacción, eutéctica o peritética, que relaciona las fases: L, (BSn) y $ZrSn_2$, que se produce a los (504 ± 1) K, con una solubilidad máxima del Zr menor a 0,5%at.

5.1. SOLUCION SOLIDA TERMINAL HEXAGONAL COMPACTA

Existen discrepancias con respecto a la solubilidad del estaño en la fase de baja temperatura (αZr) .

La línea de solvus determinada por McPherson [5] está basada en las observaciones micrográficas de aleaciones tratadas térmicamente entre 1230 K durante 70 horas y 877 K durante 445 horas.

Speich y Kulin [6] estudiaron la solubilidad del Sn en la fase (α Zr) mediante la variación del parámetro de red (rayos X) con tratamientos térmicos desde 300 horas a 1173 K hasta 1600 horas a 973 K y mediante técnicas de precipitación por deformación entre 573 y 773 K (temperaturas inferiores al trabajo de McPherson). A 1173 K, los resultados de Speich son consistentes con los de McPherson, para 1073 K y 973 K indican una solubilidad mayor del Sn. Las medidas de precipitación por deformación a temperaturas inferiores muestran una solubilidad baja del Sn ($\approx 0,1\%$ at Sn a 573 K).

En un trabajo mucho más reciente, Carpenter y colaboradores [7], interesados en el endurecimiento por precipitación en aleaciones de Zr-Sn, también estudiaron esta región del diagrama. Emplearon como técnicas experimentales: microscopía electrónica de transmisión y de barrido, mediciones de dureza, microscopía óptica y difracción de rayos X. El tratamiento térmico más prolongado que realizaron fue de 1000 hs a 875 K, en una aleación de Zr-4,2%at Sn, donde observaron, en los bordes de grano, pequeños precipitados ricos en Sn de $\approx 0,5\mu\text{m}$ de diámetro. Según estos autores, la fracción en volumen de la fase rica en Sn fue siempre más de un orden de magnitud menor que la fracción predicha por el diagrama de McPherson.

Roberti [8] determinó, con microscopía óptica y electrónica de barrido, la presencia de precipitados ricos en Sn (utilizando un equipo de análisis dispersivo en energías de rayos X) en una aleación de Zr-7,6%at Sn con tratamientos a 1073 K (durante 2900hs), 1173 K (430hs) y 1223 K (540hs). En una aleación Zr-3,3%at Sn, tratada térmicamente 2900hs a 1073 K se observaron pequeños precipitados en borde de grano (alargados de $\approx 1\mu\text{m}$), también con mayor concentración de estaño que la matriz. Estos resultados son consistentes con los presentados por McPherson. En este trabajo [8] además se midió la temperatura de la reacción peritectoide (βZr) + $\text{Zr}_4\text{Sn} \rightarrow (\alpha\text{Zr})$, utilizando como técnica la variación de resistividad eléctrica, el resultado, (1253 ± 8) K,

coincide con la temperatura propuesta por McPherson, (1255 ± 20) K, obtenida a partir de sus observaciones a 1281 K y 1232 K.

5.2. CAMPO BIFASICO ($\alpha+\beta$)

El estaño estabiliza la fase (α Zr) respecto a la fase (β Zr) y da origen a una región de coexistencia de ambas fases. Los resultados de McPherson fueron corroborados, en líneas generales, por Roberti [8].

5.3. EL COMPUESTO Zr_4Sn

McPherson [5] determinó la presencia de un compuesto intermetálico, que ubicó en el 20%at Sn, designándolo Zr_4Sn . El diagrama de rayos X obtenido de una muestra con aproximadamente el 100% de esta fase le permitió indexarla como una estructura tetragonal centrada en las caras, con parámetros de red: $a=0,7645$ nm, $c=1,2461$ nm y relación $c/a=1,63$.

En un trabajo anterior Carlson [9] había omitido la presencia de la fase intermedia Zr_4Sn en el diagrama de fases Zr-Sn, Figura 7. Sin embargo, este mismo autor verificó, poco después, que un 0,37%at de carbono inhibe la formación del Zr_4Sn , mostrando que en su primer estudio las muestras habían sido contaminadas con C al ser fundidas en crisol de grafito [10].

Posteriormente, Schubert [11] y Rossteutscher [12] determinaron que el compuesto Zr_4Sn tiene una estructura cristalina cúbica, tipo Cr_3Si o tipo A15, Figura 8., con parámetro $a=0,565$ nm [11] y $a=0,563$ nm [12]

La mayoría de los compuestos del tipo A15 cristalizan con la composición A_3B , donde A es un metal de transición de los grupos IV a VI y B es un metal de transición o un metal de no-transición.

También identificaron el compuesto tipo A15 en el sistema Zr-Sn, Gran (con parámetro $a=0,5634$ nm) [13] y Naik ($a=0,561$ nm), pero proponiendo su composición en el 25%at Sn (Zr_3Sn) [14].

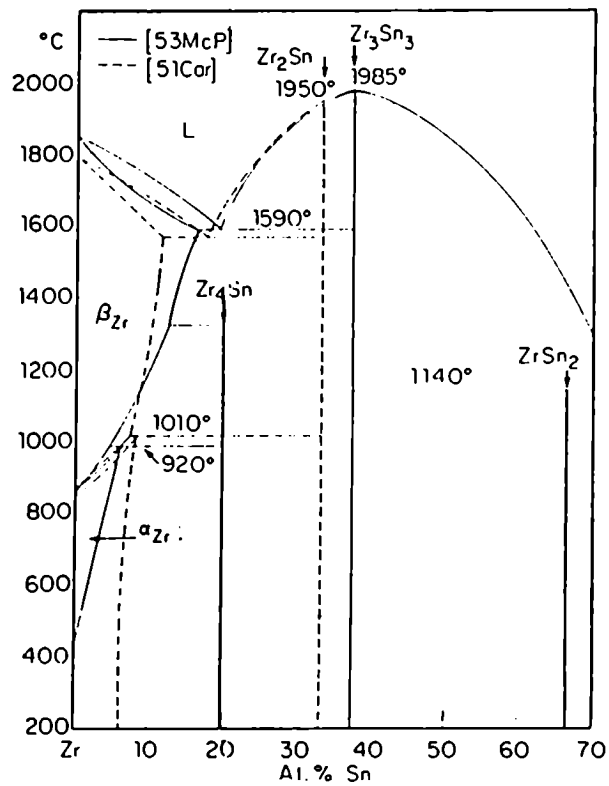


Figura 7. Efecto del C en la estabilidad de la fase Zr_4Sn .

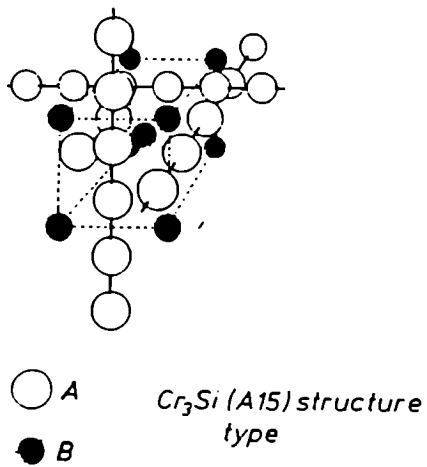


Figura 8. Estructura cristalina tipo A15 o tipo Cr_3Si .

5.4. EL COMPUESTO Zr_5Sn_3

McPherson [5] identificó experimentalmente un compuesto, alrededor del 40%at Sn, que fundía congruentemente a los (2261 ± 25) K. Si bien la fórmula que mejor se ajustaba a sus resultados era Zr_3Sn_2 , basándose en las investigaciones de Pietrokowsky, no publicadas en ese momento, sobre la existencia de una estructura hexagonal Zr_5Sn_3 (tipo Mn_5Si_3) adoptó tentativamente esta fórmula, pero en el diagrama, ubicó el compuesto alrededor del 40%at de Sn.

Varios autores en posteriores trabajos se refirieron a este compuesto, entre ellos, Nowotny [15] reportó un compuesto tipo Mn_5Si_3 en el rango 33,3-37,5%at de Sn, coexistiendo con el compuesto $ZrSn_2$, en aleaciones con alto contenido de impurezas (Zr pureza 94,7% con 0,53% Fe, 1,5% Si, 0,42% N, 0,25% C y el resto O), tratadas isotérmicamente a 1173 K. En 1959, en nuevas investigaciones, Nowotny [16] confirmó la presencia del Zr_5Sn_3 con estructura tipo Mn_5Si_3 en una aleación fundida por inducción en crisol de alúmina. Mediante diagrama de Debye-Scherrer obtuvo los parámetros de red: $a=0,848\text{nm}$ y $c=0,580\text{nm}$, con relación $c/a=0,684$. En 1960, Gran y Anderson [13] estudiaron aleaciones preparadas con Zr y Sn de pureza 99,95%, tratadas térmicamente a 1173 K durante 2 meses; identificaron dos compuestos, con la misma estructura cristalina (tipo Mn_5Si_3), que denominaron Zr_5Sn_3' y Zr_5Sn_3'' , con parámetros de red: $a'=0,846\text{nm}$, $c'=0,578\text{nm}$, $a''=0,850\text{nm}$ y $c''=0,581\text{nm}$, con relación $c/a=0,683$, distribuidos de la siguiente manera:

(para estos autores Zr_3Sn corresponde al compuesto Zr_4Sn)

Composición	Experiencias de rayos X
Zr-28, 6%at Sn	$Zr_3Sn + Zr_5Sn_3'$
Zr-33, 3%at Sn	Zr_5Sn_3'
Zr-37, 5%at Sn	$Zr_5Sn_3' + Zr_5Sn_3''$
Zr-41, 1%at Sn	$Zr_5Sn_3'' + ZrSn$

Rossteutscher [12] reportó una fase Zr_5Sn_4 con estructura tipo Ti_5Ga_4 , perteneciente al mismo grupo espacial que el Zr_5Sn_3 , pero Abriata no incluyó este compuesto en su diagrama debido a la falta de información sobre la pureza del material utilizado.

5.5. SOLUCION SOLIDA TERMINAL CUBICA CENTRADA EN EL CUERPO

La revisión de esta parte del diagrama está basada sólo en las investigaciones realizadas por McPherson.

Los bordes de fases: $(\beta Zr)/(\beta Zr) + Zr_5Sn_3$ y $(\beta Zr)/(\beta Zr) + Zr_4Sn$ dados por Abriata y colaboradores corresponden a curvas que ajustan los puntos experimentales de McPherson.

La máxima temperatura alcanzada por este autor, en sus tratamientos térmicos, fue 1747 K, y el material utilizado a temperaturas superiores a los 1373K fue el de menor pureza. La solubilidad del Sn a la temperatura de la reacción eutéctica, propuesta por McPherson, está dada por la extrapolación de los resultados obtenidos a temperaturas inferiores a 1747 K.

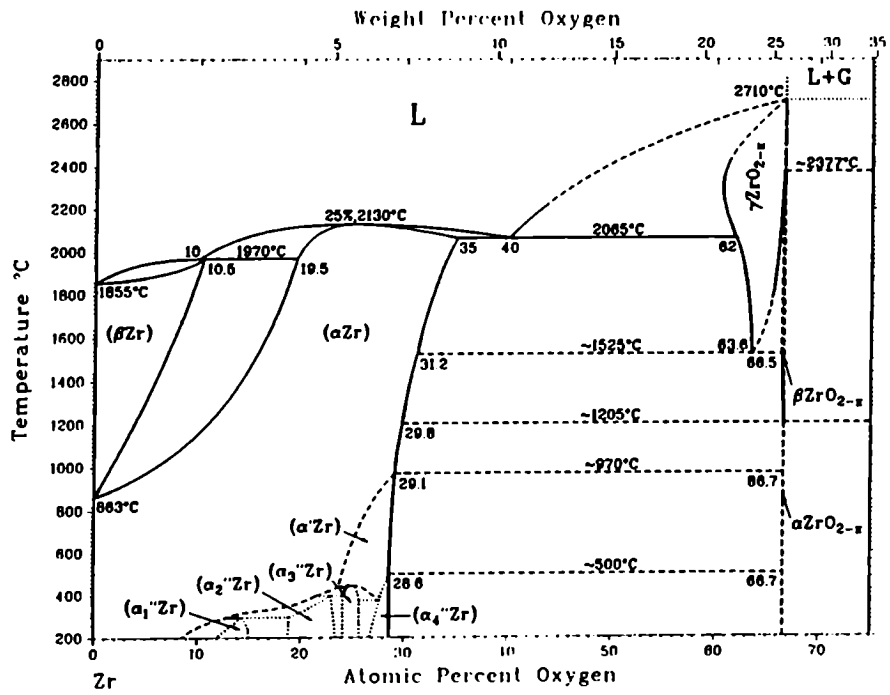
6. EFECTO DE LOS INTERSTICIALES

El oxígeno y el nitrógeno estabilizan la fase (α Zr) respecto de la fase (β Zr), como se puede observar en los correspondientes diagramas de equilibrio: Zr-O [17] y Zr-N [18] (Figura 9.).

En ambos casos la temperatura de transformación ($\alpha+\beta$) \neq β se modifica mucho más con el contenido de O o N, que la temperatura de transformación $\alpha \neq$ ($\alpha+\beta$).

La obtención experimental de las temperaturas de transformación de las aleaciones base Zr se ve afectada por dos problemas:

- el contenido inicial de intersticiales en la aleación de partida, debido por un lado a las impurezas de cada uno de los elementos componentes y por otro lado al proceso de fabricación
- a la contaminación inevitable con O y N durante la realización de experiencias en alto vacío dinámico a altas temperaturas por tiempos prolongados



— evaluated; - - - - - probable; uncertain; speculative.

J.P. Abriata, J. Garcés, and R. Versaci,

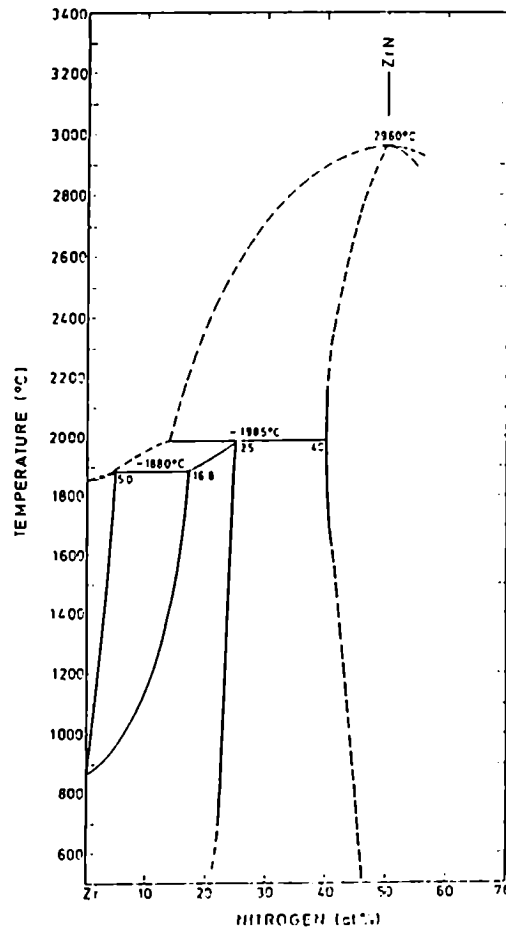


Figura 9. a) Diagrama de fases del sistema Zr-O [17].
b) Diagrama de fases del sistema Zr-N [18].

Capítulo 2

Procedimiento experimental

1. MATERIAL UTILIZADO

1.1. DESCRIPCION DEL MATERIAL UTILIZADO

Los materiales de partida usados en este trabajo fueron: circonio Atomergic de pureza 99,99% y estaño de 99,999%.

El proceso de fundición, realizado en el Departamento Metales del Centro Atómico Bariloche (CNEA), fue el siguiente: las aleaciones fueron fundidas por arco, con electrodo de tungsteno, en botones de 10 a 15g de peso, usando bloquitos pequeños de los metales puros. La pesada del material se realizó con una precisión de $\pm 10^{-7}$ kg. La cámara de fundición fue evacuada con bomba mecánica y purgada varias veces con argón de alta pureza, antes de introducir el argón a la presión adecuada para la descarga. Se utilizó crisol de cobre refrigerado por agua. Los botones fueron fundidos más de una vez y en observaciones posteriores no se encontró material sin fundir, ni contaminación con cobre o tungsteno.

La aleación Zr-7,1 %at Sn, suministrada por G.J.C.Carpenter, fue preparada con Zr (pureza Iodide) y Sn (99,98%) y fundida con un proceso similar a las anteriores.

En la **Tabla 1** se enumeran las aleaciones utilizadas, donde se incluyen aleaciones preparadas para un trabajo anterior [8].

Tabla 1: Composición química de las aleaciones utilizadas

ALEACION	ORIGEN	* Sn		** Fe		*** O		*** N	
		% at	% peso	ppm at	ppm peso	ppm at	ppm peso	ppm at	ppm peso
0,5 Fe	III	0,5	0,7	650	400	3400	600	390	60
0,5	I	0,5	0,7	<165	<100	1150	200	250	40
1,2	IV	1,2	1,6	650	400	7700	1350	325	50
1,3	II	1,3	1,7	<165	<100	2900	510	6200	950
1,9	III	1,9	2,5	650	400	1400	240	720	110
2,4	I	2,4	3,1	<165	<100	1320	230	260	40
3,3	II	3,3	4,3	<165	<100	1150	200	200	30
5,4	I	5,4	7,0	<165	<100	2800	480	5260	800
6,3	I	6,3	7,9	<165	<100	800	140	250	40
7,1	V	7,1	9,1	<165	<100	600	100	200	30
7,6	II	7,6	9,6	<165	<100	1400	240	1260	190
10,8	I	10,8	13,6	<165	<100	650	110	250	40
14,9	I	14,9	18,6	<165	<100	1150	200	130	20
19,4	I	19,4	23,8	<165	<100	2000	350	1800	290
23,8	I	23,8	28,9	<165	<100	3600	620	130	20
43,5	I	≈43,5	≈50,0	—	—	—	—	—	—

Origen de las aleaciones:

El presente trabajo:

I Departamento Aplicada, Centro Atómico Bariloche, CNEA

V Canadá

Trabajos anteriores:

II Departamento Aplicada, Centro Atómico Bariloche, CNEA

III Industrias LEICO, USA

IV Planta Piloto de Aleaciones Especiales, PPFAE-CNEA

Método de análisis:

* Volumetría Redox y/o microanálisis con Microsonda Electrónica

** Espectrofotometría de absorción atómica

*** Analizador de gases LECO, PPFAE-CNEA

1.2. PREPARACION DEL MATERIAL

Se cortaron rodajas de los botones para ser laminadas en frío. Las aleaciones entre 10,8 y 19,4 %at Sn sólo admitieron una deformación muy pequeña, debido a su fragilidad, por este motivo no se laminaron las aleaciones de mayor contenido de estaño. Las aleaciones entre 5,4 y 7,6 %at Sn se llegaron a laminar hasta chapitas de 1 a 2mm y el resto de las aleaciones, con contenidos menores que 5,4 %at Sn, se laminaron hasta espesores de $\approx 0,15-0,20$ mm.

De las láminas más delgadas se cortaron cintas, de alrededor de 3mm de ancho y de 40mm de largo, para ser utilizadas en las experiencias de resistividad y de las aleaciones entre 5,4 y 14,9 %at Sn se cortaron piezas de aproximadamente $1 \times 2 \times 30$ mm³, que luego se adelgazaron mecánica y químicamente.

Para los diagramas de Debye-Scherrer se obtuvieron limaduras finas de algunas aleaciones con y sin tratamiento térmico, se tamizaron los polvos para que el tamaño de partícula no superara los 40 μ m y se encapsularon en tubos capilares de vidrio Lindeman de 0,3mm de diámetro y aproximadamente 12mm de largo.

2. TRATAMIENTOS TERMICOS

Las probetas destinadas a este fin fueron decapadas en una solución de ácido fluorhídrico y ácido nítrico en agua, en una relación 5:45:50, para remover cualquier contaminación superficial originada en la laminación o en el corte. Luego fueron desengrasadas con éter caliente, enjuagadas varias veces con agua destilada a 363 K (menos las aleaciones más concentradas, ya que se pudo observar que se oxidaban) para eliminar restos de fluor.

Posteriormente se envolvieron en hojas de tantalio, cuidadosamente decapadas y desengrasadas, debido a que el circonio a alta temperatura reacciona con el silicio de los tubos.

Para los tratamientos isotérmicos hasta 1603 K, las probetas se encapsularon en tubos de cuarzo de la siguiente manera: primero se hizo vacío mejor que 10^{-4} Pa, se flameó el tubo para acelerar el desgasado, se purgó varias veces con argón de alta pureza y, finalmente, se selló el tubo con una presión de argón adecuada para que, a la temperatura de tratamiento, la presión fuera de 1,1-1,2 10^5 Pa (algo superior a la presión atmosférica).

Los tratamientos hasta 1493 K se realizaron en hornos Termoquar, con controlador de temperatura Capacitrol 472, y en horno ADAMEL, sistema Chevenard.

Los tratamientos a temperaturas entre 1563 y 1603 K se efectuaron en un horno de Global, con las muestras encapsuladas de la misma manera, pero con la precaución de utilizar tubos del menor diámetro posible, para minimizar los inconvenientes producidos por el ablandamiento del cuarzo a esas temperaturas.

Dependiendo de los casos las probetas se enfriaron: con rotura del tubo en agua, sin rotura en agua o sin rotura al aire.

Se hicieron dos tratamientos térmicos a 1713 K en un horno de resistencia de platino, encapsulando las muestras en tubo de Mullite, bajo presión de argón; las probetas se enfriaron lentamente, cortando la alimentación del horno y sin retirar el tubo cerámico.

En todos los casos anteriores la temperatura se midió con termocupla de Pt-Pt10%Rh.

Los tratamientos a mayores temperaturas se realizaron en un horno Brew, de alta temperatura y alto vacío, que opera a presiones de $5 \cdot 10^{-4}$ Pa y que debió ser reparado para su uso. La fuente de calor de este horno consiste en tres mallas de tungsteno conformando una geometría cilíndrica, de aproximadamente 0,1m de diámetro y 0,17m de altura, rodeada de siete láminas cilíndricas y concéntricas de tantalio. Las muestras, envueltas en hojas de tantalio,

se colocaron en una canastita que, suspendida con alambres de la parte superior (todo fabricado con tantalio), se ubicó en la zona central del cilindro, en contacto con una termocupla de W-5Re/W-26Re. Una vez completado el tratamiento térmico, las probetas se enfriaron rápidamente cortando la potencia del horno. No se determinó con precisión la velocidad de enfriamiento, pero se consideró suficientemente rápida, al menos para los rangos de alta temperatura.

Los tratamientos térmicos realizados, su duración y el tipo de enfriamiento se detallan en la **Tabla 2**.

3. TECNICA DE RESISTIVIDAD ELECTRICA

3.1. MEDICIONES DE RESISTIVIDAD ELECTRICA

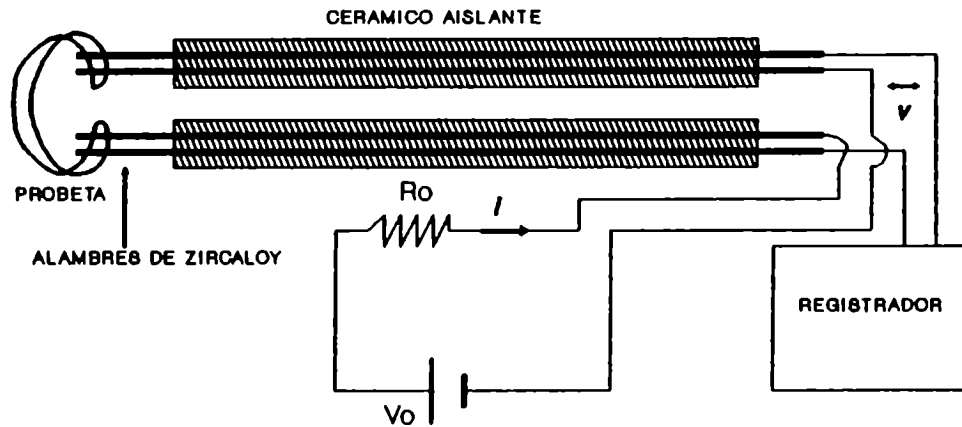
Para las experiencias de variación de la resistividad eléctrica con la temperatura se empleó el método de cuatro puntas, es decir, se soldó la probeta, con soldadura de punto, a cuatro alambres de Zircaloy-4, convenientemente aislados con vainas cerámicas, a su vez soldados en el otro extremo a cuatro pasantes, aislados eléctricamente, de una brida que sellaba el sistema de vacío (**Figura 10.a**).

Este sistema, junto con una termocupla de Pt-Pt10%Rh envainada en cuarzo para asegurar la aislación eléctrica, se colocaron en un tubo de cuarzo de 0,7m de longitud y 0,03m de diámetro, conectado a un equipo de alto vacío, Veeco RG-31 X (**Figura 10.b**), con el que se alcanzaron vacíos de $4 \cdot 10^{-5}$ Pa.

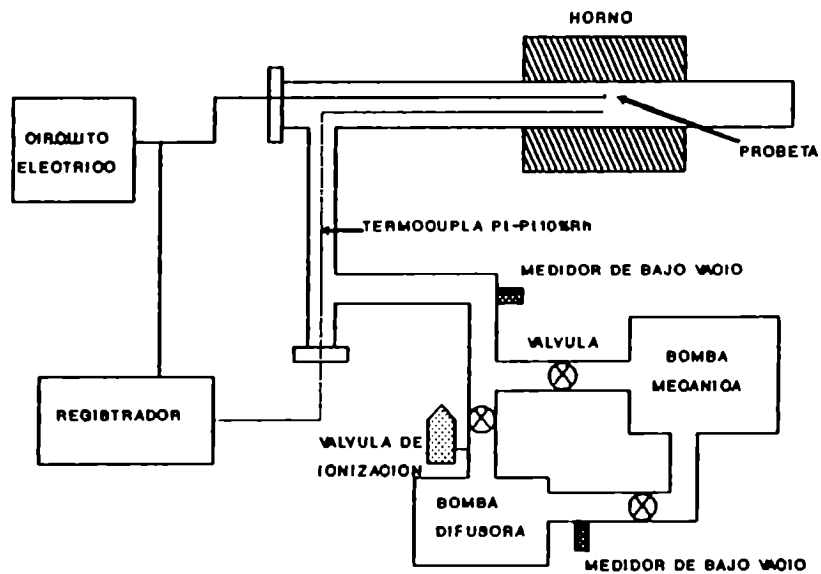
El tubo de cuarzo evacuado se ubicó en un horno pequeño, construido para este propósito y con la posibilidad de alcanzar temperaturas superiores a los

Tabla 2: Tratamientos térmicos

T [°C]	T [K]	t hs	TEMPLADO	ALICACIONES [%at Sn]
800 ± 3	1073 ± 3	2900	agua sin rotura	3,3; 7,6 y 14,9
890 ± 5	1163 ± 5	170	agua con rotura	0,5 - 1,2 - 2,4
920 ± 5	1193 ± 5	300	agua con rotura	2,4 - 3,3
930 ± 5	1203 ± 5	135	agua con rotura	2,4 - 5,4
949 ± 2	1222 ± 2	354	agua sin rotura	de 5,4 a 19,4
951 ± 2	1224 ± 2	620	agua con rotura	de 3,3 a 10,8
968 ± 2	1241 ± 2	240	agua sin rotura	de 5,4 a 19,4
969 ± 2	1242 ± 2	235	en horno	
990 ± 8	1263 ± 8	285	agua sin rotura	5,4 - 7,1 - 7,6 - 14,9
1010 ± 8	1283 ± 8	190	agua sin rotura	de 6,3 a 23,8
1149 ± 5	1422 ± 5	43	agua sin rotura	3,3-23,8 y polvos 10,8-23,8
1218 ± 3	1491 ± 3	115	agua con rotura	de 5,4 a 23,8
1270 ± 3	1543 ± 3	3	agua con rotura	7,1 - 10,8 - 19,4 - 23,8
1298 ± 2	1571 ± 2	22	agua sin rotura	
1299 ± 2	1572 ± 2	6,5	al aire	† = de 5,4 a 23,8
1300 ± 2	1573 ± 2	6,5	al aire	las mismas probetas †
1330 ± 4	1603 ± 4	20	agua con rotura	de 5,4 a 23,8
1435 ± 3	1708 ± 3	0,3	agua con rotura	de 10,8 a 23,8
1440 ± 8	1713 ± 8	4	en horno en tubo de mullita	†† = de 7,1 a 23,8
1440 ± 8	1713 ± 8	4	en horno en tubo de mullita	las mismas probetas ††
1440 ± 8	1713 ± 8	2	en horno de alto vacio	1,2 - 2,4 y de 5,4 a 23,8
1550 ± 8	1823 ± 8	0,7	en horno de alto vacio	1,2 - 2,4 y de 5,4 a 23,8
1570 ± 8	1843 ± 8	3	en horno de alto vacio	1,2 - 2,4 y de 5,4 a 23,8
1610 ± 10	1883 ± 10	0,1	en horno de alto vacio	1,2 - 2,4 y de 5,4 a 23,8



a. Circuito eléctrico y portamuestras.



b. Esquema del equipo utilizado en las experiencias de resistividad

Figura 10. Esquema del sistema utilizado para las experiencias de resistividad.

1373 K, conectado a un autotransformador variable Virason tipo VM-6, con una tensión de salida de 0 a 250 V, que permitió controlar manualmente la potencia suministrada y lograr las pendientes de calentamiento y enfriamiento deseadas.

Para medir la resistividad de la probeta se utilizó un circuito muy sencillo: una fuente regulada de tensión constante, Kepco modelo ABC 30-0,3M y una resistencia patrón (80 Ω), Dekabox modelo DB 62, tres órdenes de magnitud superior a la resistencia de la probeta (\approx entre 0,04 y 0,2 Ω), colocada en serie con la muestra para asegurar que circulara una corriente prácticamente constante.

En un registrador Honeywell Electronik 195, se registraron simultáneamente en función del tiempo: la señal de la termocupla y la caída de tensión sobre la probeta. Se empleó una velocidad de carta de $8,47 \cdot 10^{-5}$ m/seg (0,2"/min).

Las experiencias consistieron en un calentamiento y un enfriamiento, entre temperatura ambiente y alrededor de 1380 K, el tramo de baja temperatura, hasta aproximadamente 1000 K, se controló manualmente a una velocidad entre 0,05 y 0,08 K/seg y cerca de las temperaturas de transformación se disminuyó a velocidades entre 0,025 y 0,04 K/seg.

Cada muestra se usó en un único ciclo de calentamiento - enfriamiento porque, a pesar de trabajar con vacío mejor que $5 \cdot 10^{-5}$ Pa, el efecto del oxígeno incorporado en el transcurso del ensayo afectaría los resultados en los ciclos sucesivos.

3.2. DETERMINACION DE LAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMACION

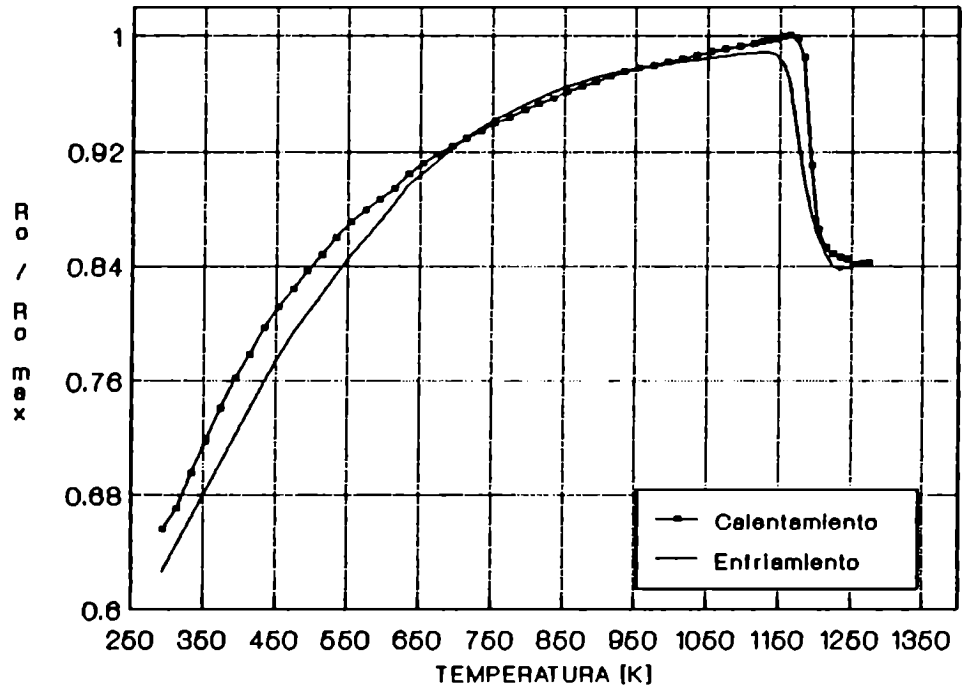
La caída de tensión en la probeta es proporcional a su resistencia eléctrica, ya que se utilizó una corriente constante, a su vez, la resistencia eléc-

trica es proporcional a la resistividad eléctrica, a menos de un factor geométrico constante a lo largo de toda la experiencia.

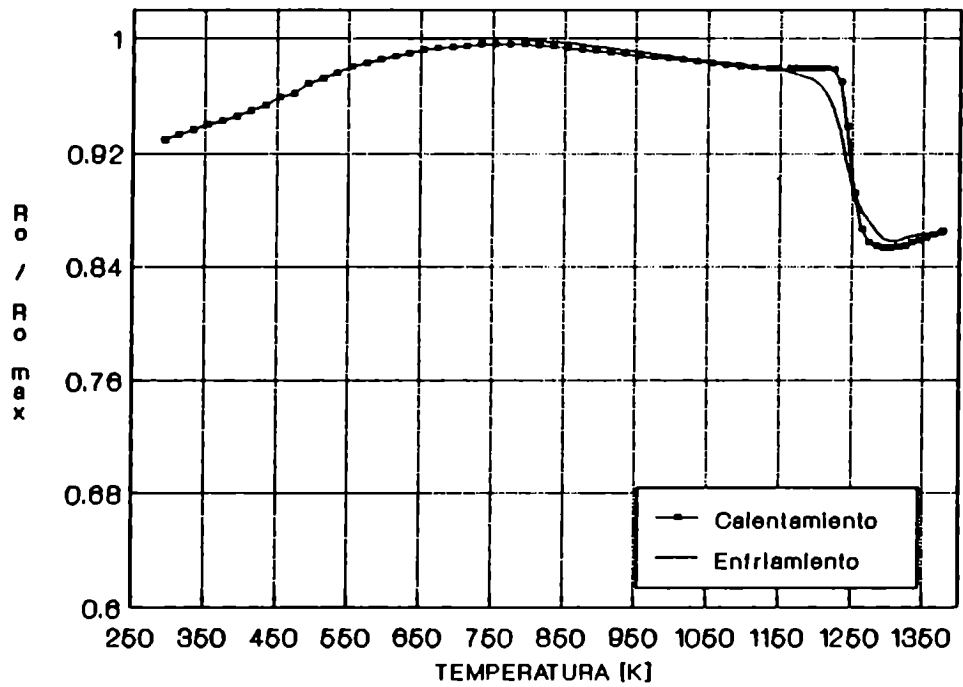
En las curvas de variación de la resistividad con la temperatura se graficó la caída de tensión en la probeta dividida por el valor máximo de caída de tensión en el ciclo de calentamiento - enfriamiento. Estas curvas presentaron dos tipos de comportamiento, uno para las aleaciones más diluidas, **Figura 11.a** y otro para las aleaciones más concentradas, **Figura 11.b**. En el primer caso, durante el ciclo de calentamiento, la resistividad del material aumentó hasta que se produjo una brusca disminución, en un cierto intervalo de temperatura, y luego la resistividad volvió a aumentar. Las mismas características se observaron durante el enfriamiento. En el segundo caso, antes de la disminución brusca en la resistividad, el coeficiente de resistividad eléctrica, $\partial\rho/\partial T$, cambió de signo, aunque mantuvo su valor absoluto pequeño.

Los valores de la resistividad eléctrica en la fase β -Zr son menores que los correspondientes a la fase α -Zr, por lo tanto, en las curvas se identificaron tres zonas:

- a) la primer zona, hasta la disminución brusca de la resistividad con la temperatura, el material se encuentra en fase α .
- b) la segunda zona, donde la resistividad disminuye rápidamente, corresponde al intervalo de temperaturas en el que coexisten las fases α y β . A medida que aumenta la fracción transformada de β disminuye la resistividad hasta alcanzar el valor de la fase β .
- c) la tercer zona, donde todo el material ha transformado en la fase β .



a. Zr - 2,4 %at Sn



b. Zr - 7,1 %at Sn

Figura 11. Variación típica de la resistividad eléctrica con la temperatura durante un ciclo completo de calentamiento-enfriamiento, para las aleaciones diluidas (2a) y concentradas (2b).

Como se puede ver en la **Figura 11.**, estas tres zonas no coinciden exactamente en los ciclos de calentamiento y enfriamiento, sino que se produce una histéresis. Si las experiencias se pudieran realizar a una velocidad infinitamente lenta disminuiría la histéresis, pero en el circonio y en este caso particular de sus aleaciones con estaño, una disminución en la velocidad está asociada a la incorporación de oxígeno, aún trabajando en alto vacío (Efecto de intersticiales en Introducción). Una experiencia de resistividad dura aproximadamente 8 horas, y por lo menos durante 3 horas las temperaturas son superiores a los 1000 K. Del diagrama de fases del sistema Zr-O [17] se deduce que el oxígeno casi no tiene efectos sobre la temperatura de transformación $\alpha \rightleftharpoons (\alpha + \beta)$ pero que afecta considerablemente la temperatura $(\alpha + \beta) \rightleftharpoons \beta$.

Para la temperatura de transformación $\alpha \rightleftharpoons (\alpha + \beta)$ se consideró la temperatura a la cual la resistividad deja de aumentar en el ciclo de calentamiento. Al comenzar el ciclo de calentamiento el material presenta una composición homogénea, luego, la temperatura de transformación correspondería a la de la composición media de la muestra. A la velocidad a la que se desarrollan las experiencias el material no alcanza el equilibrio termodinámico, por lo tanto, en el ciclo de enfriamiento a la misma temperatura que en el calentamiento todavía existiría un remanente de fase β -Zr, es decir, la temperatura de transformación sería inferior, similar a lo que ocurre en el proceso de solidificación.

En el caso de la aleación Zr-14,9 %at Sn se consideró el segundo ciclo de calentamiento-enfriamiento, ya que en el primer ciclo se observó una variación de la resistividad, entre 700 y 1000 K, un poco más marcada que en el segundo ciclo y de confusa interpretación. Sin embargo, entre 1203 y 1233 K la resistividad se mantuvo prácticamente constante, coincidiendo la temperatura de la bajada brusca con la del segundo ciclo de calentamiento a 1233 K.

Para determinar la temperatura de transformación $(\alpha + \beta) \rightleftharpoons \beta$, teniendo en cuenta la incorporación de oxígeno, se extrapolaron las curvas de resistividad en los campos $(\alpha + \beta)$ y β y se consideró el valor de temperatura que resultó de su intersección. Medidas del contenido de oxígeno en probetas luego de las experiencias de resistividad indicaron un incremento de 1700 a 3400 ppm atómicas (de 300 a 600 ppm en peso) sobre los valores iniciales.

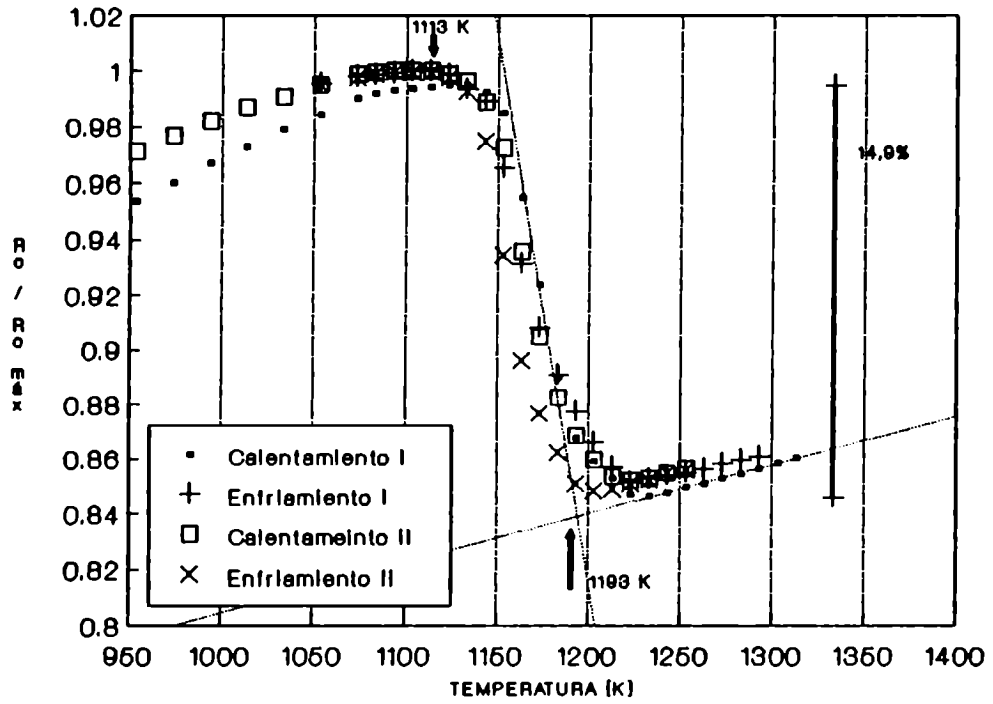
En la **Tabla 3** se listan las temperaturas de transformación obtenidas mediante la técnica de resistividad eléctrica.

En la **Figura 12.**, **Figura 13.**, **Figura 14.** y **Figura 15.** se presentan las curvas de variación de la resistividad eléctrica con la temperatura, ampliadas en el rango de temperaturas de transformación, para las distintas aleaciones.

Tabla 3: Temperaturas de transformación obtenidas de las curvas de variación de la resistividad eléctrica

ALEACION % at Sn	TEMPERATURA DE TRANSFORMACION						CICLO
	$\alpha \rightleftharpoons (\alpha + \beta)$		$(\alpha + \beta) \rightleftharpoons \beta$		$(\alpha + \beta) \rightleftharpoons \beta$ valor extrapolado		
	T [K]	T [°C]	T [K]	T [°C]	T [K]	T [°C]	
0,5 (Fe)	1113 ±10	840 ±10	1223 ±8	950 ±8	1193	920	Primero
0,5 (Fe)	1103 ±10	830 ±10	1203 ±8	930 ±8	1173	900	Segundo
2,4	1163 ±5	890 ±5	1233 ±8	960 ±8	1208	935	Primero
2,4	1168 ±5	895 ±5	1273 ±8	1000 ±8	1233	960	24hs a 1473 K Primero
2,4	1143 ±5	870 ±5	1323 ±8	1050 ±8	1268	995	24hs a 1473 K Segundo
5,4	1243 ±6	970 ±6	1368 ±8	1095 ±8	—	—	Primero
6,3	1218 ±6	945 ±6	1328 ±8	1055 ±8	1278	1005	Primero
7,1	1223 ±6	950 ±6	1303 ±8	1030 ±8	1268	995	Primero
7,1	1223 ±6	950 ±6	1323 ±8	1050 ±8	1278	1005	Primero
7,6	1253 ±6	980 ±6	1353 ±8	1080 ±8	1291	1018	Primero
10,8	1223 ±6	950 ±6	1323 ±8	1050 ±8	—	—	Primero
14,9	1233 ±6	960 ±6	1348 ±8	1075 ±8	—	—	Segundo

Zr - 0,5 %at Sn (650 ppm at Fe)



Zr - 2,4 %at Sn

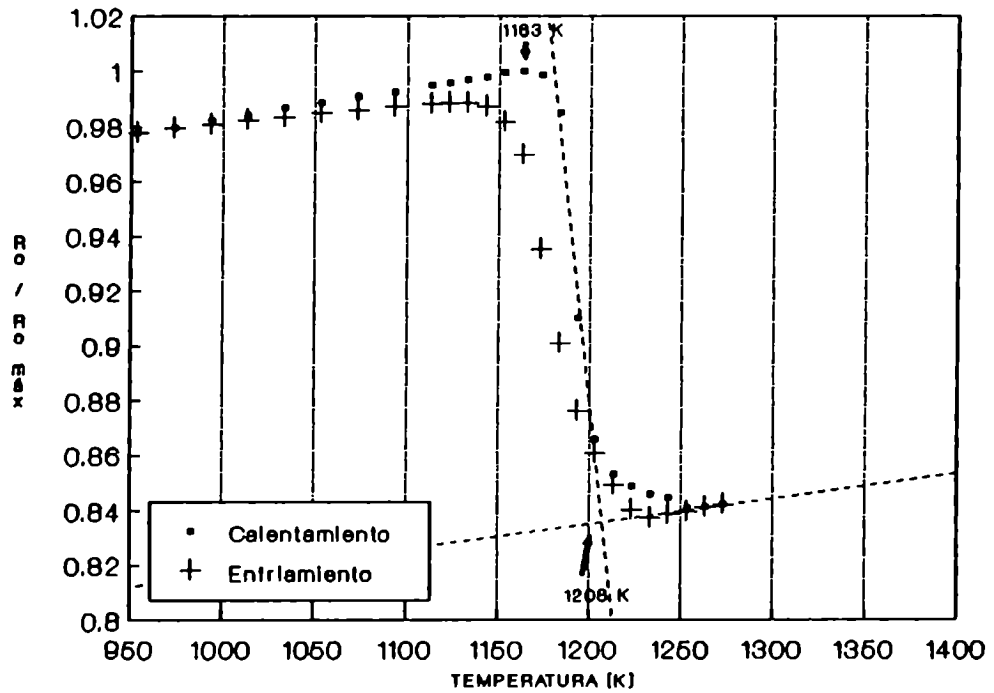
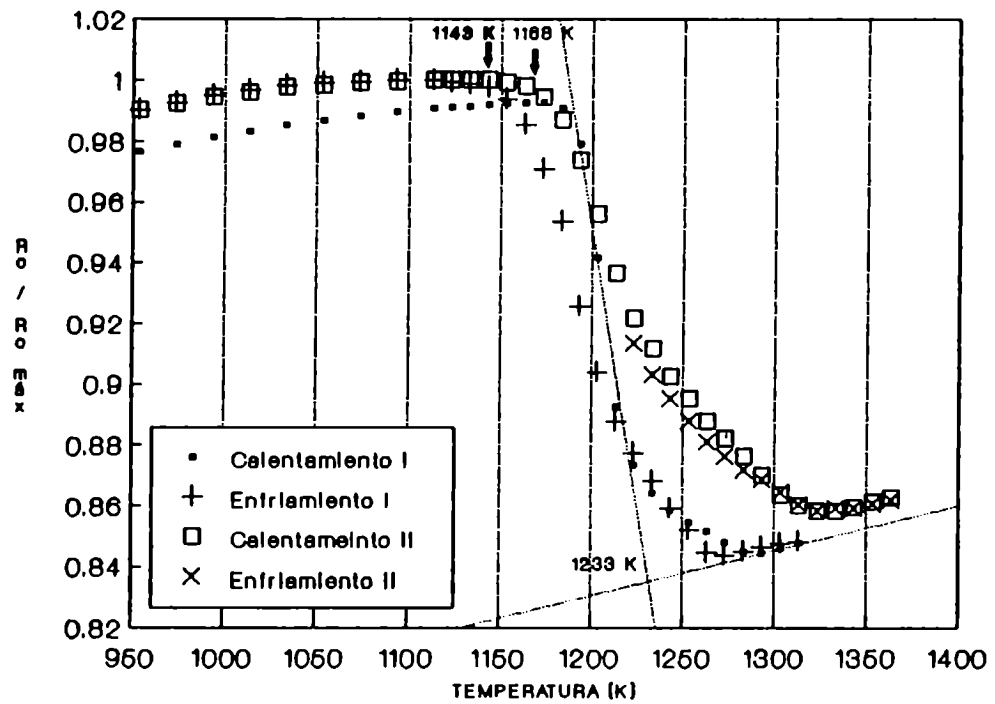


Figura 12. Variación de la resistividad eléctrica con la temperatura en las aleaciones: 0,5 y 2,4 %at Sn.

Zr - 2,4 %at Sn (24hs a 1473 K)



Zr - 5,4 %at Sn

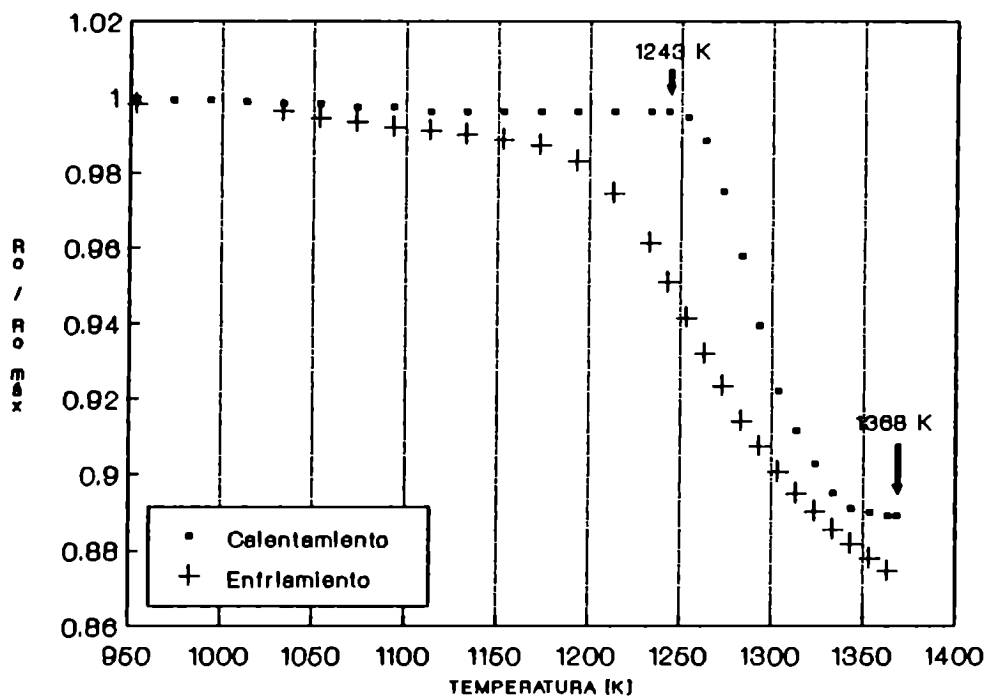
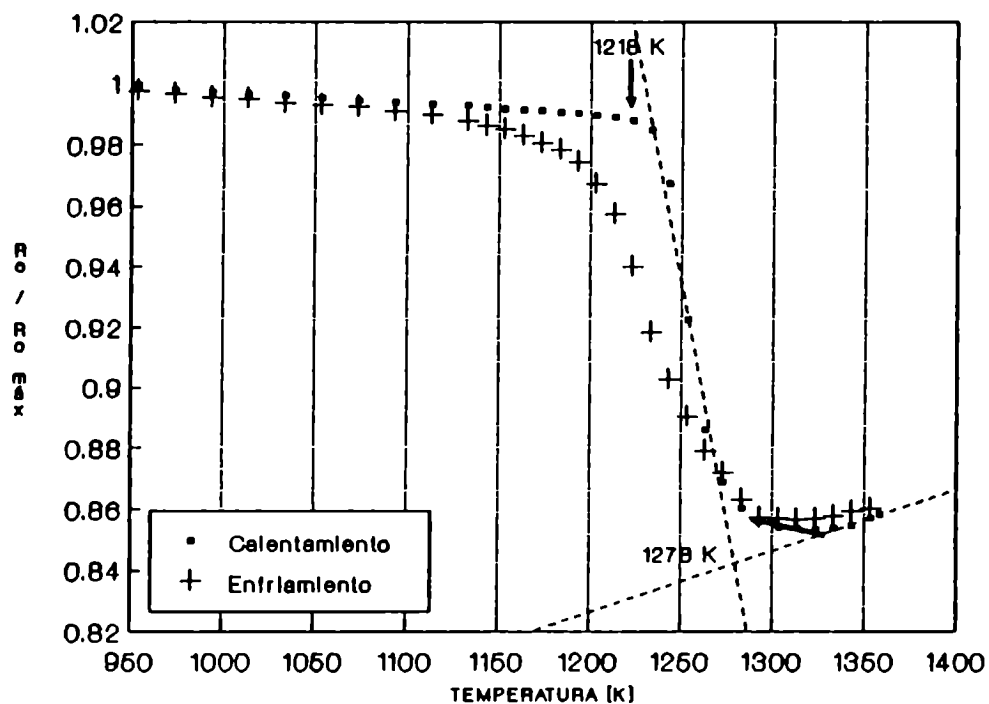


Figura 13. Variación de la resistividad eléctrica con la temperatura en las aleaciones: 2,4 %at Sn (24hs a 1473 K) y 5,4 %at Sn.

Zr - 6,3 %at Sn



Zr - 7,1 %at Sn (Se comparan 2 muestras)

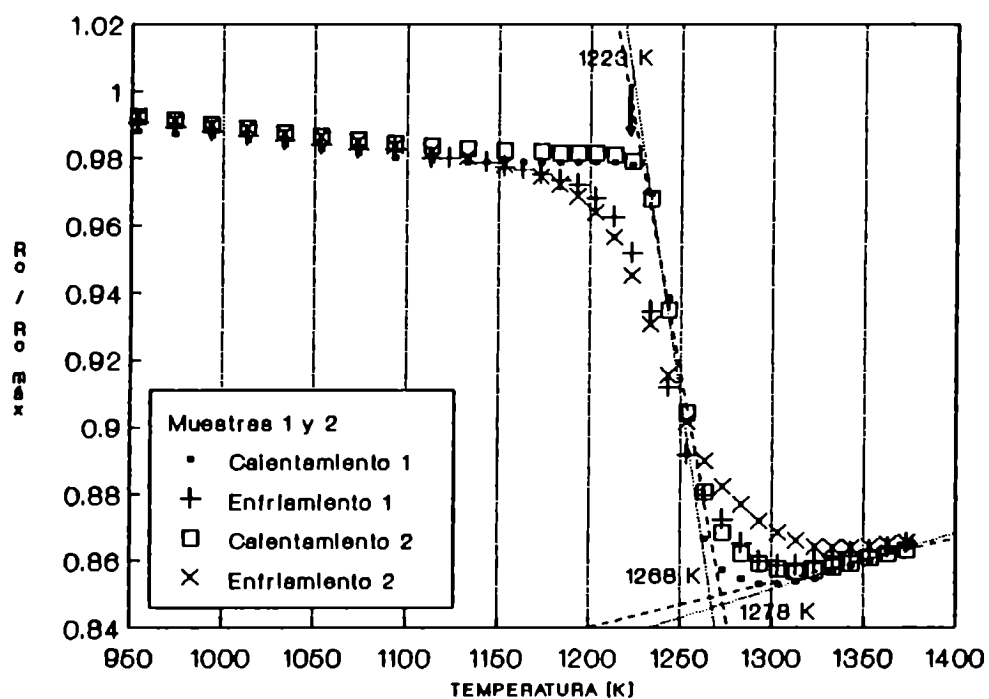
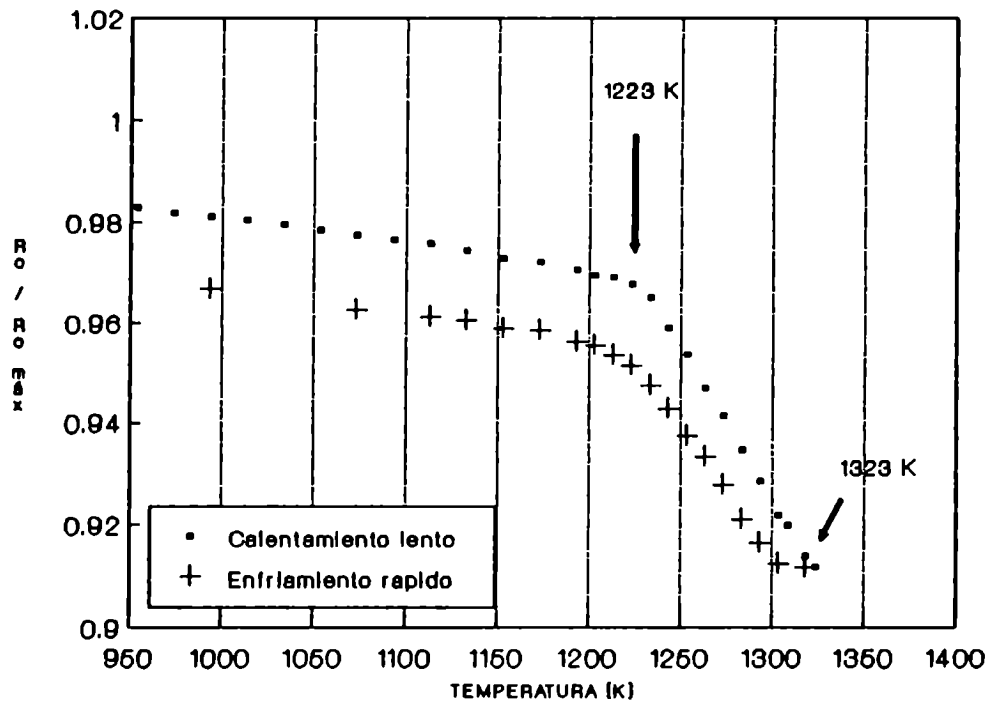


Figura 14. Variación de la resistividad eléctrica con la temperatura en las aleaciones: 6,3 y 7,1 %at Sn.

Zr - 10,8 %at Sn



Zr - 14,9 %at Sn

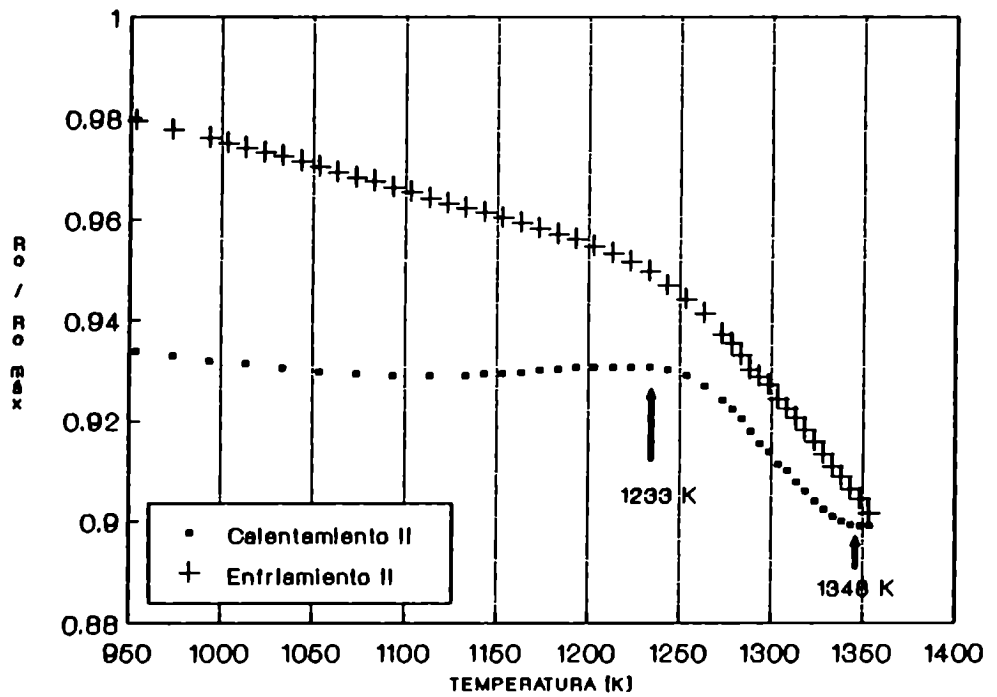


Figura 15. Variación de la resistividad eléctrica con la temperatura en las aleaciones: 10,8 y 14,9 %at Sn.

4. TECNICA DE DIFRACCION DE RAYOS X

Los estudios metalográficos fueron complementados con estudios de difracción de rayos X empleando una cámara de Debye-Scherrer de 114,6mm de diámetro. Se utilizaron distintas radiaciones: $\text{CuK}\alpha$, $\text{CoK}\alpha$ y $\text{CrK}\alpha$, con sus filtros correspondientes para la radiación $\text{K}\beta$. El tiempo de exposición fue, normalmente, de 4 horas. Las placas fotográficas obtenidas no resultaron, en general, de alta resolución, pero permitieron reconocer las fases y calcular los parámetros de red mediante programas desarrollados por Ruch y Roberti, basados en el método de Cohen [19]. Los errores fueron estimados en 0,0005 nm.

Los parámetros de red calculados para las fases identificadas en los diferentes materiales se presentan en la **Tabla 4**.

5. TECNICAS METALOGRAFICAS Y DE MICROANALISIS

5.1. TECNICAS DE MICROSCOPIA OPTICA Y ELECTRONICA

Para el estudio de las muestras se empleó un banco metalográfico, Reichert-MEV, con iluminador adecuado para trabajar con luz polarizada, fuente de mercurio y facilidad para tomar fotografía sobre placa plana.

Las muestras también fueron observadas en un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), Philips modelo PSEM-500, cuyas imágenes pueden ser interpretadas de manera análoga a una imagen óptica, con una amplia gama de aumentos desde 12x hasta 80000x y donde las sensaciones de relieve corresponden en muy buena aproximación a la topografía del espécimen en estudio.

Tabla 4: Parámetros de red de las fases presentes

MATERIAL % at Sn	TRATAMIENTO TERMICO	FASES PRESENTES	ESTRUCTURA CRISTALINA TIPO	PARAMETROS DE RED		
				a [nm]	c [nm]	c/a
0	723 K 2 hs	α	hexagonal compacta	0,3233	0,5147	1,592
14,9	1423 K 43 hs	Zr ₄ Sn	cúbica Cr ₃ Si	0,5635		
		β -transf.	hexagonal compacta	0,3235	0,5154	1,593
19,4	sin tratamiento	Zr ₅ Sn ₃	hexagonal Mn ₅ Si ₃	0,8460	0,5784	0,684
		β -transf.	hexagonal compacta	0,3248	0,5155	1,587
	1573 K 6,5 hs	Zr ₄ Sn	cúbica Cr ₃ Si	0,5641		
		β -transf.	hexagonal compacta	0,3215	0,5170	1,608
23,8	1423 K 43 hs	Zr ₄ Sn	cúbica Cr ₃ Si	0,5635		
	1573 K 6,5 hs	Zr ₄ Sn	cúbica Cr ₃ Si	0,5624		
		Zr ₅ Sn ₃	hexagonal Mn ₅ Si ₃	0,8441	0,5789	0,686
		β -transf.	hexagonal compacta	0,3221	0,5126	1,592

5.1.1. PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Para el estudio metalográfico, todas las muestras con o sin tratamiento térmico fueron pulidas con papel abrasivo de carburo de silicio al agua desde el número 220 hasta el número 600 y luego con papel de óxido de aluminio al agua número 1500.

Las aleaciones con contenido de estaño inferior al 10,8 %at fueron pulidas químicamente con una solución de glicerina, ácido nítrico y ácido fluorhídrico, refrigerada en agua con hielo, en dos proporciones. La relación 50:47:3 se utilizó para obtener un mejor revelado del borde de grano, ya que se observó que atacaba, en forma preferencial, los compuestos intermetálicos Zr_4Sn y Zr_5Sn_3 y la relación 60:20:20 se utilizó para el análisis metalográfico de las muestras en que se presentaron estos compuestos. Todos los reactivos utilizados fueron de pureza pro-análisis.

Las aleaciones con contenido de estaño \geq al 10,8 %at fueron pulidas con alúmina fina ($0,5\mu m$) debido a que la diferencia de dureza entre los intermetálicos y, a su vez, entre ellos y la matriz, permitieron una buena identificación de las diferentes fases.

5.2. TECNICAS DE MICROANALISIS CUANTITATIVO

El microanálisis cuantitativo fue empleado para la determinación de las tie-lines del diagrama de fases, es decir, las líneas que unen, en los materiales que presentan más de una fase, las concentraciones de equilibrio correspondientes a cada una de ellas.

5.2.1. PREPARACION DEL MATERIAL

Las muestras fueron preparadas de la misma manera que para ser observadas metalográficamente (Sección 5.1.1). La superficie de las probetas a ser analizadas no fueron metalizadas con oro.

5.2.2. MICROANÁLISIS CUANTITATIVO CON MICROSONDA ELECTRONICA

Las medidas de microsonda electrónica fueron realizadas en dos etapas; en la primera se utilizó un equipo CAMECA M.S.46 y en la segunda un equipo nuevo CAMECA S.X.50. Se trabajó con un potencial acelerador de 20 kV, con las radiaciones $L\alpha$ del Zr y Sn y con patrones de estos metales puros. En las mediciones con la primera de las microsondas sólo se midió el estaño y en las mediciones con la segunda microsonda se midieron los dos elementos, circonio y estaño.

Las medidas de intensidad obtenidas con la CAMECA M.S.46 fueron corregidas por tiempo muerto y por fondo y luego se calcularon las concentraciones usando el programa COR-2, y las concentraciones obtenidas con la CAMECA S.X.50 fueron calculadas con los programas CALIB, DECLAR y QUANTI, que son parte del software de este equipo.

5.2.3. ANÁLISIS DISPERSIVO EN ENERGIA DE LA RADIACION X (EDAX)

Las muestras tratadas a 1573 K durante 6,5 y 13 hs fueron analizadas con el equipo EDAX (análisis dispersivo en energía de la radiación X) del MEB del Departamento Mecánica del INTI. Se utilizó la opción de análisis semicuantitativo, con un error estimado del 5 al 10%. Se realizaron sistemáticamente, un número considerable de medidas de cada una de las fases, con el objeto de estudiar la influencia del espesor y tamaño de las mismas y de evaluar el error de las determinaciones.

En algunos casos se hicieron análisis cuantitativos con el EDAX del MEB del Departamento Tecnología de Materiales del Centro Atómico Constituyentes.

5.3. RESULTADOS DEL ANALISIS MICROESTRUCTURAL Y MICROANALISIS CUANTITATIVO

En el caso de las aleaciones de Zr-Sn, la fase β de alta temperatura no se retiene por templado, es decir, el material a temperatura ambiente siempre se presenta como fase α (estructura hexagonal compacta). Para distinguir esta fase de la fase α de equilibrio se la designa: β -transformada.

5.3.1. MATERIAL SIN TRATAMIENTO TERMICO

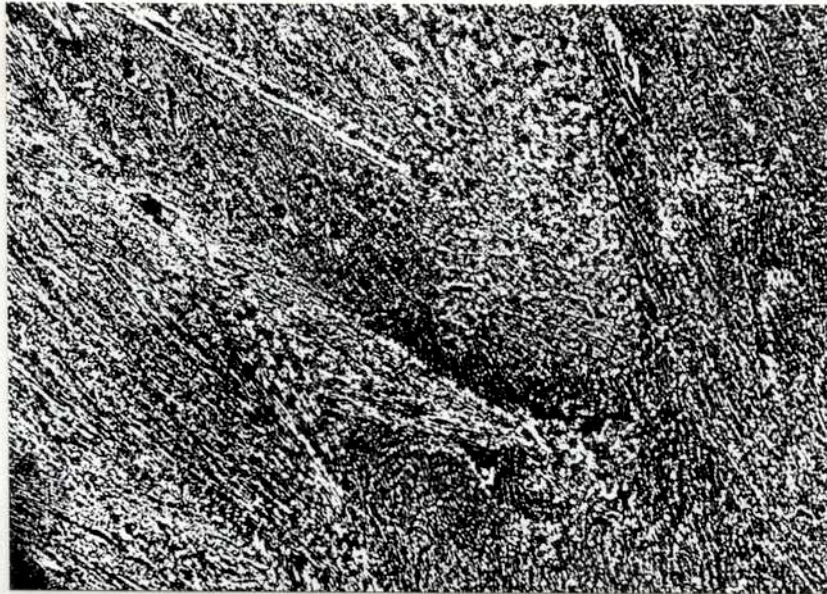
La estructura de fundición de la aleación Zr-19,4%at Sn está constituida por una distribución fina de las fases: Zr_5Sn_3 y β -transformada, típica de las aleaciones de composición eutéctica (Figura 16. A y B). En la aleación Zr-23,8%at Sn aparecen cristales primarios de Zr_5Sn_3 en una matriz eutéctica, Figura 17.A. Estos cristales primarios se originan en el campo (líquido+ Zr_5Sn_3) durante el proceso de solidificación, por lo tanto, la aleación Zr-23,8%at Sn es una aleación hipereutéctica.

En las aleaciones con contenidos de estaño hasta el 14,9%at inclusive, la estructura de fundición corresponde a la fase β -transformada, Figura 17.B.

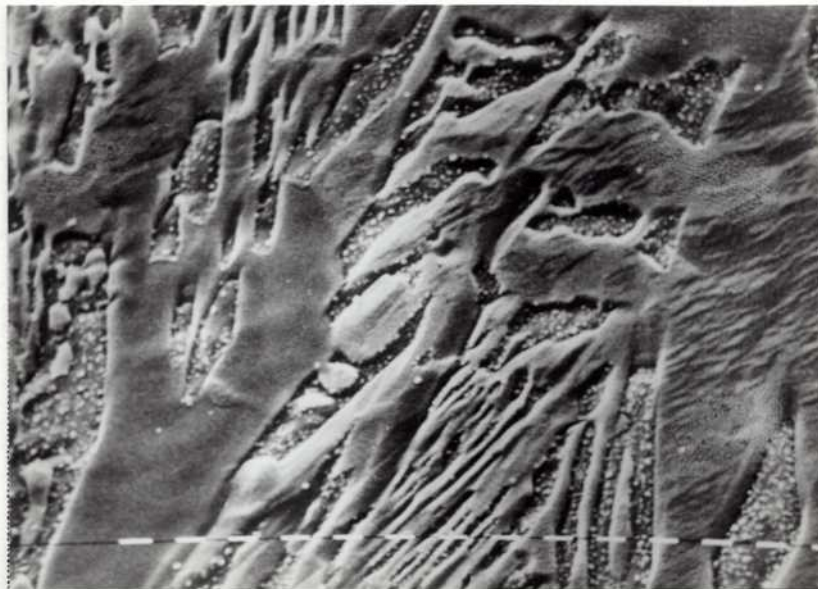
5.3.2. CAMPO BIFASICO ($\alpha+\beta$)

Para completar el estudio de la región ($\alpha + \beta$) del diagrama de equilibrio del sistema Zr-Sn se realizaron observaciones metalográficas de las aleaciones en el rango de composiciones y temperaturas de interés. Para mayor claridad los resultados se resumen en la Tabla 5.

La Figura 18. corresponde a la aleación Zr-0,5%at Sn (Fe < 165ppm), con tratamientos térmicos: A. 1 hora a 1323 K; B. 170 hs a 1163 K; C. 290 hs a 1073 K y D. la aleación Zr-0,5%at Sn (Fe \approx 650ppm), 170 hs a 1163 K.

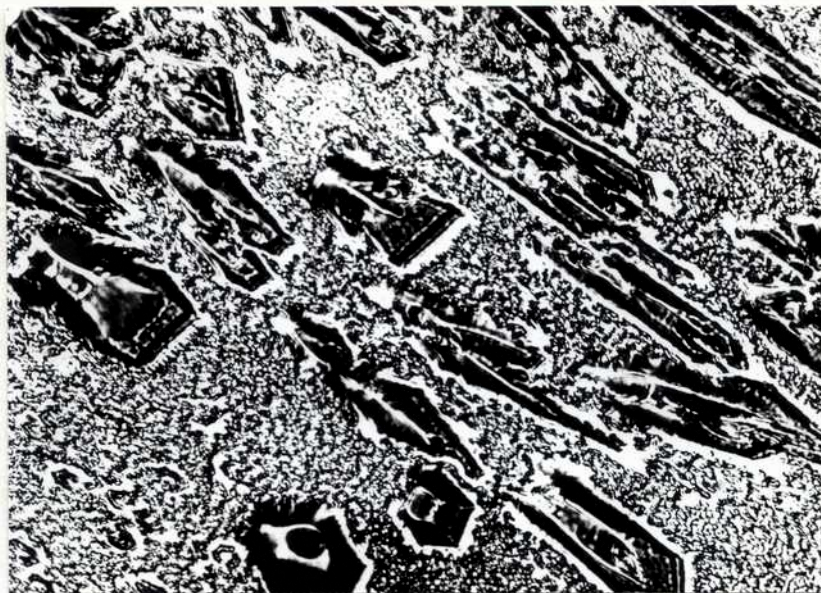


A. Zr-19,4%at Sn, material sin tratamiento térmico. Estructura eutéctica formada por una fina distribución de fase β -transformada y el compuesto Zr_5Sn_3 . M.Óptica 192X.



B. Zr-19,4%at Sn, material sin tratamiento térmico. Micrografía electrónica correspondiente a la misma muestra de A, cada rayita $\approx 1\mu m$.

Figura 16. Estructura de fundición de la aleación Zr-19,4%at Sn



A. Zr-23,8%at Sn, material sin tratamiento térmico. Cristales primarios del compuesto Zr_5Sn_3 en una matriz eutéctica (β -transformada + Zr_5Sn_3). M.Óptica 500X.



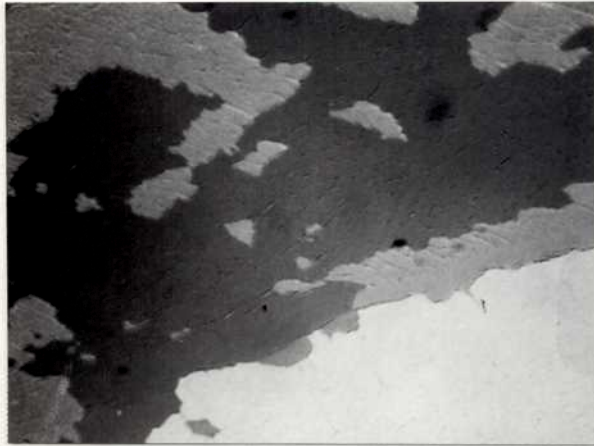
B. Zr-14,9%at Sn, material sin tratamiento térmico. No se observan compuestos intermetálicos. M.Óptica 100X.

Figura 17. Estructura de fundición de aleaciones Zr-23,8%at Sn y Zr-14,9%at Sn

Tabla 5: Estructura metalográfica de las aleaciones en la región ($\alpha + \beta$)

COMPOSICION % atómico Sn	TEMPERATURA (tiempo)		
	1163 K 890°C (170 hs)	1193 K 920°C (300 hs)	1203 K 930°C (135 hs)
0,5	$\alpha + \beta$	β	β
0,5 (Fe)	$\alpha + \beta$	β	β
1,2	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$
1,3	α	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$
2,4	α	$\alpha + \beta$	β restos α
3,3	α	$\alpha + \beta$	—
5,4	α	α	α

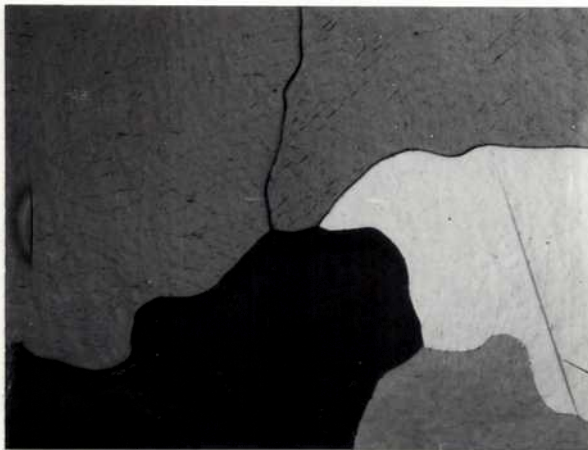
Donde dice β siempre corresponde a la fase β -transformada



A. Zr-0,5%at Sn, 1 hora a 1323 K, templado en agua. Granos irregulares con bordes aserrados característicos de la fase β -transformada. M.Óptica 810X.



B. Zr-0,5%at Sn, 170 hs a 1163 K, templado en agua. Placas con bordes lisos (fase α) dentro de granos con bordes aserrados (fase β -transformada). M.Óptica 96X.



C. Zr-0,5%at Sn, 290 hs a 1073 K. Grano con bordes lisos característicos de la fase α . M.Óptica 96X.



D. Zr-0,5%at Sn(Fe), 170 hs a 1163 K, templado en agua. Placas con bordes lisos (fase α) dentro de granos con bordes aserrados (fase β -transformada). M.Óptica 200X.

Figura 18. Micrografías ópticas de las aleaciones Zr-0,5%at Sn.

En la **figura A** se pueden observar los bordes de grano más o menos aserrados e irregulares que caracterizan a la fase β -transformada, y que se diferencian de los bordes mucho más lisos que caracterizan a la fase α de equilibrio, **figura C**.

La **figura B** corresponde al mismo material tratado térmicamente en el campo de dos fases y se puede apreciar la fase α de bordes lisos dentro de los granos de β -transformada. La **figura D** corresponde a la aleación Zr-0,5%at Sn con mayor contenido de Fe (650ppm), se puede observar la diferencia en la fase β -transformada, donde el mayor contenido de Fe favorece la formación de agujas Widmanstätten.

En la **Figura 19**, se presentan micrografías de la aleación Zr-2,4%at Sn, donde se puede observar la evolución de la microestructura con diferentes tratamientos térmicos:

- A. el material a 1163 K se halla completamente en fase α
- B. a 1173 K aparece una fracción de fase β -transformada
- C. a 1193 K donde se observan placas de fase α dentro de los granos de β -transformada
- D. a 1203 K donde ha disminuido la fracción de fase α .

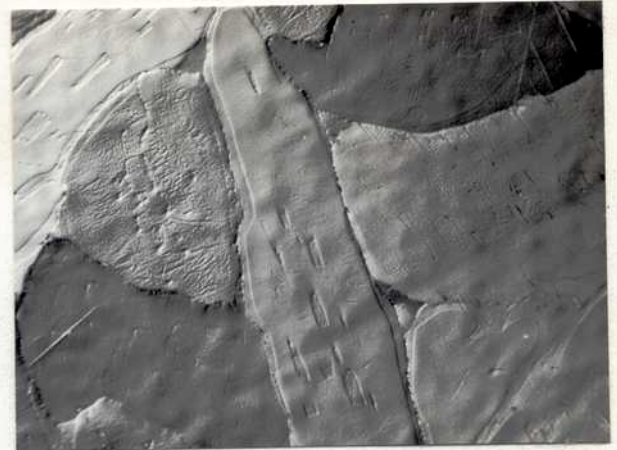
La **Figura 20.A** corresponde a la aleación Zr-3,3%at Sn, tratada isotérmicamente 300 hs a 1193 K, donde se distinguen dos fases: α y β -transformada y en **B**, la aleación Zr-5,4%at Sn, con 135 hs de tratamiento a 1203 K, sólo aparece la fase α con granos equiaxiados.

5.3.3. REACCION PERITECTOIDE (β +Zr₄Sn) \rightarrow α

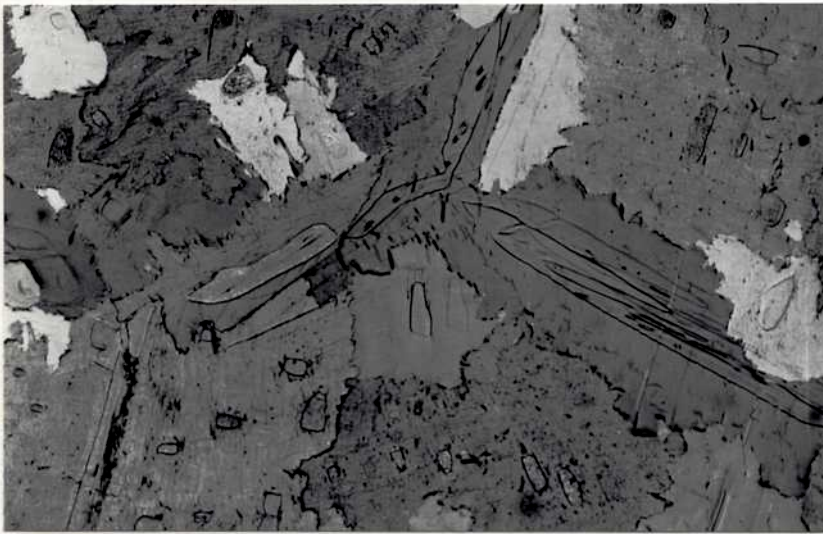
Las aleaciones con tratamiento térmico en esta región del diagrama se estudiaron con microscopía óptica y electrónica de barrido. En la **Tabla 6** se resumen las observaciones realizadas.



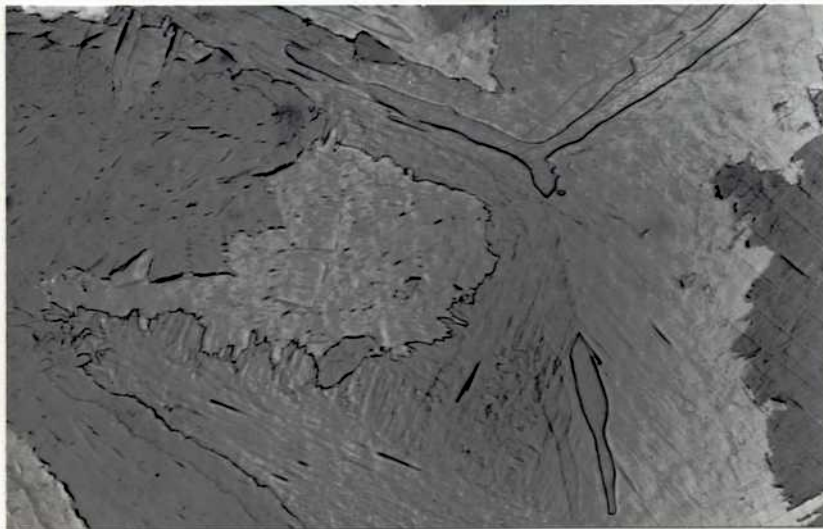
A. Zr-2,4%at Sn, 170 hs a 1163 K, templado en agua. Granos α con bordes lisos. M. Optica 190X.



B. Zr-2,4%at Sn, 430 hs a 1173 K, templado en agua. Fase α con bordes lisos y restos de fase β -transformada. M. Optica 360X.



C. Zr-2,4%at Sn, 300 hs a 1193 K, templado en agua. Placas de α con bordes lisos dentro de granos β -transformada con bordes aserrados. M. Optica 100X.

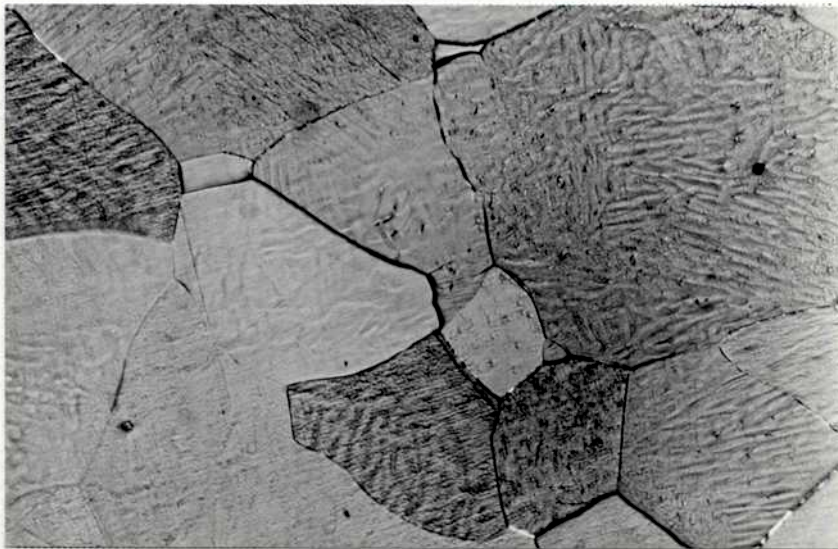


D. Zr-2,4%at Sn, 135 hs a 1203 K, templado en agua. Fase β -transformada con restos de fase α . M. Optica 100X.

Figura 19. Microestructuras de la aleación Zr-2,4%at Sn con diferentes tratamientos térmicos.



A. Zr-3,3% at Sn, 300 hs a 1193 K, templado en agua. Coexistencia de las fases α y β -transformada. M.Optica 100X.



B. Zr-5,4%at Sn, 135 hs a 1203 K, templado en agua. Granos α equiaxiados. M.Optica 100X.

Figura 20. Microestructuras de las aleaciones Zr-3,3 y Zr-5,4%at Sn.

Tabla 6: Estructura metalográfica de las aleaciones en la región de la transformación peritectoide ($\beta + \text{Zr}_4\text{Sn} \rightarrow \alpha$)

COMPOSICION %at Sn	TEMPERATURA			
	1223 K 950°C	1243 K 970°C	1263 K 990°C	1283 K 1010°C
5,4	α	$\alpha +$ restos β	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$
6,3	$\alpha +$ restos β	$\alpha + \beta$ (mayor cantidad que a 1223 K)		$\beta +$ pequeños precipitados Zr_4Sn
7,1	$\alpha + \text{Zr}_4\text{Sn}$ (restos β)	$\alpha + \beta + \text{Zr}_4\text{Sn}$	$\beta + \text{Zr}_4\text{Sn}$	$\beta + \text{Zr}_4\text{Sn}$
7,6	$\alpha + \text{Zr}_4\text{Sn}$	$\alpha + \text{Zr}_4\text{Sn}$	$\alpha +$ restos $\beta + \text{Zr}_4\text{Sn}$	$\alpha + \beta + \text{Zr}_4\text{Sn}$
10,8	$\alpha + \text{Zr}_4\text{Sn}$	$\alpha + \beta +$ Zr_4Sn		$\beta + \text{Zr}_4\text{Sn}$
14,9	α y/o $\beta +$ Zr_4Sn	α y/o $\beta +$ Zr_4Sn	α y/o $\beta +$ Zr_4Sn	$\beta + \text{Zr}_4\text{Sn}$
19,4	Zr_4Sn + restos (α y/o $\beta +$ Zr_6Sn_3)	Zr_4Sn + restos (α y/o $\beta +$ Zr_6Sn_3)	Zr_4Sn + restos (α y/o $\beta +$ Zr_6Sn_3)	Zr_4Sn + restos (α y/o $\beta +$ Zr_6Sn_3)
23,8	$\text{Zr}_4\text{Sn} +$ $\text{Zr}_6\text{Sn}_3,$ restos α y/o β	$\text{Zr}_4\text{Sn} +$ $\text{Zr}_6\text{Sn}_3,$ restos α y/o β	$\text{Zr}_4\text{Sn} +$ $\text{Zr}_6\text{Sn}_3,$ restos α y/o β	$\text{Zr}_4\text{Sn} +$ $\text{Zr}_6\text{Sn}_3,$ restos α y/o β

Donde dice β siempre corresponde a la fase β -transformada.

Se midieron con microsonda electrónica las composiciones de las fases presentes en algunas de estas muestras. En la **Tabla 7** se detallan los resultados obtenidos.

La **Figura 21.** corresponde a la aleación Zr-7,1%at Sn con los tratamientos térmicos:

A 240 hs a 1243 K, templado en agua (sin rotura del encapsulado), se observan granos α , placas de Zr_4Sn y restos de fase β -transformada

B 190 hs a 1283 K, templado en agua (sin rotura del encapsulado), placas de Zr_4Sn en una matriz β -transformada.

En la **Figura 22.** se puede observar el comportamiento diferente, de la aleación Zr-10,8%at Sn con dos tratamientos térmicos a la misma temperatura, pero alcanzados por dos caminos distintos:

A el material se llevó a 1473 K durante 2,5 hs y luego se pasó el encapsulado a un horno a 1223 K, donde permaneció por 620 hs y posteriormente se templó con rotura en agua

B se llevó el material a 1223 K directamente desde temperatura ambiente, se mantuvo 354 hs a esa temperatura y luego se templó en agua sin rotura del encapsulado.

En la **Figura 22.A** se observa una distribución más homogénea de precipitados de Zr_4Sn , mientras que en **B** hay granos dibujados por placas de Zr_4Sn y dentro de estos granos el Zr_4Sn se presenta en forma de agujas paralelas, con distinta orientación en cada grano. Esta misma diferencia morfológica se puede observar en la **Figura 23.** donde la misma aleación, Zr-10,8%at Sn, se trató térmicamente de la siguiente manera:

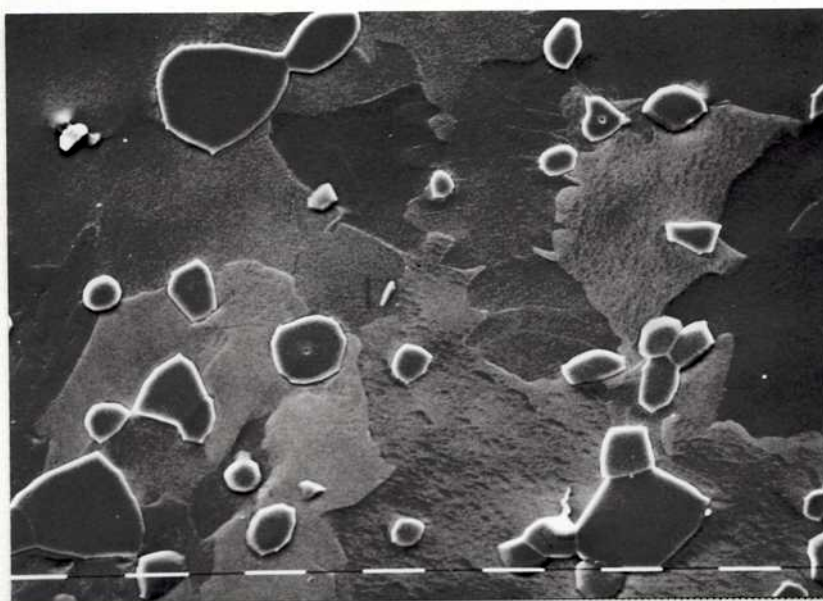
Tabla 7: Composición de las fases presentes en la región de la reacción peritectoide ($\beta + \text{Zr}_4\text{Sn} \rightarrow \alpha$)

COMPOSICION %at Sn	TEMPERATURA			
	1223 K 950°C	1243 K 970°C	1263 K 990°C	1283 K 1010°C
5,4			4,9±0,1	5,2±0,1
			6,3±0,2	6,6±0,1
6,3				6,4±0,1
				Zr ₄ Sn= NoM
7,1	5,8±0,2	5,7±0,1	6,3±0,1	6,4±0,1
	8,2±0,4	7,1±0,1		
	Zr ₄ Sn= 20,6±0,6	Zr ₄ Sn= 20,2	Zr ₄ Sn= 19,4	Zr ₄ Sn= 20,6
7,6	6,3±0,2 cerca		6,3±0,4	6,6±0,3
	7,6 lejos		8,2±0,3	8,0±0,1
	Zr ₄ Sn= 20,5		Zr ₄ Sn= 20,2±0,1	Zr ₄ Sn= 20,3
10,8		5,8±0,1		6,4±0,2
		8,2±0,2		
		9,6±0,6		
		Zr ₄ Sn= 20,5		Zr ₄ Sn= 20,5
14,9		5,7±0,1	6,3±0,2	6,5±0,2
		Zr ₄ Sn= 20,1	7,7 Zr ₄ Sn= 20,5	Zr ₄ Sn= 20,3
19,4		8,0±0,3		
		Zr ₄ Sn= 20,6		
23,8		7,0±0,4		
		Zr ₄ Sn= 20,5		
		Zr ₅ Sn ₃ = 37,1		

Los casos donde no se da el error corresponden a una medida.
NoM ≡ No medido, pero identificado

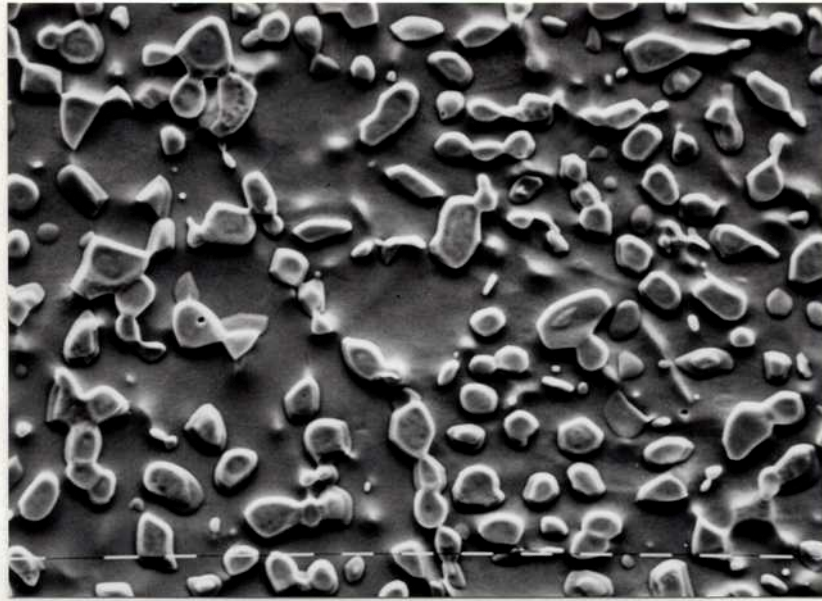


A. Zr-7,1%at Sn, 240 hs a 1243 K, templado en agua. Placas de Zr_4Sn en una matriz formada por granos α y restos de fase β -transformada. M. Electrónica, cada rayita $\equiv 10\mu m$.

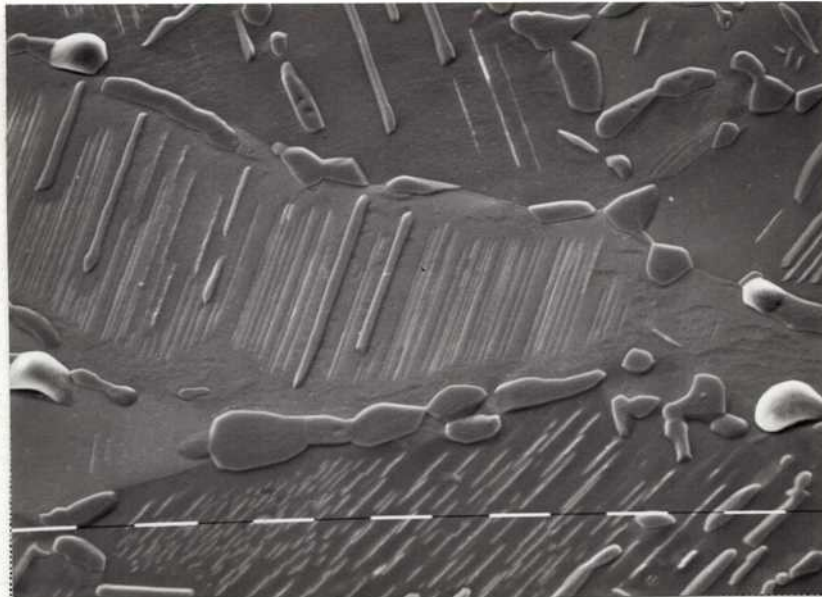


B. Zr-7,1%at Sn, 190 hs a 1283 K, templado en agua. Placas de Zr_4Sn en una matriz β -transformada. M. Electrónica cada rayita $\equiv 10\mu m$.

Figura 21. Microestructuras de la aleación Zr-7,1%at Sn.



A. Zr-10,8%at Sn, 2½ hs a 1473 K → 620 hs a 1223 K → templado en agua. Placas de Zr_4Sn en una matriz α M. Electrónica, cada rayita $\equiv 10\mu m$.

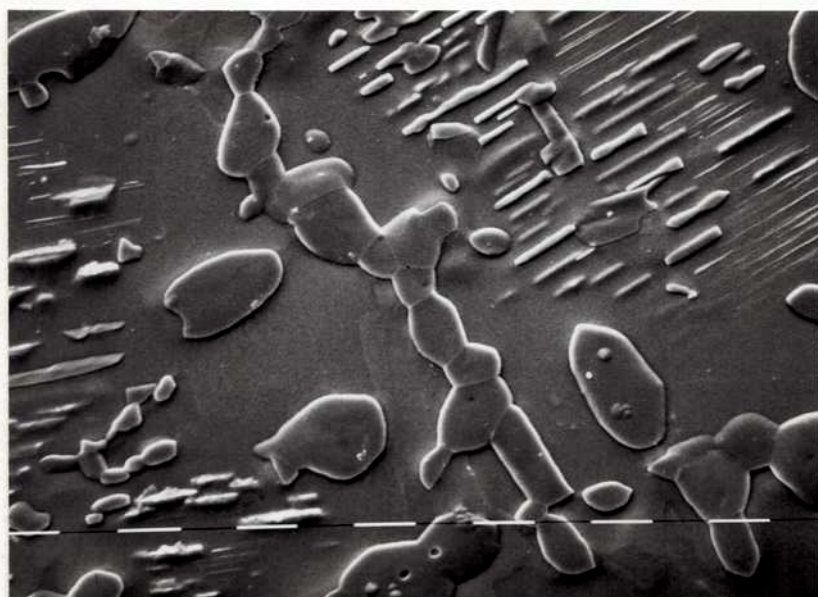


B. Zr-10,8%at Sn, 354 hs a 1223 K, templado en agua. Placas de Zr_4Sn dibujando los granos y Zr_4Sn dentro de estos granos en forma de agujas paralelas. M. Electrónica cada rayita $\equiv 10\mu m$.

Figura 22. Microestructura de la aleación Zr-10,8%at Sn a 1223K



A. Zr-10,8%at Sn, 2½ hs a 1473 K → 235 hs a 1243 K → enfriado en horno hasta 1073 → enfriado al aire. Distribución bastante homogénea de placas de Zr₄Sn. M. Electrónica, cada rayita ≅ 10µm.



B. Zr-10,8%at Sn, 240 hs a 1243 K, templado en agua. Placas de Zr₄Sn dibujando los granos y Zr₄Sn dentro de estos granos en forma de agujas paralelas. M. Electrónica cada rayita ≅ 10µm.

Figura 23. Microestructura de la aleación Zr-10,8%at Sn a 1243K

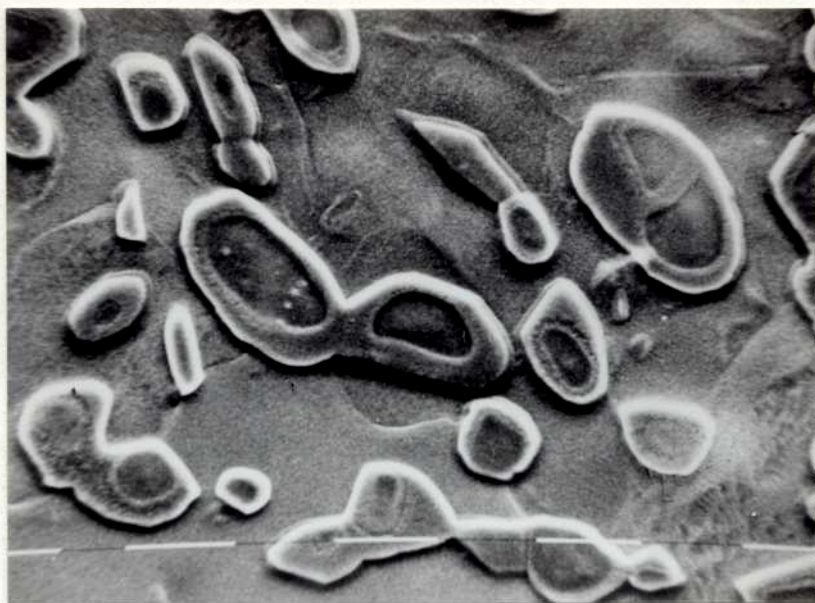
A se llevó a 1473 K durante 2,5 hs, luego se pasó a horno a 1243 K donde permaneció 235 hs y posteriormente se enfrió en el mismo horno hasta 1073 K (en 1 hora) y finalmente se retiró del horno terminando de enfriar al aire

B se llevó a 1243 K desde temperatura ambiente, se mantuvo a esa temperatura por 240 hs y luego se templó en agua sin rotura.

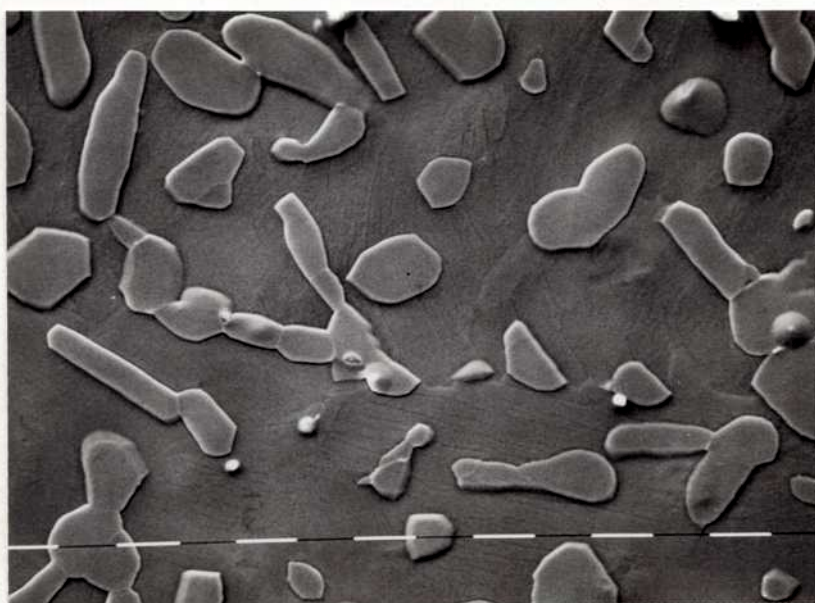
En la **Figura 23.A** se observa nuevamente una distribución más homogénea de Zr_4Sn en una matriz ($\alpha+\beta$ -transformada). Además se observa el inicio de la descomposición peritectoide ($\beta+Zr_4Sn$) en la fase α , al pasar lentamente en el horno de 1243 K a 1073 K (**Figura 24.A**). En la **Figura 23.B** se ven granos (de mayor tamaño que en la micrografía de la **Figura 22.B**) dibujados por placas de Zr_4Sn y dentro de estos granos el mismo tipo de agujas de Zr_4Sn que se mencionó anteriormente.

Finalmente la **Figura 24.B** corresponde a la misma aleación, Zr-10,8%at Sn, tratada isotérmicamente a 1283 K durante 190 hs, llevado directamente desde temperatura ambiente, y templado en agua sin rotura. En este caso se observa una distribución más homogénea de placas de Zr_4Sn en una matriz β -transformada y la ausencia de Zr_4Sn en forma de agujas.

En los casos **B** de la **Figura 22.**, **Figura 23.** y **Figura 24.**, al subir la temperatura, desde temperatura ambiente, la aleación atraviesa la temperatura de la reacción peritectoide ($\beta+Zr_4Sn \rightarrow \alpha$) pero en sentido contrario, es decir, como si fuera una reacción eutectoide ($\alpha \rightarrow \beta+Zr_4Sn$), además en los dos primeros casos (1223 K y 1243 K) las probetas son mantenidas cerca de la temperatura de la reacción. Como la aleación en estudio tendría mayor contenido de estaño que la composición peritectoide, aparecen en primer lugar precipitados idiomorfos de Zr_4Sn en los bordes de grano iniciales y después se forman las agujas de Zr_4Sn . En la muestra tratada a 1243 K, las medidas de compo-



A. Zr-10,8%at Sn, 2½ hs a 1473 K → 235 hs a 1243 K → enfriado en horno hasta 1073 → enfriado al aire. Principio de descomposición de (β +Zr₄Sn) en fase α . M. Electrónica, cada rayita \equiv 10 μ m.



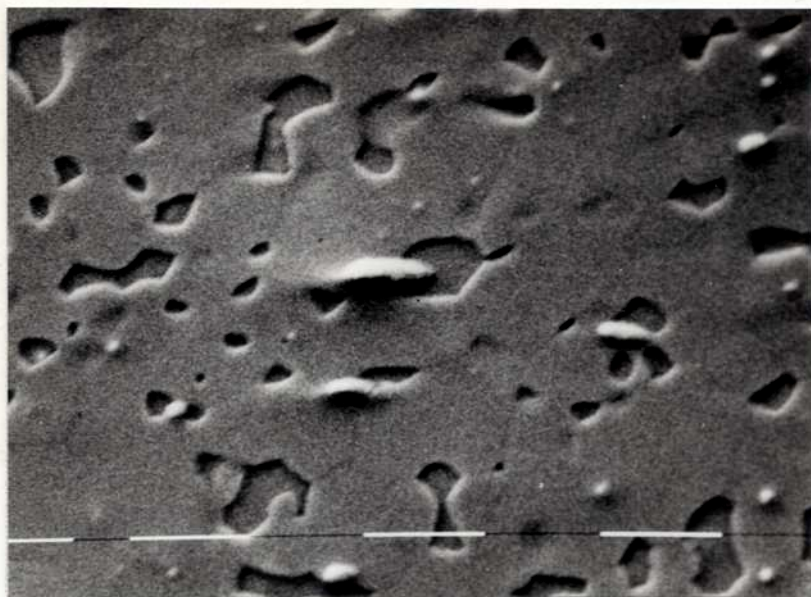
B. Zr-10,8%at Sn, 190 hs a 1283 K, templado en agua. Placas de Zr₄Sn en una matriz β -transformada, no se observa Zr₄Sn en forma de agujas paralelas. M. Electrónica cada rayita \equiv 10 μ m.

Figura 24. Microestructuras de la aleación Zr-10,8%at Sn con diferentes tratamientos térmicos.

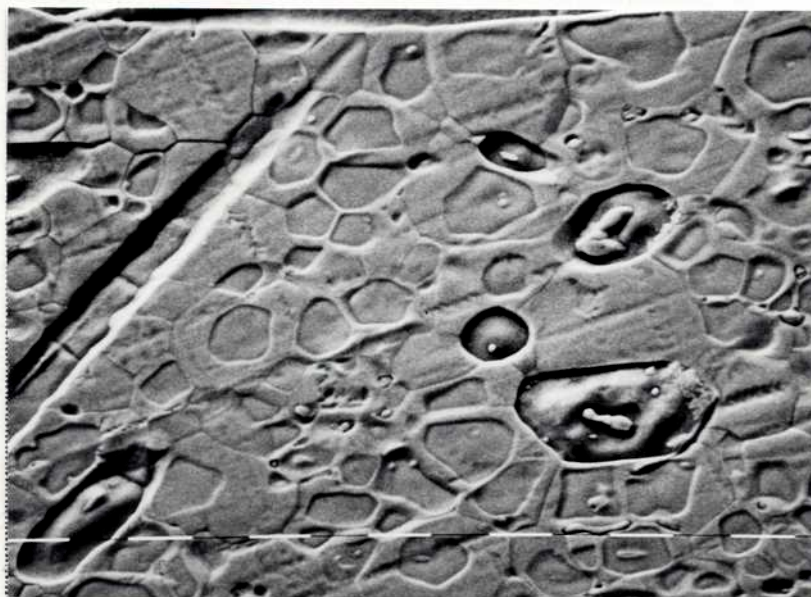
sición, realizadas con microsonda electrónica, revelan una gran inhomogeneidad en la composición de la matriz, se obtuvo para las zonas próximas a las placas idiomorfas de Zr_4Sn : $(5,8 \pm 0,1)\% \text{at Sn}$ y $(8,2 \pm 0,2)\% \text{at Sn}$ y para las zonas entre las agujas valores alrededor de $(10,1 \pm 0,6)\% \text{at Sn}$, lo que podría indicar que se estuvo midiendo agujas de Zr_4Sn ($20,5\% \text{at Sn}$) apenas por debajo de la matriz. Por otro lado, en la probeta tratada a 1283 K, la composición de la matriz resultó $(6,4 \pm 0,2)\% \text{at Sn}$. En las muestras donde primero se realizó un tratamiento a 1473 K (2,5 hs) y luego se cambió al horno a la temperatura de tratamiento (1223 y 1243 K), el material primero sufrió un sobrecalentamiento importante respecto de la temperatura de la reacción eutectoide (si estamos subiendo la temperatura), por lo tanto, si se formaron agujas de Zr_4Sn , pudieron ser mucho más finas y con 2,5 hs a 1473 K pudieron tener tiempo de disolverse.

La aleación Zr-19,4%at Sn tratada térmicamente en este rango de temperaturas (1223-1283 K) presenta, en todos los casos, características similares, una matriz mayoritaria de Zr_4Sn con restos de fase α (y/o β -transformada) y restos del compuesto Zr_5Sn_3 . El material de partida, es decir, el original de fundición, ya que no pudo ser laminado por su fragilidad, presenta una estructura eutéctica, compuesta por una distribución fina de β -transformada y Zr_5Sn_3 . Por lo tanto, la duración de los tratamientos térmicos no ha sido suficiente para alcanzar el equilibrio (Figura 25.A).

La aleación Zr-23,8%at Sn tratada térmicamente entre 1223 y 1283 K muestra características similares: cristales primarios de Zr_5Sn_3 en una matriz constituida fundamentalmente por Zr_4Sn con restos de α o β -transformada. En este caso, el material de partida estaba formado por cristales primarios de Zr_5Sn_3 en una matriz eutéctica. Nuevamente, el tiempo de tratamiento no fue suficiente para alcanzar el equilibrio (Figura 25.B).



A. Zr-19,4%at Sn, 354 hs a 1223 K, templado en agua. Matriz formada por Zr_4Sn , las zonas hundidas corresponden a restos de fase α o β -transformada, pequeños precipitados de Zr_6Sn_3 . M. Electrónica, cada rayita $\equiv 10\mu m$.



B. Zr-23,8%at Sn, 240 hs a 1243 K, templado en agua. Las zonas más hundidas corresponden a los cristales primarios de Zr_6Sn_3 , la matriz está formada por α o β -transformada y Zr_4Sn . M. Electrónica cada rayita $\equiv 10\mu m$.

Figura 25. Microestructuras de las aleaciones Zr-19,4 y Zr-23,8%at Sn.

5.3.4. CAMPO (β +Zr₄Sn) Y CAMPO (β +Zr₅Sn₃) Y REACCION PERITECTOIDE (β +Zr₅Sn₃) → Zr₄Sn

Las aleaciones con tratamiento térmico en esta región del diagrama se estudiaron con microscopía óptica y electrónica de barrido. Las **Tabla 8** y **Tabla 9** resumen las observaciones realizadas.

Con microsonda electrónica se midieron las composiciones de las fases presentes en algunas de estas muestras. En la **Tabla 10** y la **Tabla 11** se detallan los resultados obtenidos.

De las observaciones metalográficas realizadas en muestras tratadas térmicamente 43 hs a 1423 K y enfriadas en agua sin rotura del tubo (**Figura 26.**) se desprende que:

- aleaciones con %at Sn ≤ 7,1 se encuentran en el campo de una fase, β -transformada (**Figura 26.A**)
- aleaciones entre 7,6 y 19,4%at Sn presentan dos fases (β + Zr₄Sn) (**Figura 26.B y C**)
- aleaciones con %at Sn ≥ 19,4%at se encuentran en el campo bifásico (Zr₄Sn+Zr₅Sn₃) (**Figura 26.D**)

La solubilidad de estaño en fase (β -Zr), 7,1%at, obtenida por técnicas de microanálisis (ver **Tabla 10**), corroboran estas observaciones.

El encapsulado, que permaneció isotérmicamente a 1493 K durante 115 hs, sufrió una rotura en el proceso de templado, antes de ser retirado del horno, luego fue enfriado en agua. Se observó en estos materiales que:

- en aleaciones con estaño ≤ 7,6%at se presenta una única fase, β -transformada, **Figura 27.A.**

Tabla 8: Estructura metalográfica de las aleaciones con tratamiento térmico entre 1423 y 1603 K

TRATAMIENTO TERMICO	COMPOSICION % atómico de Sn					
	7,1	7,6	10,8	14,9	19,4	23,8
1423 K (1150°C) 43 hs	β	$\beta + \text{Zr}_4\text{Sn}$	$\beta + \text{Zr}_4\text{Sn}$	$\beta + \text{Zr}_4\text{Sn}$	$\text{Zr}_4\text{Sn} +$ restos de (Zr_6Sn_3 y β)	Zr_4Sn con restos Zr_6Sn_3 y cristales primarios de Zr_6Sn_3
1493 K (1220°C) 115 hs	β	β	β + Zr_4Sn	$\beta + \text{Zr}_4\text{Sn}$ y restos Zr_6Sn_3	$\text{Zr}_4\text{Sn} +$ restos de (Zr_6Sn_3 y β)	Zr_4Sn + Zr_6Sn_3
1543 K (1270°C) 3 hs	β		matriz β + Zr_4Sn	matriz β + Zr_4Sn	Zr_4Sn + restos de Zr_6Sn_3	Zr_4Sn en interfase $\beta/\text{Zr}_6\text{Sn}_3$.
1573 K (1300°C) 6½ hs	β	β	β con pre- cipitados de Zr_4Sn en borde de grano	$\beta + \text{Zr}_4\text{Sn}$	$\beta + \text{Zr}_4\text{Sn}$ y restos Zr_6Sn_3	Zr_4Sn con restos β y cristales primarios de Zr_6Sn_3
1573 K (1300°C) 13 hs	β	β	β con pre- cipitados de Zr_4Sn en borde de grano	$\beta + \text{Zr}_4\text{Sn}$	$\beta + \text{Zr}_4\text{Sn}$ y restos Zr_6Sn_3	Zr_4Sn con restos β y cristales primarios de Zr_6Sn_3
1573 K (1300°C) 22 hs	β	β		$\beta + \text{Zr}_4\text{Sn}$ y restos Zr_6Sn_3	Zr_4Sn con restos de β algunos precipi- tados de Zr_6Sn_3	Zr_4Sn con restos β y cristales primarios de Zr_6Sn_3
1603 K (1330°C) 20 hs	β	β	β	$\beta + \text{Zr}_4\text{Sn}$ y restos Zr_6Sn_3	Zr_4Sn + (restos de Zr_6Sn_3 sobre β)	Zr_4Sn con restos β y cristales primarios de Zr_6Sn_3

donde dice β siempre corresponde a la fase β -transformada.

Tabla 9: Estructura metalográfica de las aleaciones con tratamiento térmico entre 1708 y 1883 K

TRATAMIENTO TÉRMICO	COMPOSICION % atómico de Sn			
	10,8	14,9	19,3	23,7
1708 K (1435°C) 20 min rotura en agua	β	$\beta + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$	$\beta + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$	$\beta + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$
1713 K (1440°C) 4 hs enfriado en horno	β + precipita- dos de Zr_5Sn_3	$\beta + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$ Zr_4Sn en la inter- fase	$\beta + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$ Zr_4Sn en la inter- fase	$\beta + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$
1713 K (1440°C) (4+4) hs enfriado en horno	$\beta + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$ Zr_4Sn en la inter- fase	$\beta + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$ probablemente Zr_4Sn en interfase	$\beta + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$ Zr_4Sn en la interfa- se	$\beta + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$ Zr_4Sn en la inter- fase
1713 K (1440°C) 2 hs enfriado más rápido	β precipitados probablemente de Zr_5Sn_3	$\beta + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$	$\beta + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$	$\beta + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$
1823 K (1550°C) 0,7 hs	β precipitados probablemente de Zr_5Sn_3	β precipitados probablemente de Zr_5Sn_3	$\beta + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$	$\beta + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$
1843 K (1570°C) 3 hs	β precipitados probablemente de Zr_5Sn_3	β precipitados probablemente de Zr_5Sn_3	$\beta + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$	$\beta + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$
1883 K (1610°C) 0,1 hs		β precipitados probablemente de Zr_5Sn_3	$\beta + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$	$\beta + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$

donde dice β siempre corresponde a la fase β -transformada.

Tabla 10: Composición de las fases presentes en las aleaciones con tratamientos térmicos entre 1423 y 1603 K.

TRATAMIENTO TÉRMICO	COMPOSICION % atómico de Sn			
	10,8	14,9	19,4	23,8
1423 K (1150°C) 43 hs		7,1±0,3		19,8±0,6
		19,8±0,8		36,6±2,0
1493 K (1220°C) 115 hs	10,1±0,4	9,6±0,5	9,6±0,6	21,1±0,2
	20,9±0,3	20,0±0,5	21,3±0,1	37,2±0,5
		37,3	38,0±0,1	
1543 K (1270°C) 3 hs	10,8±0,1		10,4±0,5	10,4±0,1
	20,9±0,2		20,2±0,4	20,2
				34,2
1573 K (1300°C) 6¼ hs		9,4±0,5	9,6±0,5	
		17,5±0,8	19,9±0,9	
			30,8±1,5	
	11,1±0,3	9,4±1,4	10,2±0,5	11,0±0,8
		19,0±0,2	20,0±0,3	20,4±0,3
		35,4±0,3	35,2±0,3	
1573 K (1300°C) 13 hs			9,4±0,5	
			18,8±0,9	
			24,9±1,2	
	11,1±0,3	11,0±0,4	11,1±0,5	10,3±0,8
		20,7±0,2	20,7±0,3	21,3±0,2
		36,1±0,3	39,0±0,7	
1573 K (1300°C) 22 hs		10,4±0,8	11,2±0,4	11,1
		20,9±0,1	21,4±0,1	20,7
		38,3		36,8±0,8
1603 K (1330°C) 20 hs	10,7±0,2	12,1±0,2	12,0±0,1	11,6
		20,8	20,9±0,3	21,3±0,2
		37,6	37,7	38,2

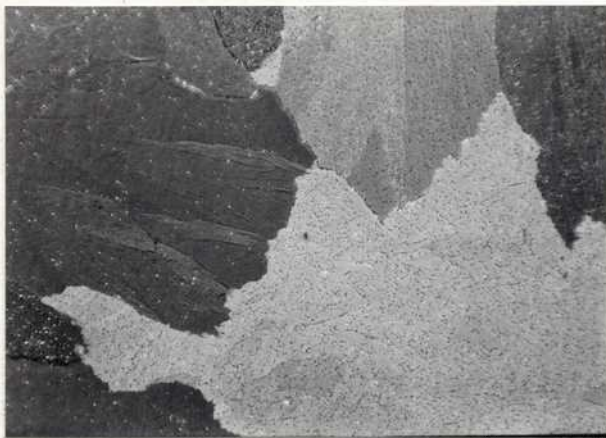
Microsonda CAMECA M.S.46, análisis cuantitativo

Microsonda CAMECA S.X.50, análisis cuantitativo

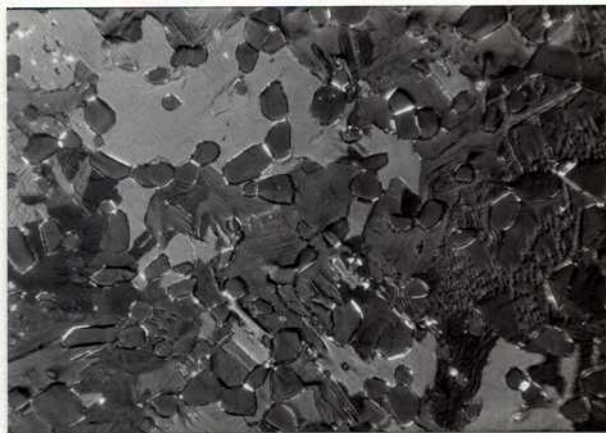
EDAX, HRB del Dep. Mecánica INTI, análisis semicuantitativo

Tabla 11: Composición de las fases presentes en las aleaciones con tratamientos térmicos entre 1708 y 1883 K

TRATAMIENTO TERMICO	COMPOSICION NOMINAL % atómico de Sn			
	10,8	14,9	19,3	23,7
1708 K (1435°C) 20 min rotura en agua	10,8±0,2	12,9±0,2	13,1±0,3	13,3±0,5
		36,3±0,4	37,5	34,7
1713 K (1440°C) 4 hs enfriado en horno	desde 10,8	6,3±0,4	6,9±0,7	8,4±0,9
	hasta 6,9	20,0	22,6	36,8
	37,2±0,1	38,0	37,6±0,2	
1713 K (1440°C) 8 hs enfriado en horno	10,1±0,9	desde 10,1	8,3±0,8	6,6±0,5
	5,2±1,1	hasta 7,9	17,6	19,9
	18,8±0,8	37,7±0,5	38,1±0,2	38,1±0,5
	33,8			
1713 K (1440°C) 2 hs enfriado más rápido		9,9±0,8	8,4±0,6	8,4±0,6
		37,7	37,6	37,5±0,5
1823 K (1550°C) 0,7 hs		9,2±1,2	8,4±0,2	8,5±0,6
		15,2±0,3	37,6	37,5±0,9
		26,9		
1843 K (1570°C) 3 hs	9,6±0,4	14,2±0,5	9,4±0,7	9,6±0,5
	Zr ₆ Sn ₃ NoM	Zr ₆ Sn ₃ NoM	37,6±0,1	37,6±0,5
			borde probeta 13,8±0,1	borde probeta 13,7±0,5
1883 K(1610°C) 0,1 hs		8,7±0,8	8,5±0,5	7,9±0,4
		14,8±0,5	36,2	Zr ₆ Sn ₃ No M
		Zr ₆ Sn ₃ NoM		
Sin tratamiento		14,9±0,4	14,4±0,3	desde 12,0 máximo 15,3
			34,1	eutéctico: 19,4±0,3



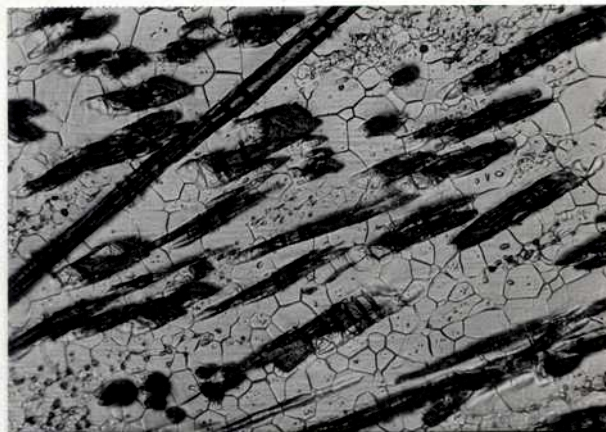
A. Zr-7,1%at Sn, 43 hs a 1423 K, templado en agua sin rotura. Granos grandes irregulares con bordes aserrados, característicos de la fase β -transformada. M.Optica 96X.



B. Zr-10,8%at Sn, 43 hs a 1423 K, templado en agua sin rotura. Placas de Zr_4Sn en una matriz β -transformada. M.Optica 240X.

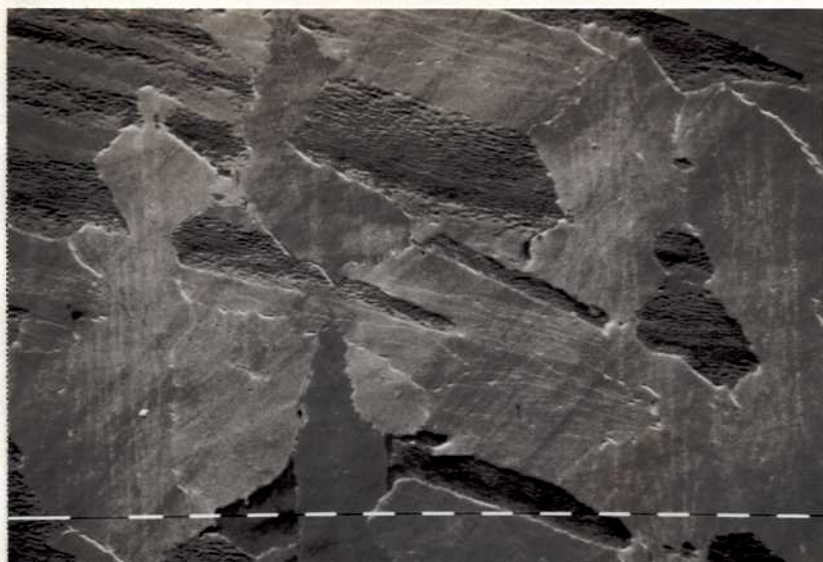


C. Zr-19,4%at Sn, 43 hs a 1423 K, templado en agua sin rotura. Restos de β -transformada y Zr_5Sn_3 en una matriz de Zr_4Sn . M.Optica 240X.



D. Zr-23,8%at Sn, 43 hs a 1423 K, templado en agua sin rotura. Se observan cristales primarios de Zr_5Sn_3 en una matriz de Zr_4Sn y β -transformada y Zr_5Sn_3 residuales. M.Optica 96X.

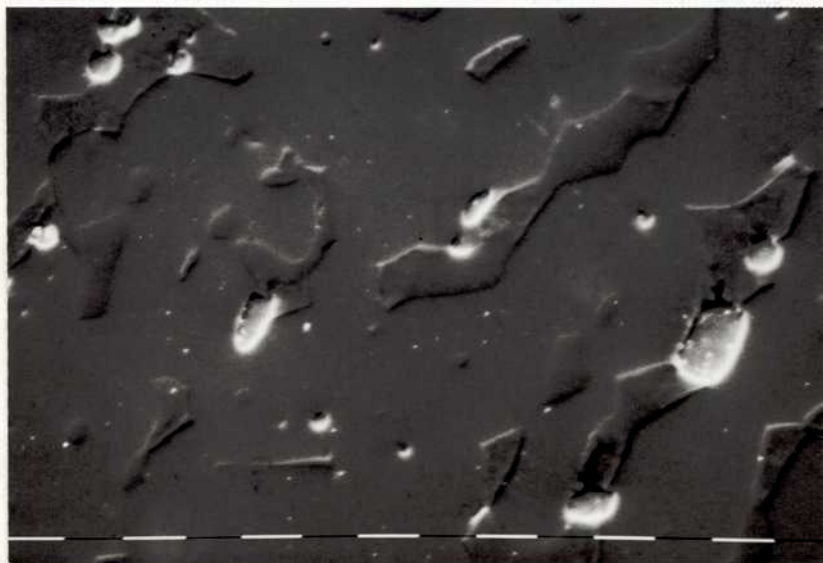
Figura 26. Microestructuras de las aleaciones entre 7,1 y 23,8%at Sn, tratadas térmicamente a 1423 K.



A. Zr-7,6%at Sn,
115 hs a 1493 K.
Fase β -transformada.
M.Electrónica, cada
rayita \equiv 10 μ m.



B. Zr-14,9%at Sn,
115 hs a 1493 K.
Zr₄Sn (zona lisa) y
 β -transformada (zona
rugosa). Pequeños
cristales de Zr₅Sn₃
en β o en la inter-
fase β /Zr₄Sn. M.E-
lectrónica, cada
rayita \equiv 10 μ m.



C. Zr-19,4%at Sn,
115 hs a 1493 K.
Matriz de Zr₄Sn con
restos de β -trans-
formada (zona más
levantada) y Zr₅Sn₃
(zona más hundida).
M.Electrónica, cada
rayita \equiv 10 μ m.

Figura 27. Microestructuras del material tratado térmicamente a 1493 K

- en las aleaciones Zr-10,8%at y Zr-14,9%at Sn se observan fundamentalmente dos fases: β -transformada y Zr_4Sn y restos de Zr_5Sn_3 , identificadas metalográficamente y con microsonda electrónica,
- en las aleaciones Zr-19,4%at y Zr-23,8%at Sn la fase principal es el compuesto Zr_4Sn , con la presencia residual de las fases Zr_5Sn_3 y β -transformada,

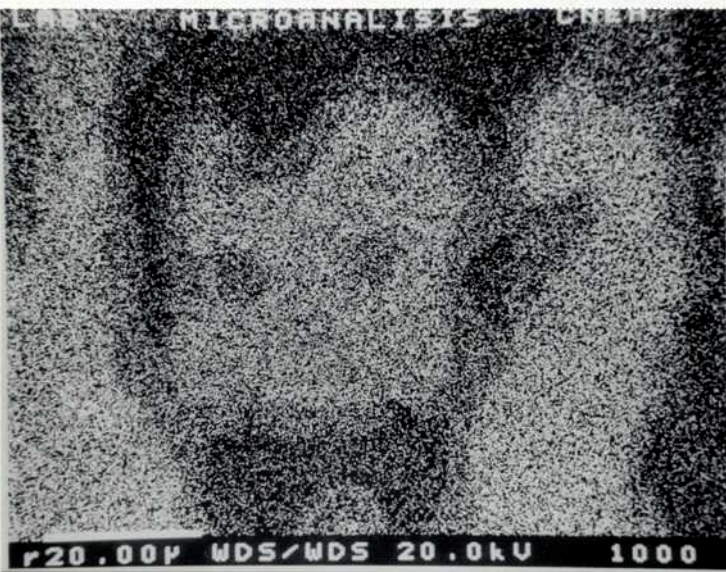
En el tratamiento a 1543 K, de 3 hs de duración y templado con rotura en agua, se utilizaron algunas probetas con tratamiento previo con el objeto de estudiar su evolución. Los resultados son los siguientes:

- **Zr-10,8%at Sn**, material de partida en fase β (composición \approx 8,4%at Sn) y pequeños precipitados de Zr_5Sn_3 . Luego del recocido la matriz β se enriqueció en estaño (ver Tabla 10), desapareció el Zr_5Sn_3 y nucleó y creció el Zr_4Sn .
- **Zr-19,4%at Sn**, material de partida: Zr_4Sn con restos de β y Zr_5Sn_3 . Se mantuvo como fase mayoritaria el Zr_4Sn , aunque aumentó la fracción de fase β , además precipitados de Zr_5Sn_3 sobre la fase β .
- **Zr-23,8%at Sn**, material de partida ($\beta+Zr_5Sn_3$) con una composición de β menor que 8,4%at Sn. La fase β se enriqueció en estaño (Tabla 10) y creció el Zr_4Sn en la interfase β/Zr_5Sn_3 Figura 28.

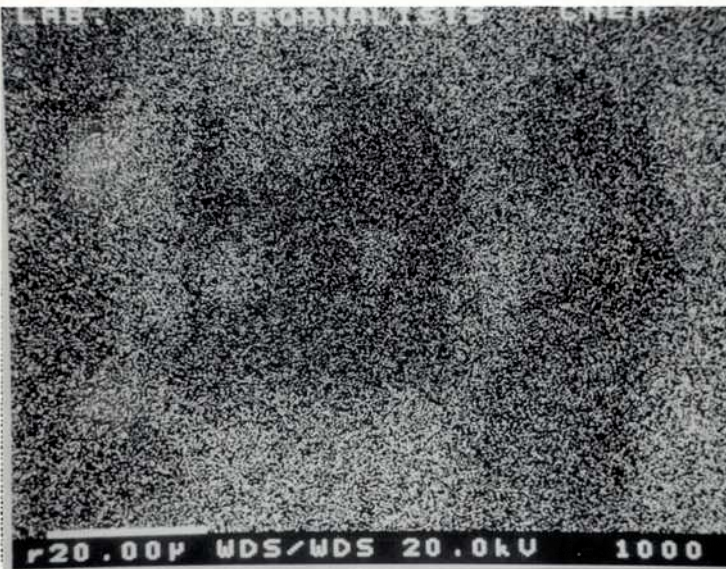
Las muestras tratadas térmicamente a 1573 K durante 6,5 hs y (6,5+6,5) hs, enfriadas en agua sin rotura del tubo, no presentaron diferencias sustanciales con respecto al tiempo de recocido. Las observaciones indican la presencia de las fases:



A. Zr-23,8%at Sn, 3 hs a 1543 K, templado con rotura en agua. Se observa Zr_4Sn en la interfase β -transformada/ Zr_5Sn_3 . Imagen de electrones secundarios obtenida con microsonda electrónica.



B. Mapa de Sn correspondiente a A. Imagen de electrones retrodifundidos.



C. Mapa de Zr correspondiente a A. Imagen de electrones retrodifundidos.

Figura 28. Zr-23,8%at Sn tratado isotérmicamente 3 hs a 1543 K. Micrografía electrónica y mapa de Sn y Zr obtenidos con microsonda electrónica.

- aleaciones con composición $\leq 7,6\%$ at Sn, sólo fase β
- aleaciones entre 10,8 y 19,4%at Sn, dos fases: β y Zr_4Sn , variando desde pequeños precipitados de Zr_4Sn en una matriz β en el caso del Zr-10,8%at Sn (Figura 29.A), fracciones en volumen similares de β y Zr_4Sn en Zr-14,9%at Sn (y algunos precipitados muy pequeños, ricos en Sn, no identificados) Figura 29. B y restos de β en una matriz de Zr_4Sn (con Zr_5Sn_3 residual) en Zr-19,4%at Sn.
- aleación Zr-23,8%at Sn con cristales primarios del compuesto Zr_5Sn_3 en una matriz de Zr_4Sn con restos de β -transformada. Figura 29.C.

En el material recocido 22 hs a 1573 K, enfriado con rotura en agua presenta un comportamiento muy parecido al observado en las muestras recocidas a la misma temperatura pero menor tiempo (Tabla 8 y Tabla 10). Sin embargo una diferencia a destacar es la presencia de precipitados ricos en estaño (probablemente Zr_5Sn_3 , teniendo en cuenta las medidas de composición) en la aleación Zr-14,9%at Sn.

En las muestras tratadas a 1603 K durante 20 hs y enfriadas con templado en agua se observó:

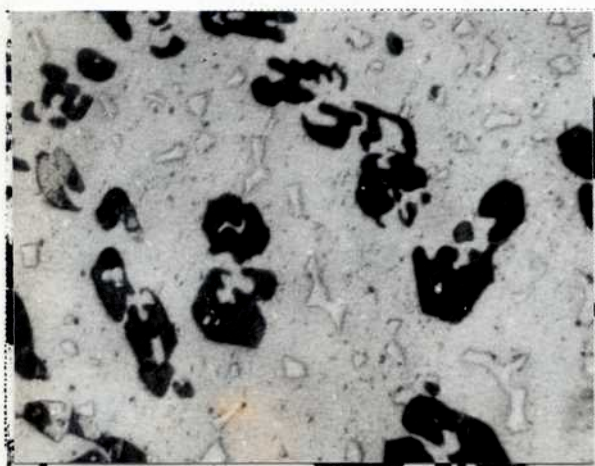
- aleaciones con contenido de Sn $\leq 10,8\%$ at, una única fase β , resultado coincidente con las medidas cuantitativas de composición, ver Tabla 10.
- aleaciones Zr-14,9 y Zr-19,4%at Sn, dos fases β y Zr_4Sn , más restos de Zr_5Sn_3
- la aleación Zr-23,8%at Sn, cristales primarios Zr_5Sn_3 en una matriz de Zr_4Sn con restos de β .



A. Zr-10,8%at Sn, 6,5 hs a 1573 K, templado en agua sin rotura. Matriz β -transformada con pequeños precipitados de Zr_4Sn .
M.Óptica 200X.



B. Zr-14,9%at Sn, (6,5 más 6,5) hs a 1573 K, templado en agua sin rotura. β -transformada (gris claro) y Zr_4Sn (gris oscuro).
M.Óptica 50X.



C. Zr-23,8%at Sn, 6,5 hs a 1573 K, templado en agua sin rotura. Matriz de Zr_4Sn con restos de β -transformada y cristales primarios de Zr_5Sn_3 (gris oscuro).
M.Óptica 200X.

Figura 29. Microestructuras de material tratado térmicamente a 1573 K.

Con el objeto de estudiar la cinética de la reacción peritectoide: $(\beta + \text{Zr}_5\text{Sn}_3 \rightarrow \text{Zr}_4\text{Sn})$ se analizaron probetas tratadas térmicamente a 1708 y 1713 K, con diferentes tiempos de recocido y variando la velocidad de templado. Se obtuvieron los siguientes resultados:

- para el tratamiento de 4 hs y (4+4) hs a 1713 K, enfriado en horno dentro de tubo de mullita, se observa como característica general en las aleaciones entre 10,8 y 23,8%at Sn, la presencia de 3 fases (Figura 30.):

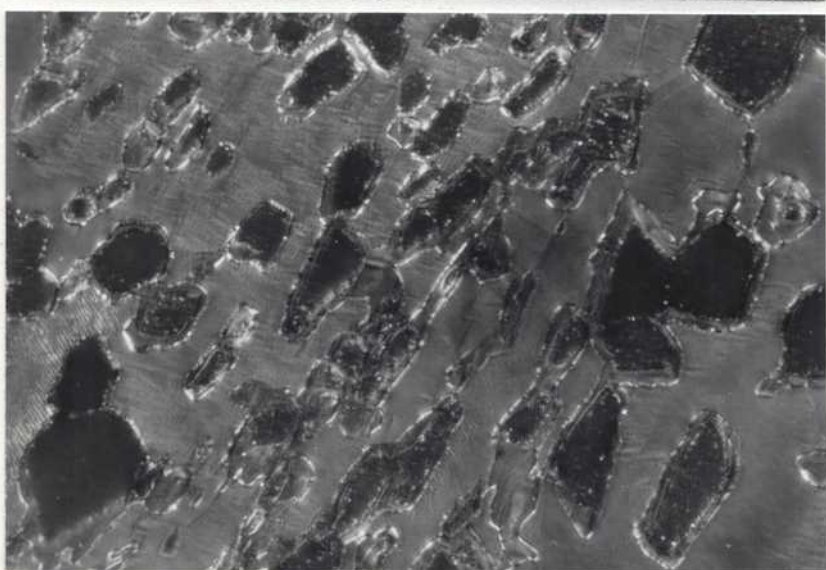
β -transformada con un rango de composición muy amplio entre 5,2 y 10,8%at Sn (Tabla 11), Figura 30.A el compuesto Zr_5Sn_3 Zr_4Sn en la interfase $\beta/\text{Zr}_5\text{Sn}_3$. Como se puede ver en la Figura 30.B, una capa delgada de Zr_4Sn rodea completamente la fase Zr_5Sn_3

- para el tratamiento de 2 hs a 1713 K, enfriado en horno de alto vacío, cortando la potencia, es decir, mayor velocidad de enfriamiento que en el anterior (del orden de 100 K/min), sólo se observaron 2 fases:

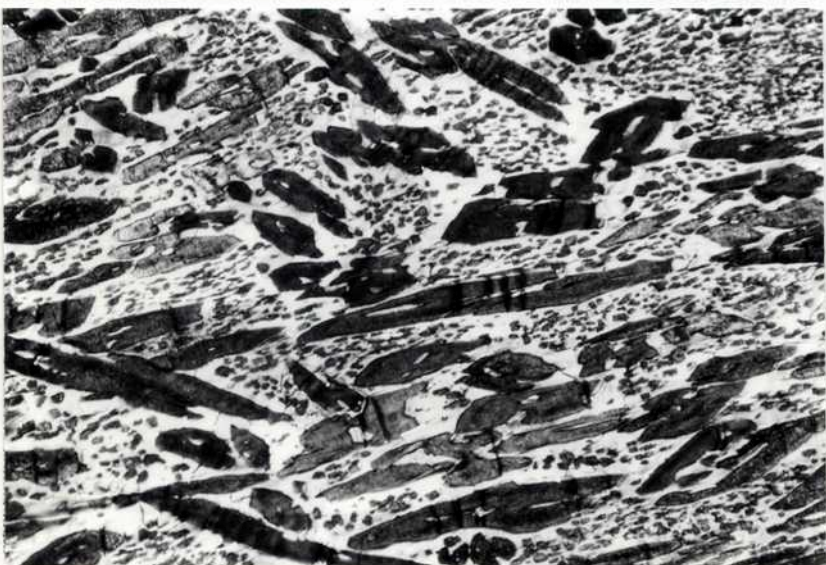
β -transformada con un rango de composición más acotado que en los tratamientos mencionados arriba (4 y (4+4) hs a 1713 K), ver Tabla 11 Zr_5Sn_3 , que en el caso de las aleaciones 14,9 y 19,4%at Sn se presenta como precipitados de mayor tamaño dibujando bordes de grano β y precipitados de menor tamaño dentro de esos granos β (ver Figura 31.A), mientras que en el Zr-23,8%at Sn todavía se observan cristales primarios del compuesto Zr_5Sn_3 en una matriz de $(\beta + \text{Zr}_5\text{Sn}_3)$ (Figura 31.B). En la aleación Zr-10,8%at Sn se presentan precipitados ricos en estaño en los bordes de grano β (granos grandes) los que no han sido identificados por ser muy pequeños.



A. Zr-14,9%at Sn,
4 hs a 1713 K, en-
friado en horno.
Precipitados de
 Zr_5Sn_3 en una matriz
 β -transformada.
M.Optica 500X.



B. Zr-19,4%at Sn,
4 hs a 1713 K. Pre-
cipitados de Zr_5Sn_3
en una matriz
 β -transformada. Se
observa Zr_4Sn en la
interfase β/Zr_5Sn_3 .
M.Optica 500X.



C. Zr-23,8%at Sn,
4 hs a 1713 K. Cris-
tales primarios de
 Zr_5Sn_3 en una matriz
de β -transformada y
 Zr_5Sn_3 .
M.Optica 100X.

Figura 30. Microestructura de las aleaciones tratadas térmicamente a 1713 K, durante 4 hs y enfriadas en horno dentro de tubo de mullita.



A. Zr-14,9%at Sn, 2 hs a 1713 K, enfriado en horno de alto vacío cortando la potencia. Precipitados de Zr_5Sn_3 en una matriz β -transformada.

M.Electrónica, cada rayita $\equiv 10\mu m$.



B. Zr-23,8%at Sn, 2 hs a 1713 K, enfriado en horno de alto vacío cortando la potencia. Cristales primarios de Zr_5Sn_3 en una matriz (β -transformada + Zr_5Sn_3).

M.Electrónica cada rayita $\equiv 10\mu m$.

Figura 31. Microestructura de aleaciones tratadas a 1713 K durante 2 hs y enfriadas en horno de alto vacío cortando la potencia.

- para el tratamiento de 20 minutos a 1708 K, enfriado con rotura del tubo de cuarzo en agua, se utilizaron muestras recocidas previamente:

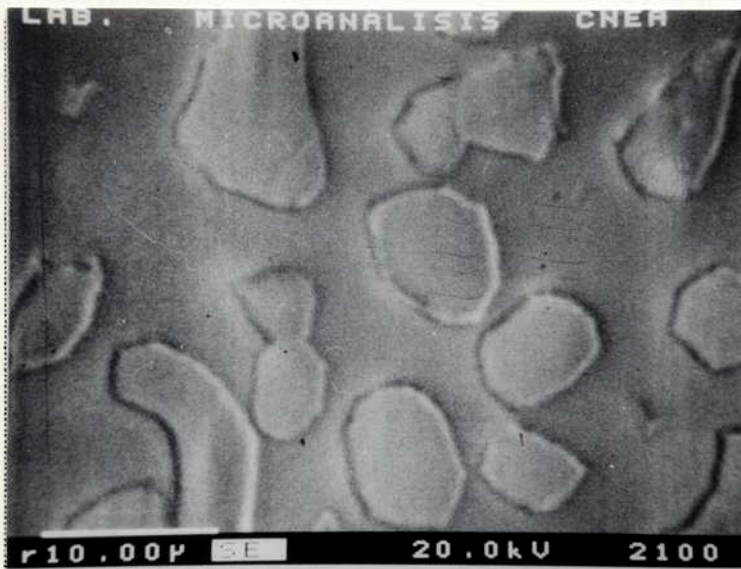
Zr-10,8%at Sn, el material de partida consistía en placas de Zr_4Sn en una matriz β -Zr. Durante el tratamiento disolvió todo el Zr_4Sn , observándose sólo fase β

Zr-19,4%at Sn, el material de partida era prácticamente todo Zr_4Sn con restos de Zr_5Sn_3 y β . Luego en el tratamiento se disolvió completamente el Zr_4Sn para formar β y Zr_5Sn_3 . La composición de β es de $\approx 13,1\%$ at Sn (Tabla 11). En la **Figura 32.A** se presenta una imagen electrónica, con sus mapas de Sn y Zr correspondientes (B y C).

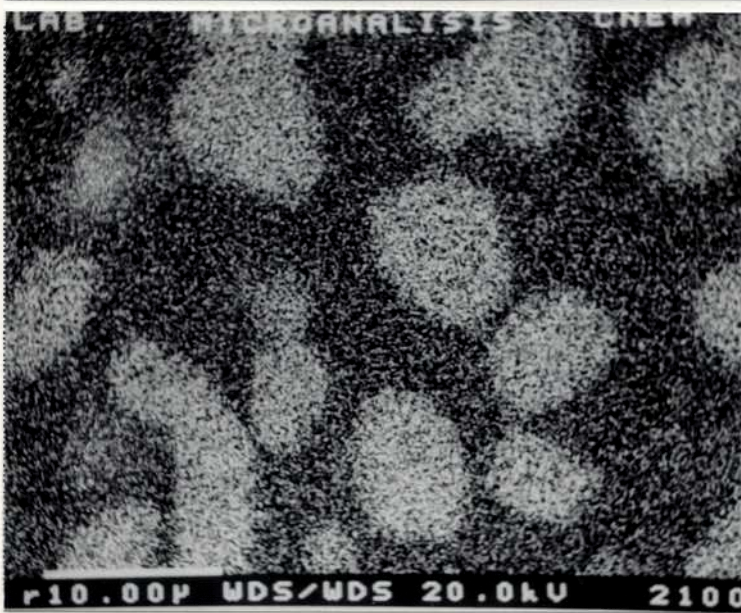
Zr-23,8%at Sn, material de partida en el campo ($\beta + Zr_5Sn_3$), con un contenido de estaño en β de $\approx 8,4\%$ at. Después del recocido a 1708 K la matriz β se enriqueció en estaño alcanzando un $\approx 13,3\%$ at.

La **Figura 33**. corresponde al tratamiento de 40 minutos a 1823 K, enfriado en horno de alto vacío cortando la potencia. Las observaciones al microscopio indican:

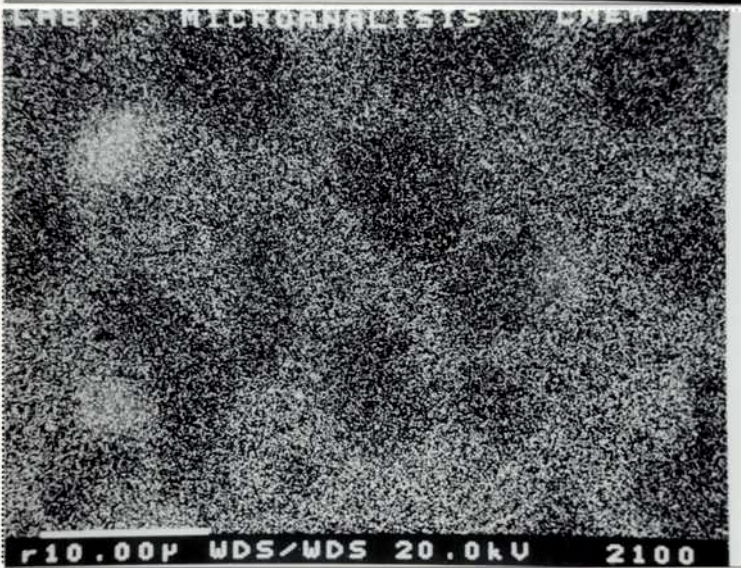
- **Zr-10,8 y Zr-14,9%at Sn**, una matriz β con precipitados muy pequeños ricos en estaño (probablemente de Zr_5Sn_3), en borde de grano en la primera de las aleaciones (**Figura 33.A**) y en mucha mayor cantidad en la segunda (**Figura 33.B**)
- **Zr-19,4 y Zr-23,8%at Sn**, precipitados de Zr_5Sn_3 , de mayor tamaño dibujando los bordes de grano β y de menor tamaño dentro de esos granos (**Figura 33.C**)



A. Zr-19,4%at Sn, 20 minutos a 1708 K, templado con rotura en agua. Fase β -transformada y Zr_5Sn_3 . Imagen de electrones secundarios obtenida con microsonda electrónica.

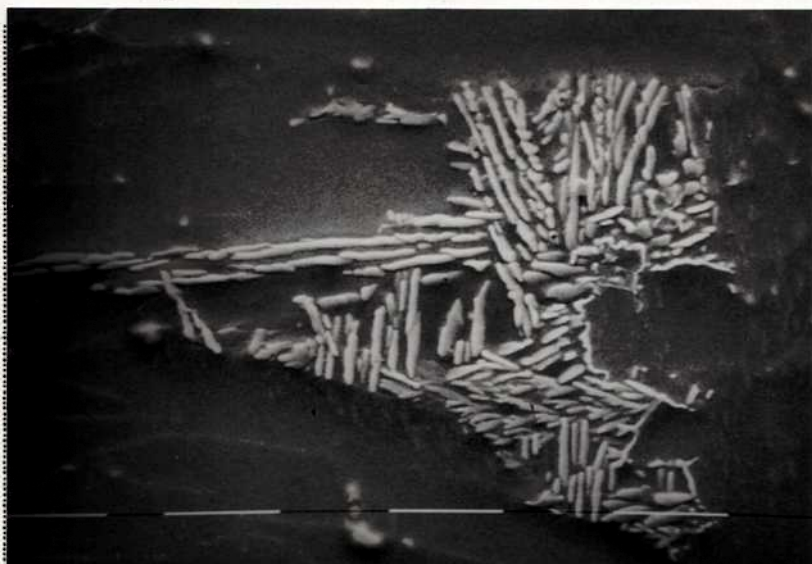


B. Mapa de Sn correspondiente a A. Imagen de electrones retrodifundidos.



C. Mapa de Zr correspondiente a A. Imagen de electrones retrodifundidos.

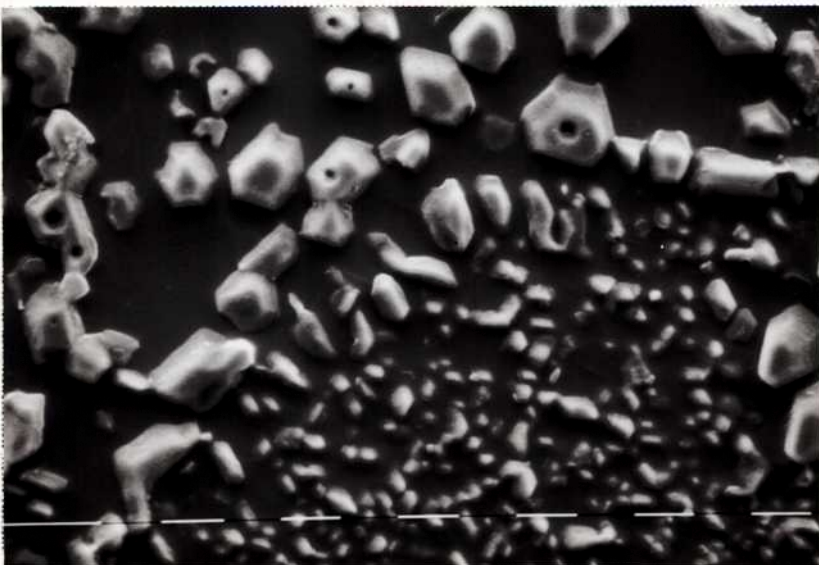
Figura 32. Microestructura de la aleación Zr-19,4%at Sn luego de un tratamiento de 20 minutos a 1708 K templando con rotura en agua. Mapa de Sn y Zr.



A. Zr-10,8%at Sn, 40 minutos a 1823 K, enfriado en horno de alto vacío cortando la potencia. Precipitados ricos en Sn, muy probablemente de Zr_5Sn_3 , en bordes de grano β . M.Electrónica, cada rayita $\equiv 10 \mu m$.



B. Zr-14,9%at Sn, 40 minutos a 1823 K, enfriado en horno de alto vacío cortando la potencia. Precipitados ricos en Sn, muy probablemente de Zr_5Sn_3 , dibujando granos β de gran tamaño y en seno de grano. M.Electrónica, cada rayita $\equiv 10 \mu m$.



C. Zr-19,4%at Sn, 40 minutos a 1823 K, enfriado en horno de alto vacío cortando la potencia. Precipitados de Zr_5Sn_3 en una matriz β -transformada. Se distinguen dos zonas: una con precipitados más pequeños con una distribución más densa y otra con precipitados de mayor tamaño con una distribución menos densa. M.Electrónica, cada rayita $\equiv 10 \mu m$.

Figura 33. Microestructuras de aleaciones tratadas térmicamente 40 min. a 1823 K, enfriando en horno de alto vacío.

En el tratamiento térmico de 3 hs a 1843 K, con el mismo enfriamiento que arriba, pero donde se apagó la difusora accidentalmente durante el recocido (por espacio de aproximadamente 2 minutos), el comportamiento observado en el volumen interior de las probetas, con respecto a la microestructura y a las composiciones medidas, es similar al caso anterior. Por el contrario en estas muestras la superficie se diferenció del volumen, ya que la composición de la fase β de la superficie fue superior ($\approx 13,8\% \text{at Sn}$) a la composición de la misma fase β en el volumen ($\approx 9,6\% \text{at Sn}$), ver **Tabla 11**.

Se realizaron medidas de gases de diferentes muestras en distinto estado metalúrgico, con el objeto de evaluar el posible efecto del oxígeno y nitrógeno en la estabilidad de las fases. La **Tabla 12** resume esos resultados.

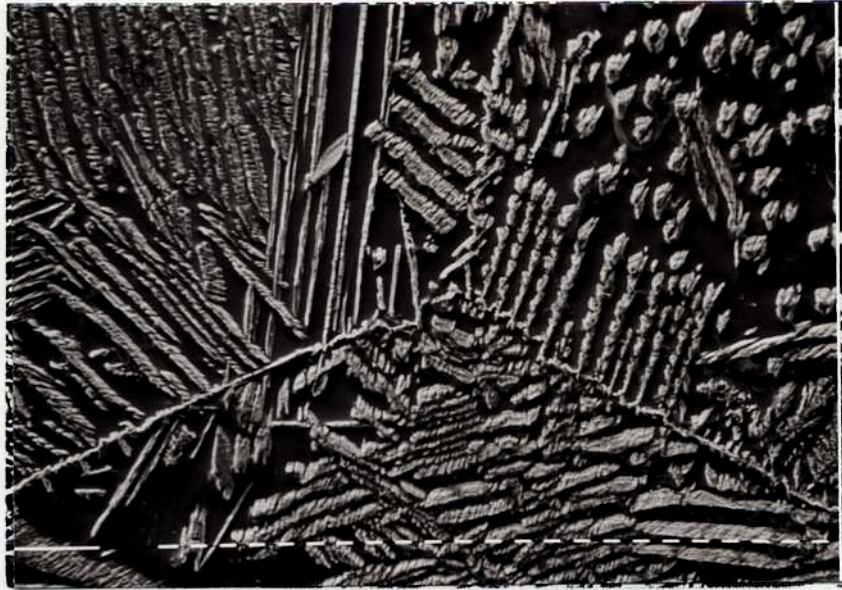
Las aleaciones con tratamiento térmico de 10 minutos a 1883 K, enfriadas en horno de alto vacío cortando la potencia, presentaron las siguientes características:

- **Zr-14,9%at Sn**, granos β , enormes y equiaxiados, dibujados por precipitados muy pequeños, ricos en estaño (muy probablemente de Zr_5Sn_3) y estos mismos precipitados distribuidos dentro de los granos β , **Figura 34.A y B**.
- **Zr-19,4 y Zr-23,8%at Sn**, 2 fases, β y Zr_5Sn_3 , distribuidas uniformemente. En el caso del Zr-23,8%at Sn no se observaron cristales primarios.

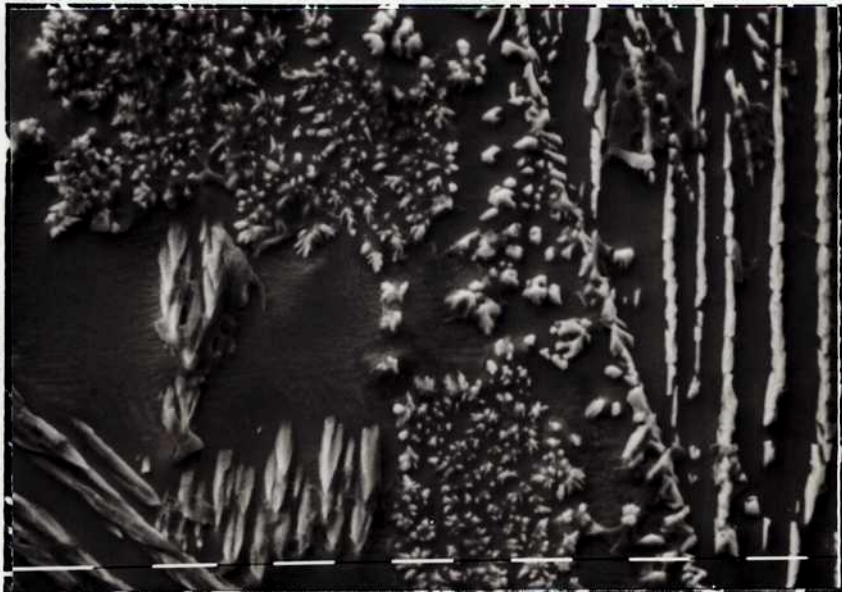
Tabla 12: Cuadro comparativo del contenido de O y N en probetas con y sin tratamiento térmico.

<p style="text-align: center;">ALEACION Y TRATAMIENTO TERMICO (anterior al análisis de gases)</p>	<p style="text-align: center;">OXIGENO ppm en peso</p>	<p style="text-align: center;">NITROGENO ppm en peso</p>
<p style="text-align: center;">Zr-1,2%at Sn sin tratamiento térmico</p>	<p style="text-align: center;">1337</p>	<p style="text-align: center;">41</p>
<p style="text-align: center;">Zr-1,2%at Sn 1713 K, 2 hs en horno de alto vacío</p>	<p style="text-align: center;">1363</p>	<p style="text-align: center;">52</p>
<p style="text-align: center;">Zr-1,2%at Sn 1823 K, 40 minutos en horno de alto vacío</p>	<p style="text-align: center;">1382</p>	<p style="text-align: center;">28</p>
<p style="text-align: center;">Zr-7,6%at Sn sin tratamiento térmico</p>	<p style="text-align: center;">238</p>	<p style="text-align: center;">187</p>
<p style="text-align: center;">Zr-7,6%at Sn 1843 K, 3 hs en horno de alto vacío (difusora se apagó por un par de minutos)</p>	<p style="text-align: center;">349</p>	<p style="text-align: center;">206</p>
<p style="text-align: center;">Zr-7,1%at Sn 1843 K, 3 hs en horno de alto vacío (difusora se apagó por un par de minutos)</p>	<p style="text-align: center;">195</p>	<p style="text-align: center;">34</p>

Los análisis de gases fueron realizados con equipos LECO y patrones calibrados.



A. Zr-14,9%at Sn, 10 minutos a 1883 K, enfriado en horno de alto vacío cortando la potencia. Precipitados ricos en Sn dibujando granos β de gran tamaño y en seno de grano.
M.Electrónica, cada rayita $\equiv 10\mu\text{m}$.



B. Ampliación de un borde de grano dibujado por precipitados (diagonal a la derecha de la foto)
M.Electrónica cada rayita $\equiv 10\mu\text{m}$.

Figura 34. Microestructura del Zr-14,9%at Sn recocido 10 min a 1883 K.

Capítulo 3

Discusión de los resultados

1. CAMPO ($\alpha + \beta$)

Los resultados del análisis metalográfico, realizado en probetas de un espesor muy superior al de las empleadas para medir resistividad, es decir, donde los efectos del oxígeno incorporado durante el tratamiento térmico puede ser considerado de menor importancia (cabe recordar que durante las experiencias de resistividad, lo que se incorpora fundamentalmente es oxígeno y que el alto contenido de nitrógeno en algunas de las aleaciones tiene su origen en el proceso de fundición) apoyan el criterio de extrapolación de las curvas de resistividad en función de la temperatura en los campos ($\alpha+\beta$) y β , para la determinación de la temperatura de transformación $\alpha+\beta \rightarrow \beta$.

Por ejemplo:

- para la aleación Zr-0,5%at Sn (Fe):

- observaciones metalográficas:

tratamiento isotérmico a 1163 K: $\alpha + \beta$ -transformada

tratamiento isotérmico a 1193 K: β -transformada

- mediciones de resistividad:

$T_{\alpha+\beta \rightarrow \beta}$: (1223 \pm 8) K

valor extrapolado: 1193 K

- para la aleación Zr-2,4%at Sn:

- observaciones metalográficas:

tratamiento isotérmico a 1203 K: β -transformada + restos de α

tratamiento isotérmico a 1223 K: β -transformada

- mediciones de resistividad:

$T_{\alpha+\beta \rightarrow \beta}$: (1233 \pm 8) K

valor extrapolado: 1208 K

1.1. EFECTO DEL O Y N COMO IMPUREZAS

El O y el N se comportan como estabilizadores de la fase de baja temperatura, α -Zr.

Si se consideran las temperaturas de transformación obtenidas por resistividad para el circonio, con el valor extrapolado para la temperatura de transformación ($\alpha+\beta \rightarrow \beta$) ($T_{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} = (1137 \pm 5)K$ y $T_{\alpha+\beta \rightarrow \beta} = 1155K$ [8]) que tiene en cuenta el oxígeno incorporado durante la experiencia, de todos modos aparece un campo bifásico ($\alpha+\beta$) del orden de 20 K debido principalmente al contenido de O inicial, que es superior al original, ya que se fueron incorporando pequeñas cantidades en los diferentes procesos de deformación y tratamiento de ablandamiento. De acuerdo al trabajo de revisión del diagrama Zr-O [17] un aumento de 20 K en la $T_{\alpha+\beta \rightarrow \beta}$ correspondería a un contenido de O de 340 ppm en peso o 1900 ppm atómicas (es decir, un aumento de temperatura de aproximadamente 100 K/%at O).

Con respecto a la $T_{\alpha \rightarrow \alpha+\beta}$, el efecto del O es mucho menos pronunciado (la temperatura sube a razón de 24 K/%at O).

El efecto del contenido de N sobre la $T_{\alpha+\beta \rightarrow \beta}$ es todavía más marcado que el del O, según [18], $T_{\alpha \rightarrow \alpha+\beta}$ sube a razón de 20 K/%at N y $T_{\alpha+\beta \rightarrow \beta}$ a razón de 230 K/%at N. En el caso de la aleación 5,4%at Sn, con un contenido inicial de (790 \pm 40)ppm en peso de N y (470 \pm 20)ppm en peso de O (0,52%at N y 0,27%at O) se debería esperar, suponiendo que se pudieran sumar directamente

ambas contribuciones, un aumento en $T_{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} \approx 15$ K y en $T_{\alpha+\beta \rightarrow \beta} \approx 150$ K, incrementos de estos órdenes se observan tanto en los resultados de resistividad ($T_{\alpha+\beta \rightarrow \beta} \approx (1368 \pm 8)$ K, no se pudo extrapolar la curva del campo β) como en los resultados de los tratamientos isotérmicos (a 1283 K se observa la presencia de $\alpha + \beta$ -transformada en una relación aproximada, considerando las composiciones medidas de $\approx 80\%$ de fase β -transformada y $\approx 20\%$ de fase α y a 1263 K, $\approx 60\%$ β -transformada y $\approx 40\%$ de α).

1.2. EFECTO DEL Fe COMO IMPUREZA

El hierro como impureza, en el caso del Zr-Fe (Arias [20]) se comporta como estabilizador de la fase de alta temperatura, β -Zr. La zona rica en Zr del diagrama de equilibrio del sistema Zr-Fe es motivo de continuas investigaciones, mediante el uso de diferentes técnicas. De acuerdo a recientes trabajos de Aubertin [21] 1985, Stupel [22] 1985 y Borrely [23] 1990, la reacción eutectoide $\beta \rightarrow \alpha + \text{Zr}_3\text{Fe}$ se produciría: a los 1073 K, en los dos primeros casos, y a 1068 K, en el último, y la solubilidad máxima de Fe en fase α , sería de 100ppm en peso en el caso de Borrely y 200ppm en peso según Stupel. Arias propone una temperatura eutectoide de 1003 K (730°C), una solubilidad máxima de 300ppm atómicas y una composición eutectoide de 4%at Fe. En cualquiera de los casos es evidente que la temperatura de transformación ($\alpha \rightarrow \alpha+\beta$) es mucho más afectada por el agregado de pequeñas cantidades de Fe (del orden de 40 K cada 100ppm atómicas de Fe) que la temperatura de transformación ($\alpha+\beta \rightarrow \beta$) (la disminución de la temperatura sería, en el peor de los casos, es decir tomando la menor de todas las temperaturas eutectoides, del orden de 0,3 K por cada 100ppm atómicas de Fe).

Las temperaturas de transformación ($\alpha+\beta \rightarrow \beta$) obtenidas para las aleaciones con mayor contenido de Fe no presentan diferencias respecto a las correspon-

dientes a aleaciones con bajo Fe, mientras que las temperaturas de transformación ($\alpha \rightarrow \alpha + \beta$) determinadas para las aleaciones con mayor contenido de Fe, Zr-0,5%at Sn (Fe), Zr-1,2%at Sn y Zr-1,9%at Sn (con \approx 500-650 ppm at Fe), son aproximadamente 30 K inferiores a las obtenidas para las aleaciones con bajo Fe ($<$ 150 ppm at Fe). Aun considerando la temperatura eutectoide más alta y la mayor solubilidad de Fe en fase α -Zr, el efecto medido es menos pronunciado que el esperado.

De acuerdo a las consideraciones anteriores, para determinar los límites del campo ($\alpha + \beta$) sólo se utilizaron los resultados de las aleaciones con menor contenido de impurezas.

2. TRANSFORMACION PERITECTOIDE ($\beta + \text{Zr}_4\text{Sn} \rightarrow \alpha$)

La presencia del O y del N como impurezas, fundamentalmente, determina la existencia de una región de 3 fases: α , β y Zr_4Sn , en la región de la transformación peritectoide: ($\beta + \text{Zr}_4\text{Sn} \rightarrow \alpha$) y el efecto estabilizador de estos aleantes sobre la fase α , produce un corrimiento de la reacción peritectoide hacia mayores temperaturas.

Suponiendo que los efectos del O y del N se pudieran sumar directamente y dándoles, en una primera aproximación, el mismo peso (es decir, sumando las concentraciones de O y N, sin considerar, de acuerdo a los diagramas binarios, que el N podría tener un peso relativo mayor que el O), se volcaron los resultados del análisis metalográfico, para dos temperaturas distintas: 1243 K (970°C) y 1283 K (1010°C), en una especie de diagrama ternario Zr-Sn-(O+N), para contenidos de (O+N) menores que 0,1%at (Figura 35.) y se trazaron límites tentativos para los diferentes campos de fases, teniendo en cuenta los resultados cuantitativos de composición.

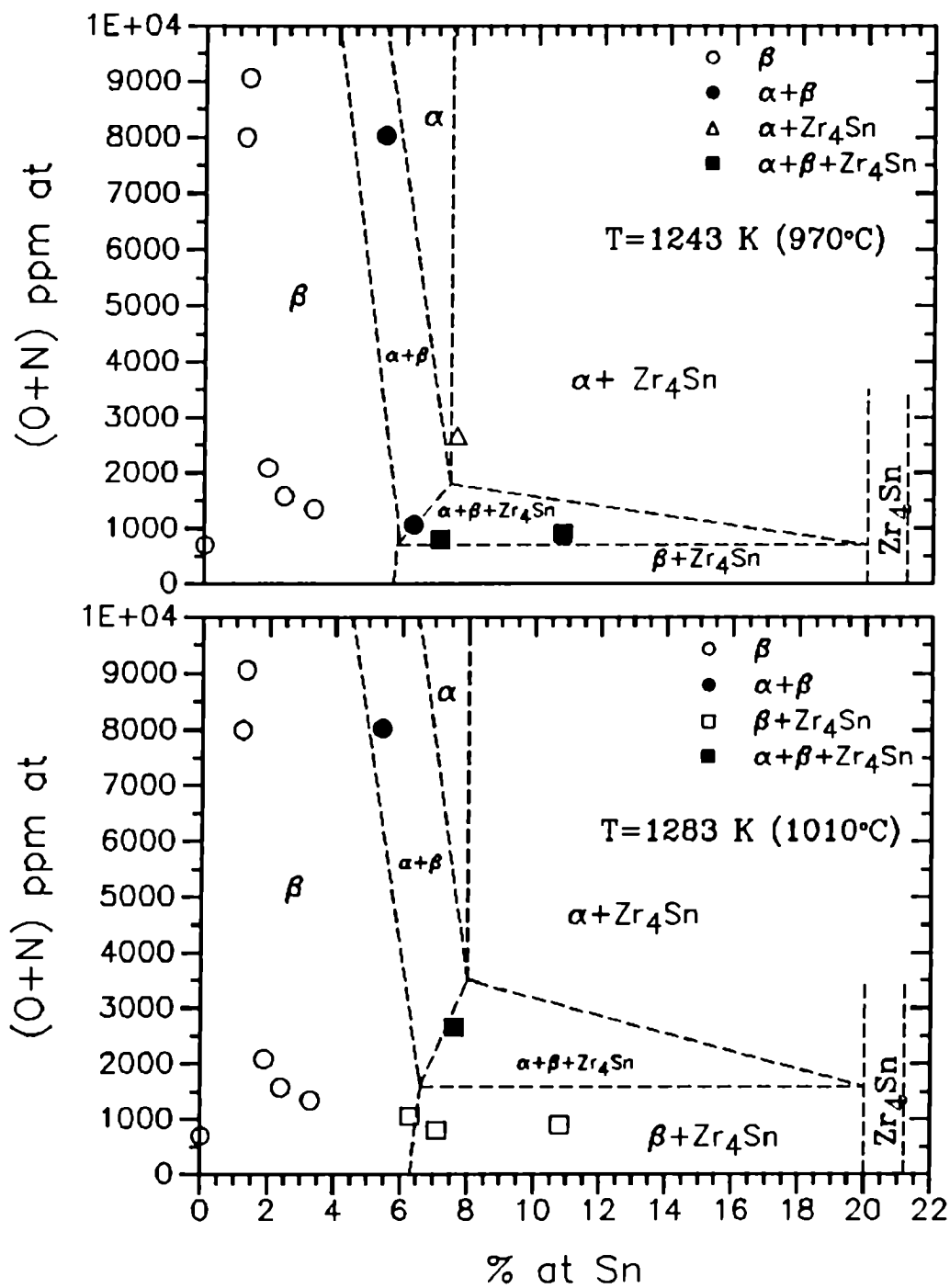


Figura 35. Diagrama de fases tentativo del Zr-Sn-(O+N), para 1243 y 1283 K, para concentraciones (O+N) <0,1 %at.

En la aleación Zr-7,6%at Sn con mayor contenido de O y N (≈ 1400 ppm at O y ≈ 1300 ppm at N) a 1243 K sólo se detectan 2 fases, α y Zr_4Sn , mientras que en la aleación Zr-7,1%at Sn con menor concentración (≈ 1100 ppm at O y ≈ 200 ppm at N) se observan 3 fases, α , β y Zr_4Sn . Esto coincide con los resultados de resistividad, donde la temperatura de transformación medida para la aleación Zr-7,6%at Sn es de 1253 K (980°C) [8] y para Zr-7,1%at Sn de 1223 K (950°C).

McPherson [5] propuso en su diagrama, (1253 \pm 20) K para la transformación peritectoide, como resultado de sus observaciones a 1230 y 1279 K en las aleaciones de mayor pureza (no hace referencia a contenidos de O y N), ya que según sus propias manifestaciones, tuvo grandes dificultades en la interpretación de las estructuras obtenidas en aleaciones de menor pureza.

Dado que de las experiencias de resistividad se deduce que la temperatura peritectoide está entre 1223 y 1233 K (ver Tabla 3, aleaciones Zr-7,1; Zr-10,8 y Zr-14,9 %at Sn) y que las observaciones metalográficas y medidas de composición muestran que a 1223 K ya hay evidencia de la transformación y comprobándose, además, el efecto tan importante del O y N en esta zona del diagrama, se considera que la temperatura de la transformación $\beta + Zr_4Sn \rightarrow \alpha$ es (1228 \pm 5)K, es decir (955 \pm 5)°C.

La Figura 36 corresponde a una ampliación del diagrama de fases Zr-Sn, entre 1113 y 1313 K (840 y 1040°C), desde Zr puro hasta el 11%at Sn, donde se grafican algunos de los resultados del presente trabajo, de Roberti [8] y de McPherson [5]. Además se trazan los límites de fase propuestos por Abriata [4] (basado fundamentalmente en el trabajo de McPherson) y los límites propuestos en este trabajo.

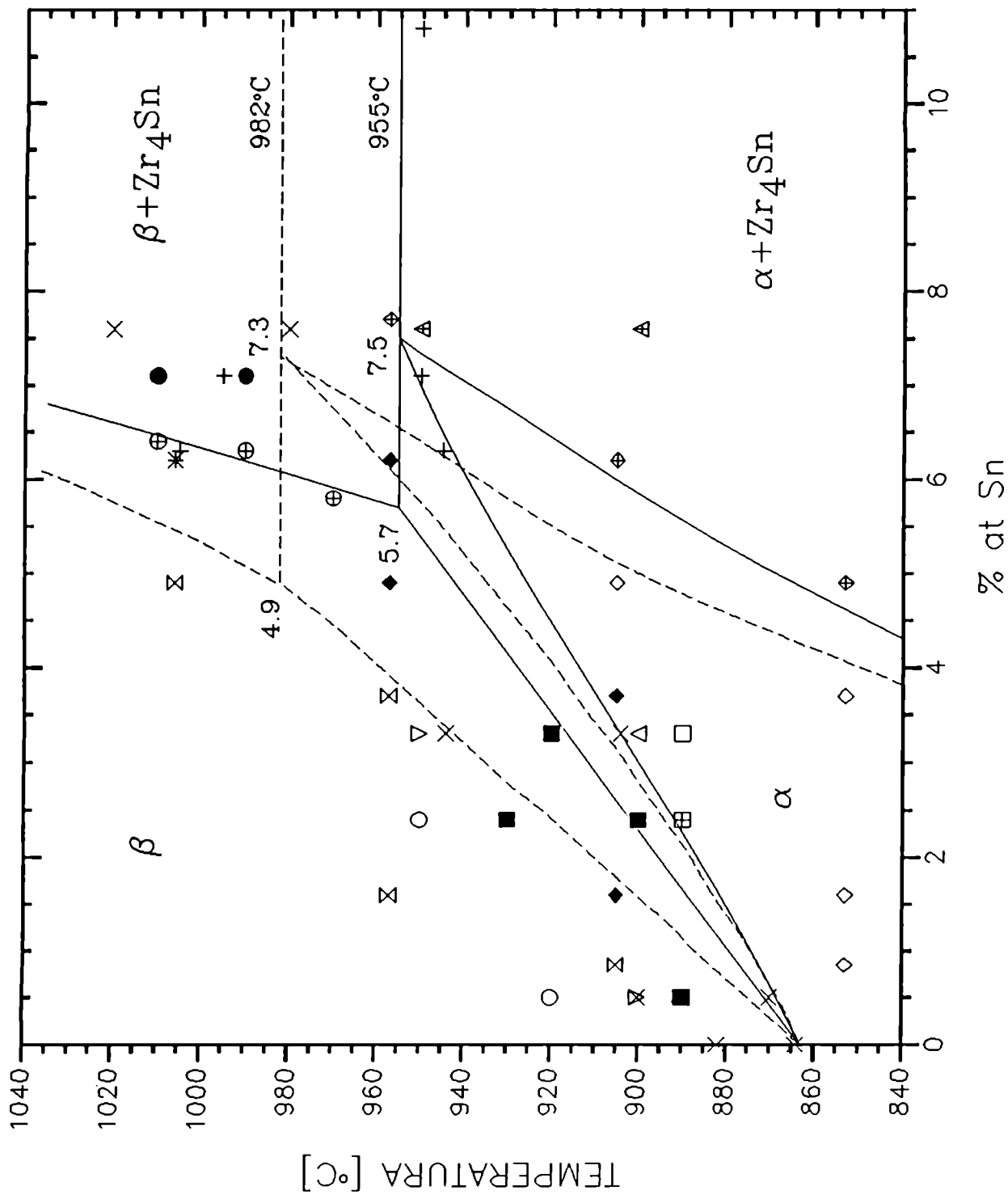


Figura 36. Ampliación del diagrama de fases del Zr-Sn en la zona rica en Zr. Resultados del presente trabajo y propuestas anteriores.

Las expresiones matemáticas correspondientes a los límites del campo $\alpha+\beta$ son:

$$T_{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} \text{ (K)} = 1136 + 12.48358 x + 0.02304 x^2$$

$$T_{\alpha+\beta \rightarrow \beta} \text{ (K)} = 1136 + 23.43752 x + 1.28020 x^2$$

donde x es el % atómico de Sn.

Estas curvas cumplen la relación de Van't Hoff [24]:

$$\left(\frac{dT_{\alpha-\alpha+\beta}}{dx} \right)_{x=0}^{-1} - \left(\frac{dT_{\alpha+\beta-\beta}}{dx} \right)_{x=0}^{-1} = \frac{\Delta H_{\alpha-\beta}}{R (T_{\alpha-\beta})^2}$$

con:

X : fracción molar de Sn

$$\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} = 4016,6 \text{ J/mol} \quad [25]$$

$$T_{\alpha \rightarrow \beta} = 1136 \text{ K}$$

R : constante de los gases.

3. BORDE $\alpha/\alpha + \text{Zr}_4\text{Sn}$

Con respecto al borde $\alpha/\alpha + \text{Zr}_4\text{Sn}$ se analizó una probeta de la aleación Zr-14,9%at Sn, tratada 2900 hsa 1073 K, donde se observaron las fases: α -Zr y Zr_4Sn . La composición, medida con microsonda electrónica, para el compuesto Zr_4Sn fue 20,8%at Sn y para la fase α se obtuvo una gran dispersión de valores, entre 5,8 y 9,2 %at Sn. La aleación Zr-3,3%at Sn, con el mismo tratamiento térmico, debió ser atacada químicamente para ubicar los precipitados de Zr_4Sn , localizados en borde de grano, dado que la fracción en volumen de esta fase es muy pequeña. Por esta razón, al problema del tamaño de los precipitados ($< 2 \mu\text{m}$), se sumó el efecto de relieve que, en general, afecta los re-

sultados de microanálisis cuantitativo. Como la fracción en volumen de la fase Zr_4Sn es muy pequeña, la composición de la matriz que se midió fue la de la aleación y la composición de los precipitados varió, dependiendo del tamaño y del relieve, entre 14 y 22,5%at Sn.

Estos resultados confirman que a 1073 K, la difusión es muy lenta y que en 2900 hs el sistema no alcanza el equilibrio.

En la **Figura 37**. se grafican los resultados de Speich [6], de rayos X entre 973 K (1600 hs) y 1173 K (300 hs) y de precipitación por deformación entre 573 y 773 K, las observaciones metalográficas de McPherson [5] y las determinaciones de Roberti [8].

Los resultados de McPherson [5], las medidas de composición del presente trabajo y Roberti [8] y el valor establecido por Speich [6] por rayos X a 1173 K (la temperatura más alta empleada por este autor) presentan un buen acuerdo, por lo tanto se han utilizado para la determinación del borde $\alpha/\alpha + Zr_4Sn$.

Como límite de solubilidad del Sn a bajas temperaturas se tomaron las composiciones en las que Speich [6] observó sólo una fase, mediante precipitación por deformación.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores y la temperatura peritectoide $\beta + Zr_4Sn \rightarrow \alpha$ de 1228 K, determinada en el presente trabajo, se propone el borde $\alpha/\alpha + Zr_4Sn$ de la **Figura 37**.

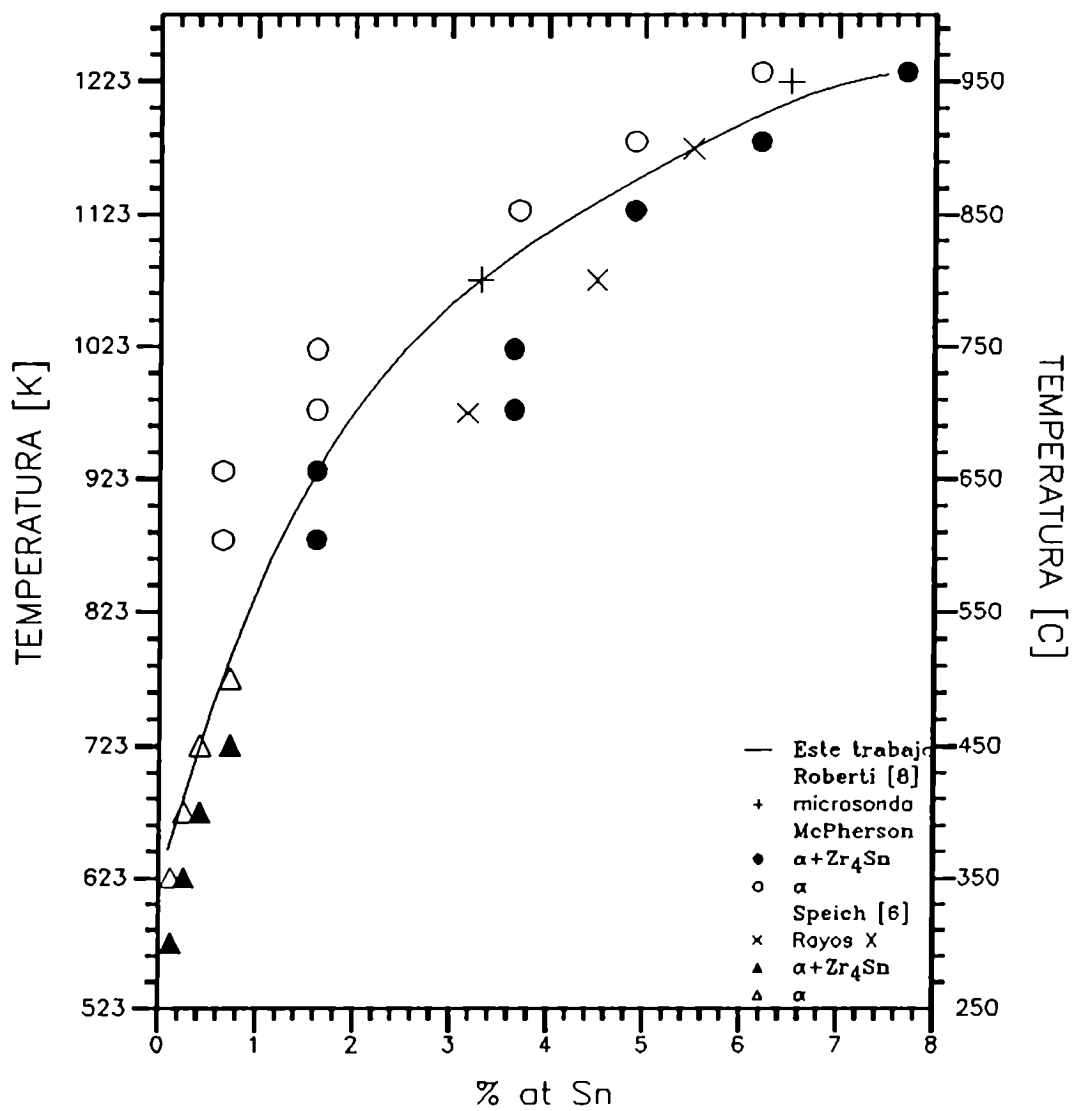


Figura 37. Borde $\alpha/\alpha + \text{Zr}_4\text{Sn}$. Revisión de resultados experimentales y curva de solubilidad propuesta en el presente trabajo.

4. COMPUESTOS INTERMETALICOS: Zr_4Sn Y Zr_5Sn_3

En todos los casos que se realizaron diagramas de polvos (Debye-Scherrer) en probetas tratadas térmicamente, que contenían el compuesto Zr_4Sn (Capítulo 2, Sección 4) esta fase se indexó como una estructura tipo Cr_3Si o Al_5 , en acuerdo con las observaciones de Schubert, Rossteutscher, Gran y Naik (Capítulo 1, Sección 5.3.).

El parámetro de red del Zr_4Sn , medido para diferentes aleaciones con distintos tratamientos térmicos varió entre 0,5624nm y 0,5641nm, valores que se encuentran dentro de los resultados obtenidos por los autores mencionados arriba.

El valor del parámetro $a=(0,5635 \pm 0,0005)$ nm, calculado para la aleación Zr-23,8%at Sn recocida 43 hs a 1421 K, donde el material analizado estaba mayoritariamente en fase Zr_4Sn , se considera el mejor resultado.

En cuanto a su composición (Capítulo 2), las medidas con microsonda electrónica, efectuadas en numerosas aleaciones con diferentes tratamientos térmicos, muestran que el Zr_4Sn presenta un rango de composición de aproximadamente 1,2%at Sn, centrado en el 20,6%at Sn, pero no existe ninguna evidencia que pudiera hacer ubicar este compuesto en la composición 25%at Sn (correspondiente a una estequiometría Zr_3Sn) como sugieren Gran y Naik.

Con respecto al compuesto Zr_5Sn_3 , si se consideran las medidas de composición realizadas en precipitados de mayor tamaño, su rango de composición es mucho más estrecho que el del Zr_4Sn , con un valor correspondiente a su estequiometría: 37,5%at Sn y con una estructura tipo Mn_5Si_3 (hexagonal).

Medidas realizadas en precipitados más pequeños, que seguramente involucraron parte de matriz (con menor contenido de Sn), arrojaron composiciones meno-

res. Es importante hacer notar que el compuesto Zr_5Sn_3 presenta una gran facilidad para oxidarse, lo que hizo necesario efectuar los análisis cuantitativos en material recién pulido para minimizar este efecto. En medidas semicuantitativas de oxígeno en algunos precipitados con evidentes signos de oxidación, se comprobó que el Zr_5Sn_3 contenía mucho más oxígeno que la fase β -Zr.

Los parámetros de red del Zr_5Sn_3 se midieron en dos muestras de diferente composición, una con tratamiento térmico y otra sin tratamiento, y en ambos casos, la fase Zr_5Sn_3 coexistía, al menos, con otra fase (Tabla 4). Los resultados obtenidos ($a=0,844-0,846$ $c=0,578-0,579$) son más próximos al compuesto denominado Zr_5Sn_3' por Gran y Anderson ($a=0,846$ nm, $c=0,578$ nm, Capítulo 1, Sección 5.4.).

En el rango de composición entre los compuestos Zr_4Sn y Zr_5Sn_3 no se identificó ningún otro compuesto, es muy probable que compuestos como el " Zr_5Sn_3 " tengan su origen en el alto contenido de impurezas, como Fe, Si, N, C, etc., de las aleaciones utilizadas por esos autores, y/o la posterior oxidación del Zr_5Sn_3 .

5. CAMPOS: (β + Zr_4Sn) y (β + Zr_5Sn_3) y

REACCION PERITECTOIDE β + $Zr_5Sn_3 \rightarrow Zr_4Sn$

Con respecto a la transformación β + $Zr_5Sn_3 \rightarrow Zr_4Sn$, ver Figura 38 la presencia mayoritaria de la fase Zr_4Sn en las aleaciones 19,4 y 23,8%at Sn, tratadas térmicamente a 1603 K (1330°C) durante 20 hs, templando con rotura del encapsulado en agua, indica que la temperatura de transformación es superior a 1603 K. Según las observaciones realizadas por McPherson, en aleaciones constituidas casi en un 100% por el compuesto Zr_4Sn , trata-

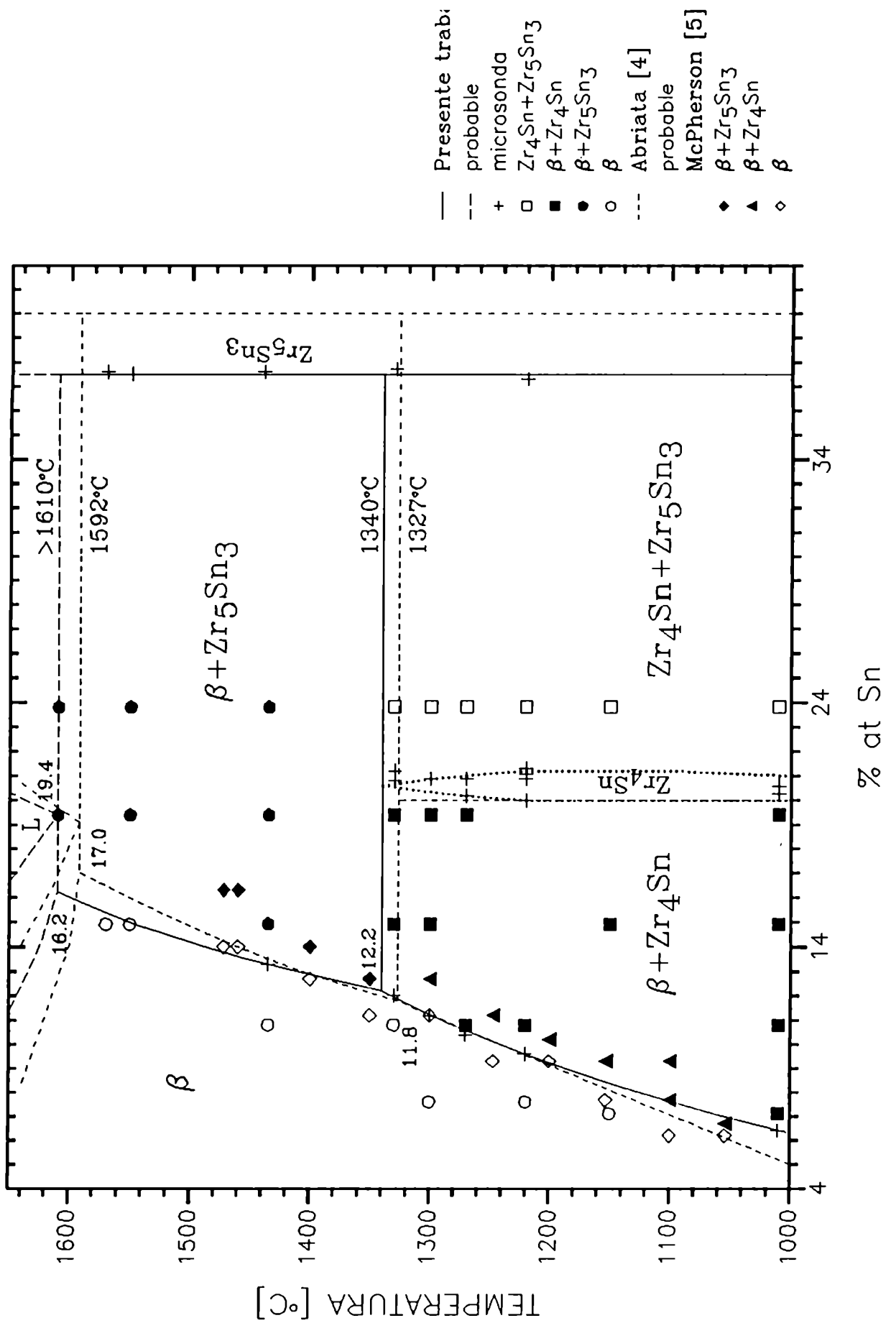


Figura 38. Ampliación del diagrama de fases del Zr-Sn entre 1270 y 1920 K (1000 y 1650°C). Resultados del presente trabajo, Roberti [8] y McPherson [5].

das térmicamente a 1373, 1473, 1573 y 1623 K, sólo la muestra recocida a 1623 K descompuso en las fases β -Zr y Zr_5Sn_3 .

Teniendo en cuenta ambos resultados se propone como temperatura de transformación peritectoide: $(1613 \pm 12) \text{ K} = (1340 \pm 12)^\circ\text{C}$.

La solubilidad del Sn a la temperatura peritectoide debe ser próxima al valor 12,0%at Sn, medido a 1603 K.

Se ajustaron los resultados experimentales obtenidos en la región ($\beta + Zr_4Sn$) con la expresión:

$$T \text{ [K]} = 657,9 + 119,074 x - 3,343 x^2$$

donde x corresponde a % atómico de Sn

resultando una solubilidad a la temperatura peritectoide de 12,2%at Sn.

El material tratado a temperaturas superiores a 1623 K, por encima de la transformación peritectoide, se enfrió a temperatura ambiente a tres velocidades distintas:

- templando con rotura del encapsulado en agua, velocidades mayores que 1000 K/min
- en horno de alto vacío, cortando la potencia suministrada al horno, velocidades del orden de 100-200 K/min
- enfriando en horno, con el material encapsulado en tubo de mullita, del orden de 10 K/min.

En las muestras templadas con rotura en agua desde 1708 K, sólo se observa la presencia de las fases β y Zr_5Sn_3 , mientras que en las muestras enfriadas en horno en tubo de mullita, la fase Zr_4Sn nuclea y crece en la interfase β/Zr_5Sn_3 , como producto de la reacción peritectoide (probetas enfriadas desde 1713 K). En el caso de velocidades de enfriamiento inter-

medias (cortando la potencia del horno de alto vacío) no llega a producirse la reacción peritectoide, es decir, no hay evidencia de la fase Zr_4Sn , sin embargo, la difusión del Sn en la fase β -Zr es suficiente como para que el contenido de Sn medido sea varios porcentos menor que el medido en el enfriamiento más rápido, templando con rotura en agua (Capítulo 2, Sección 5.3.4.).

A la temperatura peritectoide, se forma una capa de Zr_4Sn alrededor del Zr_5Sn_3 , debido a la reacción peritectoide [26], pero luego que se completa esta capa, la reacción ya no se puede producir, en cambio tiene lugar la transformación peritectoide que requiere de difusión a través de la capa formada. Es decir, dos factores son importantes, la velocidad de enfriamiento y la difusión, el primer factor puede evitar la nucleación de la fase de baja temperatura y el segundo puede hacer que su crecimiento sea suficientemente lento como para no ser detectada.

La aleación Zr-23,8%at Sn, recocida en el campo ($\beta+Zr_5Sn_3$), pero que enfriada lentamente presentaba una fase β -Zr empobrecida en Sn (fase β -Zr \approx 8,4%at Sn) respecto del equilibrio (fase β -Zr \approx 13,2%at Sn), que tratada durante 3 hs a 1543 K en el campo ($\beta+Zr_4Sn$) dio lugar a la formación peritectoide del Zr_4Sn en la interfase β/Zr_5Sn_3 , permitió realizar un cálculo estimativo del coeficiente de interdifusión en la fase Zr_4Sn , el cual resultó entre 1 y 2 órdenes de magnitud inferior al coeficiente de interdifusión en la solución sólida β -Zr. El cálculo se detalla en la próxima sección. Como es esperable en una reacción peritectoide, el bajo coeficiente de difusión de la fase que crece en la interfase, dificulta que la reacción se complete, a pesar de que se realicen tratamientos prolongados a temperaturas elevadas.

Debido a las dificultades experimentales para alcanzar altas temperaturas con material encapsulado en tubo de cuarzo y a la imposibilidad de un templado

: : :
: : :
: : :

a mayor velocidad en el horno de alto vacío, sólo se obtuvo el valor de la composición de equilibrio de la fase β -Zr con el compuesto Zr_5Sn_3 a 1708 K (1435°C), medido con microsonda electrónica en 3 aleaciones y corresponde al (13,2 \pm 0,3)%at Sn. Este valor se ubica a la izquierda del borde de fase propuesto por McPherson. Por otro lado, las medidas de composición de la fase β -Zr en la aleación 23,8%at Sn, sin ningún tratamiento térmico, formada por cristales primarios de Zr_5Sn_3 y eutéctico, varían entre 12 y 15,3%at Sn. Si al medir en la región eutéctica se cometiera error en la obtención de la composición de β -Zr sería por exceso y no por defecto (es decir, tomando pequeños precipitados de Zr_5Sn_3 además de fase β -Zr), de modo que la solubilidad máxima del Sn a la temperatura eutéctica debe ser inferior al valor 17,0%at Sn, extrapolado por McPherson a partir de observaciones hechas hasta 1745 K. Además, en el material recocido a 1883 K, no hubo evidencias de fusión, resultado que indica que la temperatura eutéctica está por encima de (1883 \pm 10) K = (1610 \pm 10)°C, por lo tanto superior al valor propuesto por McPherson de (1592 \pm 15)°C. La estructura de fundición de la aleación 19,4%at Sn muestra que esta composición correspondería a la composición eutéctica; análisis cuantitativos, realizados con Microsonda Electrónica, sobre áreas de aproximadamente 10 μ m X 10 μ m, tomando de este modo un valor promedio de la composición de las dos fases constituyentes del eutéctico (β y Zr_5Sn_3), ubican el punto eutéctico en (19,4 \pm 0,3)%at Sn, resultado que coincide bastante bien con el valor 19,1 determinado por McPherson [5] a partir de sus observaciones en las aleaciones 18,8 y 19,7%at Sn.

De observaciones metalográficas de la aleación 14,9%at Sn, recocida a 1843 K, se desprende que esta aleación, a esta temperatura, se encuentra en fase β -Zr (granos β de gran tamaño), pero la fina precipitación de Zr_5Sn_3 dibujando los bordes de grano y dentro de los granos indican que el borde de fase no estaría demasiado lejos de esta composición.

Un aumento en la temperatura eutéctica no es llamativo, dado que las aleaciones utilizadas por McPherson, a altas temperaturas, fueron las de menor pureza.

Teniendo en cuenta estas observaciones, se ajustaron los resultados experimentales obtenidos en la región ($\beta + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$) con la expresión:

$$T \text{ [K]} = -498,04 + 25277,143 X - 65357,143 X^2 \quad (1)$$

donde X corresponde a fracción molar de Sn, con una solubilidad máxima del Sn en fase β -Zr de 16,2%at.

La extrapolación del borde $\beta/\text{Zr}_5\text{Sn}_3$ propuesto por McPherson hasta la temperatura de la transformación peritectoide: $\beta + \text{Zr}_4\text{Sn} \rightarrow \alpha$ corresponde a un valor de alrededor del 6%at Sn, mientras que el valor extrapolado a partir de (1) se aproxima a 8,9%at Sn, resultado que se ajusta mejor a las composiciones medidas para la fase β -transformada en las muestras enfriadas a velocidades intermedias (en horno de vacío) y donde el material pudo seguir el borde $\beta/\text{Zr}_5\text{Sn}_3$ hasta la temperatura 1223 K (955°C), que variaron, fundamentalmente, entre 8,4 y 9,6%at Sn.

6. DIFUSION EN LA FASE Zr_4Sn

Kidson [27] calculó el ancho w_β de una capa de fase β formada a partir de dos fases primarias: α y γ , aplicando las leyes de Fick a las interfaces $\xi_{\alpha\beta}$ y $\xi_{\beta\gamma}$:

$$\xi_{\alpha\beta} = 2 \left[\frac{(DK)_{\beta\alpha} - (DK)_{\alpha\beta}}{C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}} \right] \sqrt{t}$$

$$\xi_{\beta\gamma} = 2 \left[\frac{(DK)_{\gamma\beta} - (DK)_{\beta\gamma}}{C_{\beta\gamma} - C_{\gamma\beta}} \right] \sqrt{t}$$

con: D coeficientes de interdifusión y

$$K_{ij} = \sqrt{t} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{ij}$$

$$w_\beta = \xi_{\beta\gamma} - \xi_{\alpha\beta}$$

$$w_\beta = 2 \left\{ \left[\frac{(DK)_{\gamma\beta} - (DK)_{\beta\gamma}}{C_{\beta\gamma} - C_{\gamma\beta}} \right] - \left[\frac{(DK)_{\beta\alpha} - (DK)_{\alpha\beta}}{C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}} \right] \right\} \sqrt{t}$$

$$w_\beta = B_\beta \sqrt{t}$$

obteniendo una relación parabólica de w_β con t a través de una función de los coeficientes de difusión en las distintas fases. En numerosas observaciones experimentales, en sistemas binarios [28], de crecimiento isotérmico de capas de fases intermedias se ha encontrado esta relación parabólica del ancho con el tiempo.

Schulson [29] en el estudio de la formación peritectoide de la fase ordenada Zr_3Al , a partir de la transformación:



obtuvo una pendiente de 0.47, en un gráfico log-log del ancho promedio de la fase Zr_3Al en función del tiempo t .

En el caso de la fase Zr_4Sn , producto de la transformación peritectoide:



se podría calcular el coeficiente de difusión en la fase Zr_4Sn , por:

$$W_{Zr_4Sn} = 2 \left\{ \left[\frac{(DK)_{Zr_3Sn_3, Zr_4Sn} - (DK)_{Zr_4Sn, Zr_3Sn_3}}{C_{Zr_4Sn, Zr_3Sn_3} - C_{Zr_3Sn_3, Zr_4Sn}} \right] - \left[\frac{(DK)_{Zr_4Sn, \beta Zr} - (DK)_{\beta Zr, Zr_4Sn}}{C_{\beta Zr, Zr_4Sn} - C_{Zr_4Sn, \beta Zr}} \right] \right\} \sqrt{t}$$

$$W_{Zr_4Sn} = B_{Zr_4Sn} \sqrt{t}$$

considerando, como en el caso del Zr_3Al , una ley parabólica.

Una probeta de Zr-23,8%at Sn con tratamiento térmico previo, tal que el material de partida estaba formado por Zr_5Sn_3 en una matriz β -transformada con 8,4%at Sn en solución sólida, fue recocida 3 horas a 1543 K y templada con rotura en agua. Durante este tratamiento isotérmico nucleó y creció la fase Zr_4Sn en la interfase Zr_5Sn_3/β -Zr, como producto de la transformación peritectoide.

Dado que los resultados obtenidos en este trabajo indican que la fase Zr_5Sn_3 tiene una composición que corresponde a su estequiometría, con una dispersión muy pequeña alrededor de este valor: $C(Zr_5Sn_3)=0,375$ (fracción atómica de Sn), el gradiente de composición dentro de esta fase

puede ser considerado nulo. Por otro lado, el compuesto Zr_4Sn presenta una dispersión mayor en composición que el Zr_5Sn_3 , con una diferencia aproximada de 0,012 (fracción atómica de Sn).

Suponiendo, en una primera aproximación al problema, que las interfaces son planas, que hay equilibrio local en las interfaces, que el proceso está controlado por difusión de largo alcance, que los volúmenes molares son aproximadamente iguales y que los gradientes de concentración, en las 3 fases, pueden ser tomados, de acuerdo a la Figura 39.:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{Zr_5Sn_3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{Zr_4Sn} = \frac{\Delta C}{W}$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{\beta Zr} = \frac{(C_0 - C_e)}{\sqrt{\tilde{D}^{\beta Zr} t}}$$

con: $C_0=0,084$ y $C_e=0,104$ (en fracciones atómicas de Sn).

Utilizando, además, el coeficiente de interdifusión en la fase β -Zr a 1543 K, calculado por:

$$\tilde{D}^{\beta Zr} = (N_{Sn} D_{Zr}^{\beta Zr} + N_{Zr} D_{Sn}^{\beta Zr}) \cdot \left(1 + \frac{d \log \gamma_{Zr}}{d \log N_{Sn}}\right)$$

con el coeficiente de autodifusión del Zr en β -Zr según Herzig [30]:

$$D_{Zr}^{\beta Zr} = D_0 e^{-\left(\frac{Q}{kT}\right)} e^{-\left(\frac{G_0^M T_0}{kT^2}\right)}$$

$$D_0 = 0,82 \cdot 10^{-4} \frac{m^2}{s}, \quad Q = 3,43 \text{ eV}, \quad G_0^M T_0 = 1570 \text{ eV K}$$

$$D_{Zr}^{\beta Zr} (1543 \text{ K}) = 1,1 \cdot 10^{-12} \frac{m^2}{s}$$

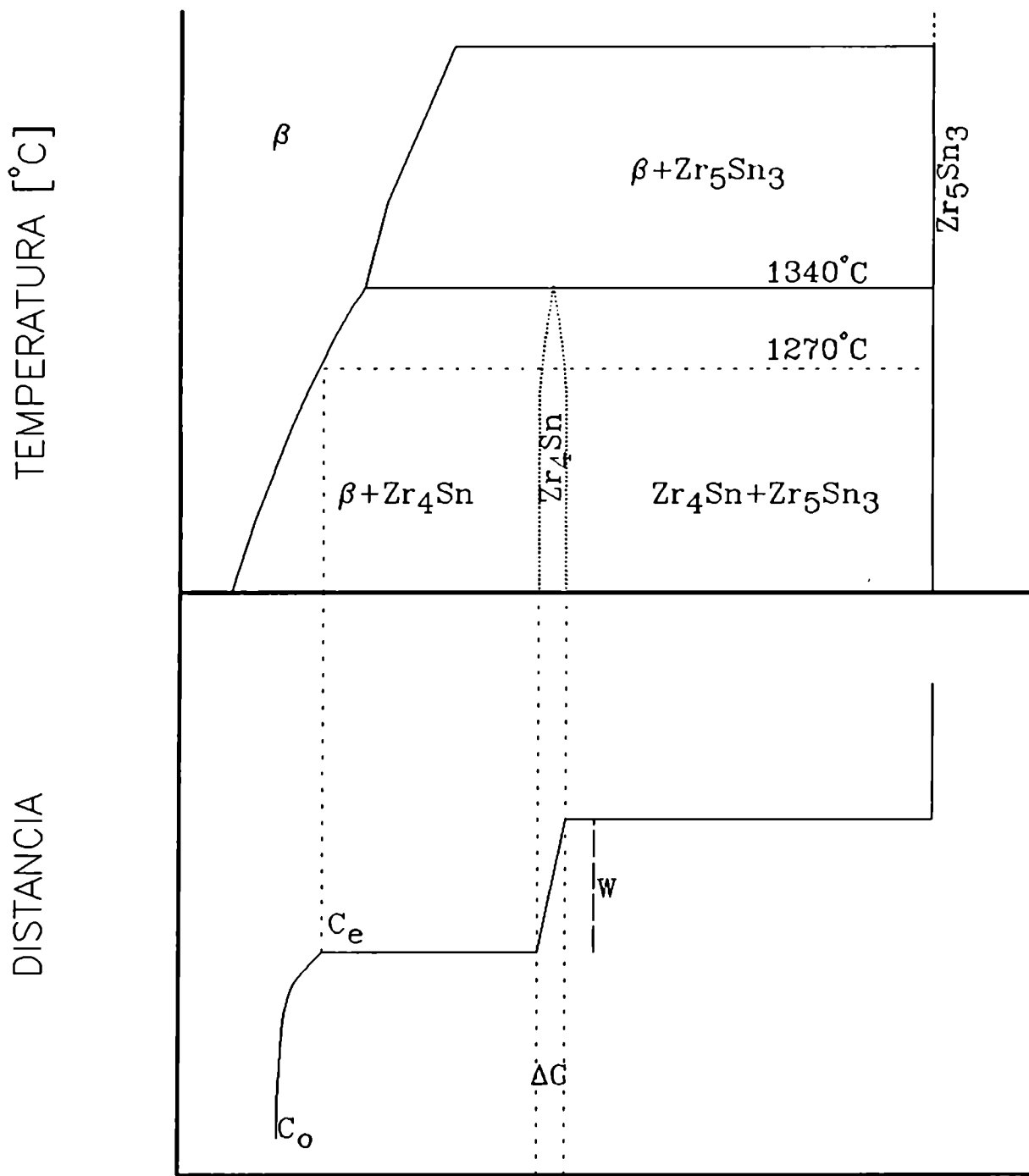


Figura 39. Esquema utilizado para la estimación del coeficiente de interdifusión en la fase Zr_4Sn .

interpolando los resultados obtenidos por Chelluri [31] para el coeficiente de difusión del Sn¹¹³ en β-Zr, para 1543 K:

$$D_{\text{Sn}}^{\beta\text{Zr}}(1543\text{K}) \approx 1,5 \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

y teniendo en cuenta, según Abriata [4], que:

$$\left. \begin{array}{l} \beta\text{Zr} \\ C_{\text{Sn}} \leq 0,17 \\ 1023\text{K} \leq T \leq 1255\text{K} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \log \gamma_{\text{Zr}} = 0 \\ \log \gamma_{\text{Sn}} = 0 \end{array}$$

el coeficiente de interdifusión en β-Zr a 1543 K es:

$$\tilde{D}^{\beta\text{Zr}} \approx 1,5 \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

Calculando el ancho promedio de la fase Zr₄Sn de un gran número de observaciones metalográficas:

$$B_{\text{Zr}_4\text{Sn}} = \frac{W_{\text{Zr}_4\text{Sn}}}{\sqrt{t}} \approx 4 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}}{\sqrt{\text{s}}}$$

Se obtiene un coeficiente de interdifusión para la fase Zr₄Sn, a 1543 K:

$$\tilde{D}^{\text{Zr}_4\text{Sn}} \approx 5,6 \cdot 10^{-14} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

$$\frac{\tilde{D}^{\beta\text{Zr}}}{\tilde{D}^{\text{Zr}_4\text{Sn}}} \approx 27$$

Sin embargo, dado que durante el tratamiento térmico, los campos de concentración de soluto en la matriz β-Zr se solapan, en el caso que durante todo el tiempo, el gradiente de concentración en β-Zr fuera nulo, se obtendría:

$$\tilde{D}^{\text{Zr}_4\text{Sn}} \approx 4 \cdot 10^{-13} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

Es decir, el coeficiente de interdifusión en la fase Zr_4Sn sería 1 a 2 órdenes de magnitud inferior al coeficiente de interdifusión en la solución sólida β -Zr.

7. EVALUACION TERMODINAMICA EN PUNTOS INVARIANTES DEL DIAGRAMA

Utilizando la relación entre pendientes, dT/dX , de los bordes de fase en puntos invariantes del diagrama, dada por Pelton [32] (ver apéndice), se evaluaron las curvas obtenidas y se calcularon las pendientes en la región del líquido, lo que permitió trazar posibles bordes de fase en esta zona del diagrama. En el apéndice se detallan las aproximaciones realizadas y las expresiones resultantes en cada caso.

El buen acuerdo entre las curvas experimentales y los valores calculados en las regiones de equilibrio con β -Zr avalan los cálculos realizados en la región del líquido, donde la aproximación de entropía de mezcla ideal es mucho más razonable. La curva $\beta \rightarrow \beta+L$ pasaría a mayores temperaturas que la propuesta por McPherson, a partir de observaciones de fusión incipiente en dos aleaciones, pero, como se mencionó antes, las impurezas del material y el uso de pirómetro óptico en las mediciones, hacen que sus valores no sean muy confiables.

En la **Tabla 13** se presentan los resultados experimentales y del cálculo; las pendientes correspondientes se grafican en la **Figura 40**.

Tabla 13: Pendientes de los bordes de fase en puntos invariantes del diagrama. Resultados experimentales y del cálculo.

DATOS EXPERIMENTALES UTILIZADOS EN EL CALCULO	MEDIDO	CALCULADO
$X^{Zr,Sn_3} = 0,375$ $X^{Zr,Sn} = 0,2$ $X^{\beta} = 0,122$	$\sigma_{\beta Zr,Sn_3}(X=0,122) = 9330$ $\sigma_{\beta Zr,Sn}(X=0,122) = 3750$ $\frac{\sigma_{\beta Zr,Sn_3}}{\sigma_{\beta Zr,Sn}} = 2,49$	$\frac{\sigma_{\beta Zr,Sn_3}}{\sigma_{\beta Zr,Sn}} = 2,47$
$X^{Zr,Sn_3} = 0,375$ $X^L = 0,194$ $X^{\beta} = 0,162$	$\sigma_{\beta Zr,Sn_3}(X=0,162) = 4062$	$\frac{\sigma_{\beta Zr,Sn_3}}{\sigma_{\beta L}} = -8,00$ $\rightarrow \sigma_{\beta L} = -508$
$X^S = X^L = 0$ $\sigma^S(X=0) = -2517$		$\sigma^L(X=0) = -1049$
(ajustada por Van't Hoff)		
$X^{Zr,Sn_3} = 0,375$ $X^L = 0,194$ $X^{\beta} = 0,162$		$\frac{\sigma_{LZr,Sn_3}}{\sigma_{L\beta}} = -3,01$ $\rightarrow \sigma_{LZr,Sn_3} = 4444$
$\sigma_{L\beta}(X=0,194) = -1076$		
(ajustada)		
$X^{Zr,Sn} = 0,206$ $X^{\beta} = 0,057$ $X^{\alpha} = 0,075$	$\frac{\sigma_{\beta Zr,Sn}}{\sigma_{\beta\alpha}} = 5,02$	$\frac{\sigma_{\beta Zr,Sn}}{\sigma_{\beta\alpha}} = 4,89$
$\sigma_{\beta Zr,Sn}(X=0,057) = 8096$		
$\sigma_{\beta\alpha}(X=0,057) = 1614$		
$X^{Zr,Sn} = 0,206$ $X^{\beta} = 0,057$ $X^{\alpha} = 0,075$	$\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{\sigma_{\alpha Zr,Sn}} = 0,74$	$\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{\sigma_{\alpha Zr,Sn}} = 0,041$ $\rightarrow \sigma_{\alpha Zr,Sn} = 21600$
$\sigma_{\alpha Zr,Sn}(X=0,075) = 1200$		
$\sigma_{\alpha\beta}(X=0,075) = 887$		

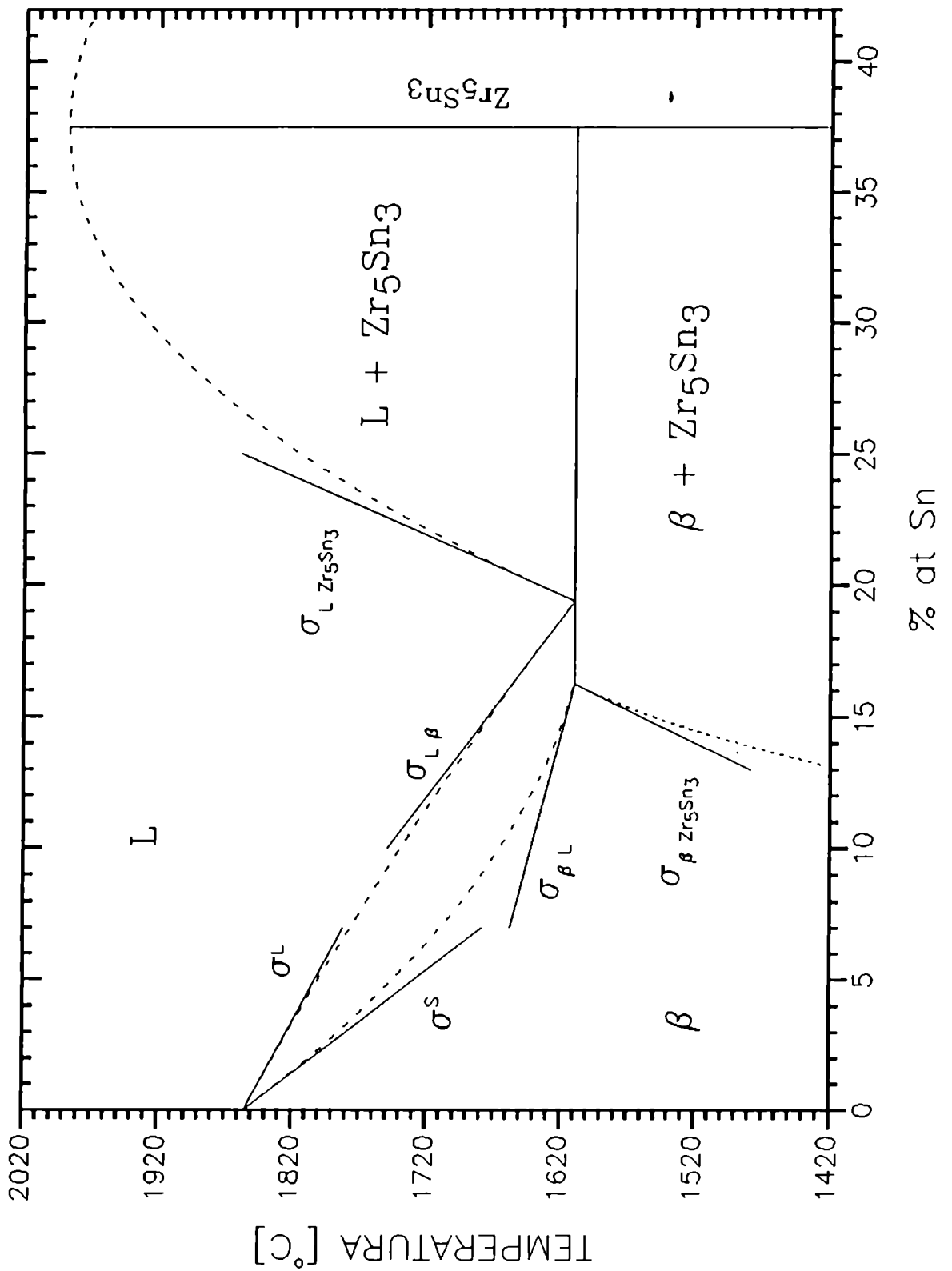


Figura 40. Gráfico de las pendientes calculadas utilizando la relación dada por Pelton [32]

La evaluación del cociente de pendientes en la región (α -Zr) da un valor extremadamente alto, con respecto a los valores experimentales, para la pendiente:

$$\left(\frac{dT}{dX}\right)_{\alpha, Zr, Sn}$$

Es razonable pensar que la aproximación de entropía de mezcla ideal sea una suposición muy grosera para la fase (α -Zr).

8. CONSIDERACIONES FINALES

Kwon y Corbett [33] en una reciente publicación (recibida cuando ya casi estaba finalizada la escritura de este trabajo) presentan un estudio con rayos X de los compuestos intermetálicos del sistema Zr-Sn. Estos autores trabajaron con aleaciones preparadas de dos maneras diferentes:

1. a partir de polvos de Zr y granallas de Sn obtuvieron primero el compuesto $ZrSn_2$ (mediante la reacción de estos elementos a 800°C durante aproximadamente una semana en un tubo de Ta soldado) y luego compactaron polvos de Zr y $ZrSn_2$, en las proporciones necesarias para los compuestos intermetálicos (la manipulación se hizo en caja de guantes), sellaron en tubos de Ta encapsulados en tubo de sílice con argón y llevaron a 1000 o 1100°C entre 9 y 14 días.
2. a partir de fusión por arco bajo flujo de argón en crisol de Cu refrigerado por agua. Las composiciones deseadas se alcanzaron agregando Sn en exceso, suponiendo que la pérdida de peso del botón fundido era debida sólo a la volatilización del Sn.

Del material producido por sinterizado de polvos obtuvieron las siguientes fases con sus respectivos parámetros de red:

COMPUESTO	ESTRUCTURA TIPO	GRUPO ESPACIAL	PARAMETROS DE RED [nm]
Zr_4Sn	Cr_3Si	$Pm\bar{3}n$	$a = 0,56254$
Zr_5Sn_3	Mn_5Si_3	$P6_3/mcm$	$a = 0,84560$ $c = 0,5779$
Zr_5Sn_4	Ti_5Ga_4	$P6_3/mcm$	$a = 0,87656$ $c = 0,5937$

De las muestras fundidas por arco, en el mismo rango de composiciones, los diagramas de polvos de Guinier resultaron, generalmente complejos y difusos, indicando una distribución continua de composiciones entre el compuesto

$Zr_5Sn_{3.3}$ (correspondiente al Zr_5Sn_3 " de Grant y Anderson) y, o el Zr_5Sn_3 (Zr_5Sn_3' , Grant y Anderson) o el Zr_5Sn_4 .

En el presente trabajo sólo se estudiaron aleaciones hasta el 23,8% at Sn, sin embargo, en los resultados de Kwon hay algunos puntos llamativos que es interesante resaltar:

- I. aleaciones próximas al Zr_4Sn , fundidas por arco y recocidas 7 días a 1000°C presentan siempre, además de la fase Zr_4Sn , las fases β -Zr y Zr_5Sn_3 .

La aleación Zr-19,4%at Sn, estudiada en el presente trabajo, de composición eutéctica y muy próxima al Zr_4Sn , presentó, después de tratamientos térmicos a 1330°C y temperaturas inferiores, mayoritariamente la fase Zr_4Sn , con restos de Zr_5Sn_3 y β -transformada, remanentes del material fundido. Como se discutió en secciones anteriores, el carácter peritectoide de la transformación es el que impide que se complete en tiempos razonables.

- II. la composición del compuesto Zr_4Sn cae entre Zr_4Sn (20%at Sn) y $Zr_{4.1}Sn$ (19,6%at Sn).

En el presente trabajo se midió, con microsonda electrónica, un rango de composición para esta fase de $(20,6 \pm 0,6)\%$ at Sn, resultado de diferentes medidas, en distintas aleaciones con varios tratamientos térmicos.

- III. en la aleación $Zr_5Sn_{2.5}$ (33,3%at Sn) fundida por arco y sin tratamiento térmico, Kwon sólo detecta, mediante técnicas de rayos X, la fase Zr_5Sn_3 y señala la ausencia de la fase β (de acuerdo al diagrama correspondería \approx 20% de eutéctico)

En la aleación Zr-23,8%at Sn hemos observado metalográficamente y medido la composición de la fase β -transformada.

IV. recociendo la fase Zr_4Sn a $820^\circ C$ durante 10 días obtienen una descomposición importante, en $\alpha-Zr$ y Zr_5Sn_3 .

Luego de sinterizar el material a $1000-1100^\circ C$ durante más de 7 días el producto final puede incorporar fácilmente una cantidad de oxígeno suficiente para elevar la temperatura del peritectoide $\beta+Zr_4Sn \rightarrow \alpha$ unas decenas de grados.

V. los diagramas de Guinier del material fundido por arco, en general son complejos y difusos, pero si estas aleaciones son ralladas en polvos, compactadas y sinterizadas, se obtienen diagramas bien definidos, como los obtenidos para el material producido de partida por sinterizado.

Si bien es esperable que este proceso de rallado elimine inhomogeneidades del material fundido por arco, también es muy razonable pensar que el oxígeno, y tal vez el nitrógeno, incorporado en este proceso de posterior sinterizado sea el causante de los resultados finales.

En el estudio del Zr_5Al_3 , mediante difracción de rayos X a alta temperatura, Kim y colaboradores [34] encuentran que en el sistema Zr-Al la estructura tipo Mn_5Si_3 es estable a baja temperatura, mientras que a alta temperatura la fase estable es la tipo W_5Si_3 (tetragonal) y que esto se debe a una transformación de fase, no al efecto de los intersticiales, pero, además, concluyen de sus investigaciones que la fase Zr_5Al_3 formada de un estequiométrico Zr_5Al_3O fundido por arco, contiene $\approx 20\%$ del oxígeno posible en el octaedro que forman los circonios, centrado en el origen de la celda.

Finalmente, como se disponía de una aleación de aproximadamente 43,5%at Sn, fundida por arco en argón, se prepararon polvos por molido en mortero de ágata

y se estudiaron por difracción. Cabe aclarar que esta aleación es sumamente reactiva, al contacto con humedad se convierte rápidamente en polvo.

Se realizaron tres mediciones sucesivas, sin mover la muestra, la segunda inmediatamente después de la primera y la tercera 30 horas después. Como observa Kwon, los picos no están muy bien definidos, pero corresponderían al Zr_5Sn_3 . El hecho más importante de destacar es que en los sucesivos diagramas de difracción estos picos cambian, tienden a ensancharse y en la última medida, transcurridas 30 horas, parece como que algunos picos se empezaran a separar en dos picos muy próximos. La única razón de este efecto es la contaminación del material.

Capítulo 4

Resistividad eléctrica

1. DEPENDENCIA DE LA RESISTIVIDAD ELECTRICA CON LA TEMPERATURA

De acuerdo a la teoría de Bloch-Grüneisen, la resistividad eléctrica de un metal, $\rho(T)$, se expresa:

$$\rho_{BG}(T) = \frac{C_1}{T} \int_0^{q_D} \left(\frac{q^5 dq}{\left[e^{\left(\frac{\hbar c q}{k_B T}\right)} - 1 \right] \left[1 - e^{-\left(\frac{\hbar c q}{k_B T}\right)} \right]} \right)$$

(el subíndice BG corresponde a "Bloch-Grüneisen"), suponiendo que los fonones están descritos por el modelo de Debye, es decir, la frecuencia fonónica es $\omega=cq$, donde c es la velocidad del sonido y $\omega_{\max}=cq_D$ (q_D es el radio de la esfera de Debye) y C_1 es una constante. Esta expresión tiene como límites:

$$\rho_{BG}(T) = \begin{cases} \left(\frac{124,4 C_2}{\theta_D^6} \right) T^5 & T \ll \theta_D \\ \left(\frac{C_2}{4 \theta_D^2} \right) T & T \gg \theta_D \end{cases}$$

donde c_2 es una constante que contiene la integral de Debye de quinto orden. Es decir, $\rho(T)$ es proporcional a la temperatura para $T \gg \theta_D$, temperatura de Debye.

Numerosos autores han observado que esta relación no se cumple para metales con alta resistividad. Fisk y Webb han llamado a esta tendencia de la resistividad a altas temperaturas: **saturación**.

Hasta el presente este fenómeno no ha sido explicado, sin embargo se han realizado numerosos intentos de interpretación teórica. Estos intentos pueden dividirse en dos grandes grupos: los que pretenden explicar la saturación dentro del marco de la ecuación de Boltzmann y los que creen que para explicarla es necesario introducir nuevos conceptos.

Se observa frecuentemente que el coeficiente " α " de la resistividad eléctrica con la temperatura presenta valores negativos:

$$\alpha - \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT} < 0$$

En algunas aleaciones $\alpha < 0$ sólo en un rango de temperaturas muy restringido, cerca de alguna transformación magnética o de estructura, como por ejemplo en ciertas aleaciones de CuNi justo por encima del punto ferromagnético de Curie [35]. En otras aleaciones la dependencia negativa de ρ con la temperatura se observa sobre un rango amplio de temperaturas, por ejemplo en el Ti₃Al entre 80 y 1100 K y en aleaciones de Zr-O [36], o en otros materiales sobre todo el rango de temperaturas. También se observa frecuentemente $\alpha < 0$ en láminas delgadas, como en TaAl, TaN y NiCrAl.

Mooij [37] encontró una relación entre ρ y α , utilizando un gran número de materiales: láminas delgadas, muestras masivas y aleaciones amorfas. En las aleaciones consideradas no observó α negativo para resistividades por debajo de 100 $\mu\Omega\text{cm}$ mientras que por encima de 150 $\mu\Omega\text{cm}$ no encontró casi ningún α positivo. Posteriores trabajos han ido dando al valor 150 $\mu\Omega\text{cm}$ el sentido de límite universal entre α negativos y positivos.

En un trabajo mucho más reciente Tsuei [38] recopiló más de 500 datos de la literatura (Figura 41.), para materiales amorfos y cristalinos, en forma

de láminas delgadas o muestras masivas. Graficando α en función de ρ , para valores de α entre -5 y $4 \cdot 10^{-4}/K$, observó que ρ_c , valor de ρ para $\alpha \approx 0$, podía variar entre 30 y $400 \mu\Omega\text{cm}$, de modo que el signo de α no estaría determinado sólo por la resistividad. Además observó que el desorden, aparentemente, no favorecería los α negativos.

Ames y McQuillan [39] estudiaron el efecto de la adición de diferentes elementos en la resistividad del titanio en fase α . Para temperaturas entre 293 y 673 K, la resistividad del Ti es prácticamente lineal con la temperatura, como se podría esperar para un metal puro a temperaturas mayores que su temperatura de Debye. Sin embargo $d\rho/dT$ cae del valor $178 \cdot 10^{-9} \Omega/K$ a 673 K a valores muy bajos a temperaturas próximas a la transformación $\alpha \rightleftharpoons \beta$. El rango de aleaciones estudiadas fue el siguiente: 0-8 de Al, 0-8 de Sn, 0-50 de Zr, 1,0 de Cu, 1,0 de Nb y 1,5 de O. El agregado de elementos sustitucionales como: Al, Sn, Zr, Cu y Nb (Figura 42. y Figura 43.), en todos los casos aumenta el apartamiento de la linealidad de ρ en función de T, siendo el Zr el menos efectivo de todos. En el caso del oxígeno, que es un intersticial, disminuye el apartamiento de la linealidad (Figura 44.). Los autores expresaron analíticamente la resistividad en función de la temperatura:

$$\rho(T) = a + bT - p e^{\left(-\frac{q}{T}\right)}$$

con a , b , p y q constantes. Los resultados mostraron que si los elementos aleantes caen cerca del Ti en la Tabla Periódica (por ejemplo Zr y Nb) producen un aumento relativamente pequeño en la resistividad de α -Ti, mientras que el agregado de diferentes elementos de no-transición, incluso el oxígeno, parecen producir un aumento mucho mayor. Ninguno de los aleantes, salvo el Zr, presentan la anomalía en $\rho(T)$ que se observa en el Ti. El Ti y Zr son completamente

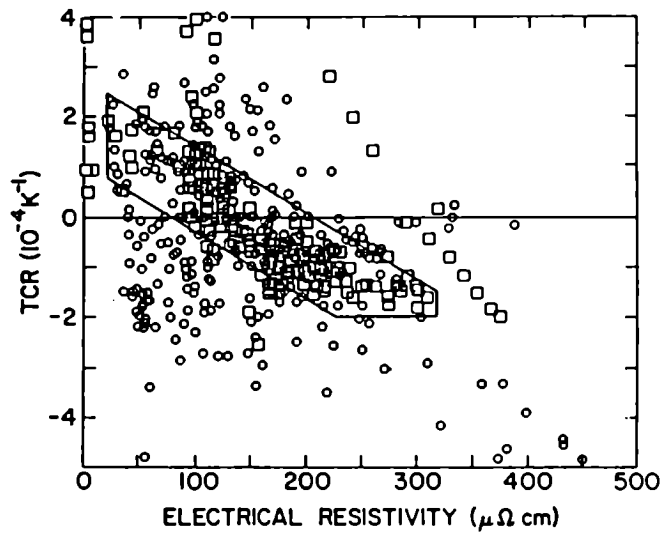


Figura 41. $TCR = \alpha$ vs ρ , a T ambiente, para metales: cristalinos desordenados (■) y amorfos (○). La línea sólida señala la región donde estaban distribuidos los datos de Mooij.

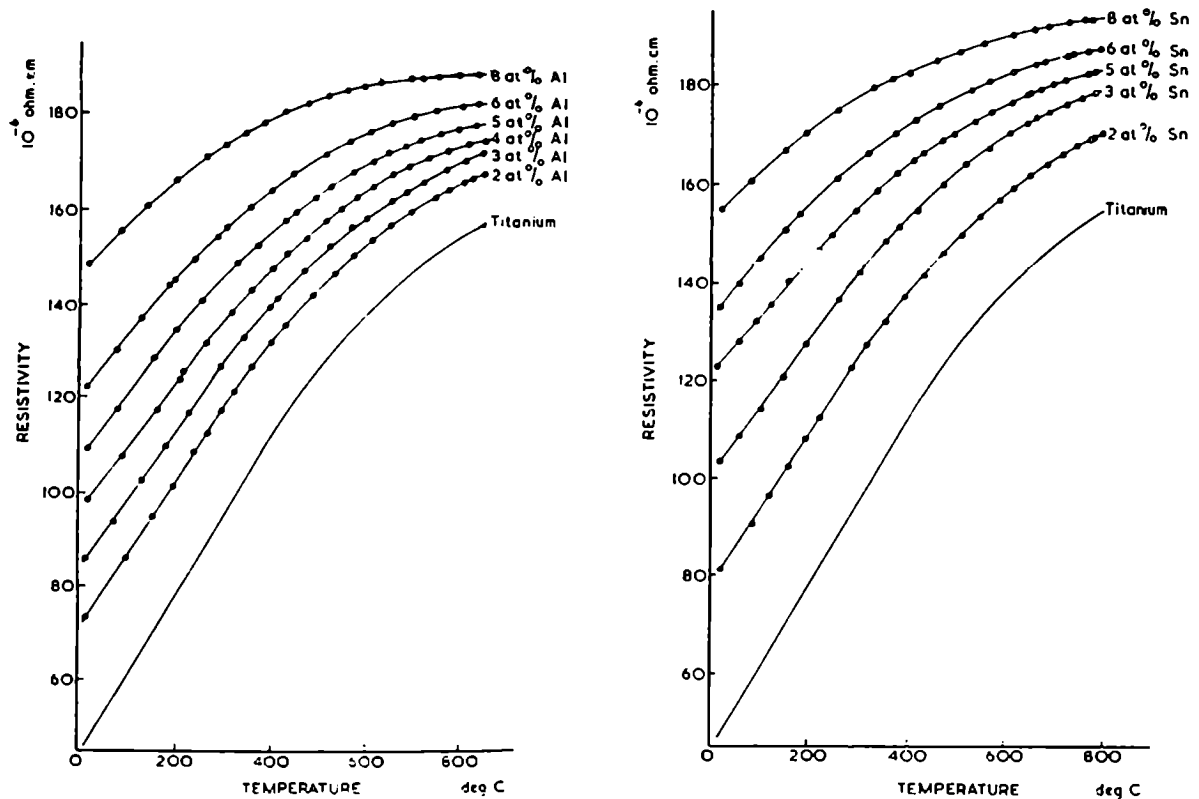


Figura 42. Curvas de $\rho(T)$ para aleaciones de: Ti-Al y Ti-Sn.

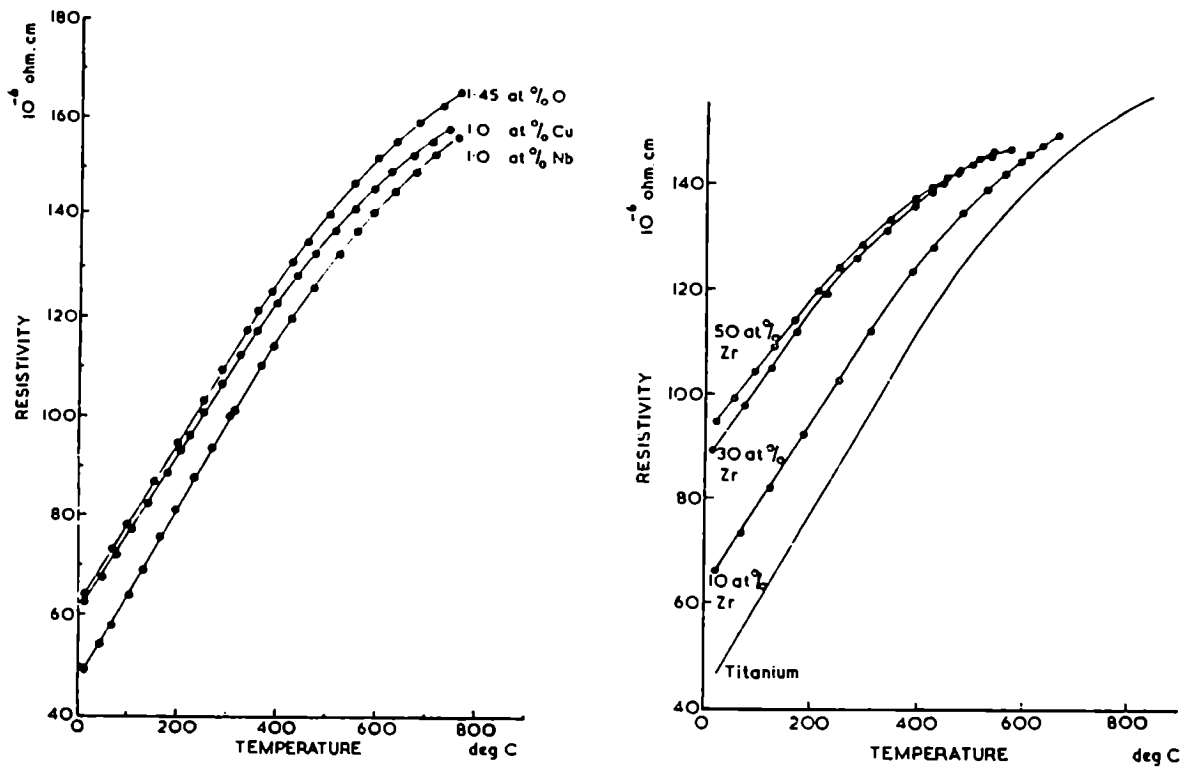


Figura 43. Curvas de $\rho(T)$ para aleaciones de: Ti-Cu, Ti-O, Ti-Nb y Ti-Zr.

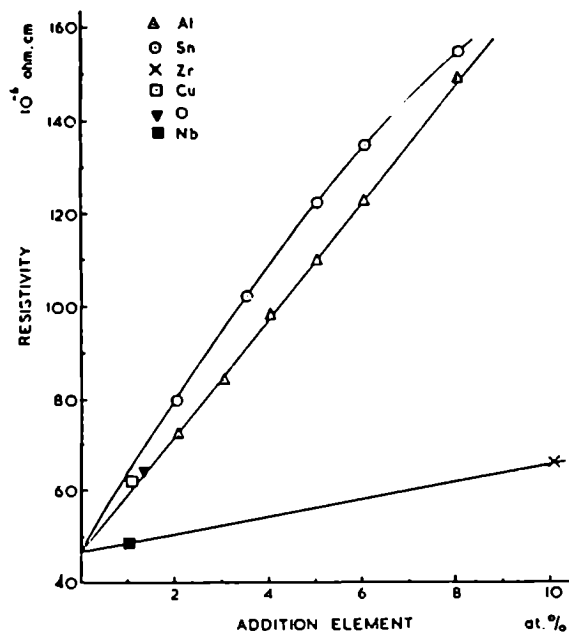


Figura 44. Efecto de la adición de distintos elementos en la ρ de α -Ti.

solubles en todo el rango de composiciones y la resistividad de α -Zr podría ser descrita por la misma expresión que el Ti. Ames y McQuillan, sin embargo no dan una interpretación de la expresión $\rho(T)$.

Wasilewski [40] estudió la variación de la resistividad con la temperatura para una serie de aleaciones de Ti-O, hasta el 33% atómico de oxígeno, entre 77 y 1500 K (Figura 45.) y algunas aleaciones de Zr-O y Ti-N. Observó que las curvas de ρ en función de la temperatura correspondían a la fórmula empírica dada por Ames y McQuillan, pero encontró que el comportamiento de los parámetros p y q para el oxígeno era el mismo que para Sn y Al, contrariamente a las observaciones de Ames, basadas en una única aleación de oxígeno.

Como se mencionó anteriormente Fisk y Webb [41] introdujeron el concepto de **saturación** de la resistividad eléctrica, para describir el comportamiento de compuestos superconductores de metales de transición, incluyendo los compuestos de estructura tipo A-15 de alta temperatura crítica. Para tratar de entender cualitativamente la saturación reflataron el criterio de Ioffe-Regel que dice que no es posible que el camino libre medio de los electrones, l , sea menor que las distancias interatómicas, a . Estos autores concluyeron que estos materiales presentan un apartamiento tal de la linealidad que a altas temperaturas el camino libre medio del electrón satura a un valor límite que corresponde al espaciado interatómico.

Wiesmann y colaboradores [42], tomando la idea de Fisk y Webb, supusieron que podían describir $\rho(T)$ por dos resistividades competitivas: una ρ_{ideal} y un valor límite dado por $\rho_{m\acute{a}x}$ (ρ máxima) o ρ_{sat} (ρ de saturación). De esta forma expresaron la resistividad como:

$$\frac{\rho(T)}{\rho_{m\acute{a}x}} = \frac{A}{1+A} \quad A = \frac{\rho_{ideal}}{\rho_{m\acute{a}x}}$$

$$\text{con: } \rho_{ideal}(T) = \rho_{ideal}(0) + \rho_{e-f\ ideal}(T)$$

(el último término del segundo miembro tiene en cuenta la interacción electrón-fonón)

la expresión puede escribirse como dos resistencias en paralelo:

$$\frac{1}{\rho(T)} = \frac{1}{\rho_{ideal}(T)} + \frac{1}{\rho_{máx}}$$

Usando la fórmula de Kubo-Greenwood, apropiada para $l \approx a$, Mott y otros calcularon: $\sigma_{sat} = 1/\rho_{sat} = c \cdot e^2 / \hbar \cdot a$, con $c = 0,39$ o $0,5$, dependiendo de pequeñas modificaciones en el procedimiento, y utilizando la fórmula de Boltzmann para una superficie de Fermi esférica: $\sigma_{sat} = 0,33 \cdot e^2 / \hbar \cdot a$, obteniendo casi el mismo resultado. Para $a = 4 \text{ \AA}$, $\rho_{sat} = 500 \mu\Omega \text{ cm}$, mientras que experimentalmente ρ_{sat} se encuentra entre 100 y $300 \mu\Omega \text{ cm}$.

Gurvitch [43] generalizó la fórmula de Mott para una concentración electrónica n : $\rho_{sat} = 1,29 \cdot 10^{18} / n^{2/3} \cdot a \cdot \mu\Omega \text{ cm}$. Para explicar la fórmula de resistencias en paralelo incorporó el criterio de Ioffe-Regel a la distribución de tiempo libre entre colisiones. Para un sólido real existe una cierta distribución de camino libre y tiempo libre entre colisiones. Si la probabilidad de que un electrón sea dispersado en un intervalo dt es proporcional al intervalo e independiente de t , entonces se puede mostrar que la probabilidad dP de que el electrón, no sufriendo colisiones durante t , tenga una colisión en el intervalo $(t, t+dt)$ está dada por:

$$dP = \frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} dt$$

donde τ es el tiempo medio entre colisiones. Aplicando a esta distribución el criterio de Ioffe-Regel, que en este caso implica que están prohibidos tiempos libres $t < \tau_0 \approx a / V_F$ ($V_F =$ velocidad de Fermi), debe haber una nueva distribución dP'/dt , tal que $dP'/dt = 0$ para $t < \tau_0$. Suponiendo una primera dispersión, para una distribución al azar de impurezas (se puede aplicar el

mismo razonamiento a fonones) la próxima colisión estará separada de la primera por un $t > \tau_0$, por lo tanto, replanteando la distribución de probabilidades:

$$\frac{dP'}{dt} = \begin{cases} 0 & t < \tau_0 \\ \frac{1}{\tau} e^{-\frac{(t-\tau_0)}{\tau}} & t \geq \tau_0 \end{cases}$$

Siguiendo el procedimiento convencional para calcular la conductividad:

$$\sigma' = \frac{e^2 n \tau}{m} + \frac{e^2 n \tau_0}{m} = \sigma_{id} + \sigma_{sat}$$

Según Gurvitch este razonamiento también se aplica a la conductividad térmica, K , por lo tanto se podría esperar que, para los metales que presentan saturación en la resistividad, $K = K_{ideal} + K_{sat}$. En la literatura hay reportados comportamientos anómalos en K para aleaciones desordenadas. Además, Gurvitch sugiere que incluyendo en el modelo de resistencias en paralelo la idea de localización parcial, es decir, permitiendo que el número de electrones no-localizados (n en el cálculo de ρ_{sat}) disminuya para bajas temperaturas, resultaría en una ρ_{sat} dependiente de T y $d\rho/dT < 0$.

Gantmakher y Kulesko [44] midieron la resistividad de cintas amorfas recristalizadas de Cu-60%atZr, Cu-40%atZr y Cu-35%atZr. Para las dos últimas aleaciones $\rho(T)$ presenta un máximo, es decir, al aumentar la temperatura $\rho(T)$ alcanza un valor del orden de la resistividad de la correspondiente aleación amorfa y el coeficiente α cambia de signo (negativo). Basándose en el modelo de dos resistencias en paralelo de Wiesmann, los autores sugieren que $\rho(T)$ se podría escribir como:

$$\frac{1}{\rho(T)} = \frac{1}{\rho_s(T)} + \frac{1}{\rho_d(T)}$$

donde $\rho_s = \rho_0 + \alpha_s \cdot T$, estaría asociada a los electrones s con valores

ρ_0 y α_s correspondientes al rango de bajas temperaturas y ρ_d a los electrones d y se podría escribir: $\rho_d = \rho_{sat} - \alpha_d \cdot T$. Para la aleación $Cu_{0,65} \cdot Zr_{0,35}$, $\rho_{sat} = 400 \cdot \mu\Omega cm$ y $\alpha_d = 0,15 \cdot \mu\Omega cm/K$.

Según Allen y Chakraborty [45], hay un modo muy sencillo en el que la ecuación de resistencias en paralelo puede provenir de la teoría microscópica. Para ello, según los autores, se debe suponer: primero que σ sólo depende del parámetro a/l , y en segundo lugar que $\sigma(a/l)$ se puede representar por una serie de potencias de a/l . Si esto es así, la predicción de la teoría microscópica tomará la forma:

$$\sigma = \sigma_{mín} \left[\left(\frac{a}{l} \right)^{-1} + \sum_{n=0}^{\infty} c_n \left(\frac{a}{l} \right)^n \right]$$

donde los c_n son coeficientes adimensionales. El primer término:

$\sigma_{mín} \cdot (l/a)$ es σ_{TSB} (TSB: teoría semiclásica de Boltzmann) que contiene la parte de σ que diverge cuando $l \rightarrow \infty$. Las correcciones a la teoría de Boltzmann están en los términos de orden superior en a/l . Si a/l es muy pequeño se pueden ignorar las correcciones y la teoría de Boltzmann es correcta. Esta ecuación se reduce a la ecuación de resistencias en paralelo si se mantienen dos condiciones:

$$c_0 = 1$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} c_n \left(\frac{a}{l} \right)^n < 1$$

Por otra parte estos autores consideran que es dudoso que las ideas de localización sean aplicables a los materiales que obedecen el criterio de Mooij. En este trabajo, Allen, propone una generalización de la teoría de Boltzmann que evita completamente las aproximaciones semiclásicas pero continúa utilizando la aproximación de colisión independiente. De esta forma el único parámetro de

significancia es (a/l) y, por lo tanto, es esperable que funcione el desarrollo en serie de potencias.

Schiller [46], siguiendo el desarrollo de σ en serie de potencias introducido por Allen, se pregunta si es posible extender la fórmula de resistencias en paralelo para describir el coeficiente $\alpha < 0$. Con esta idea supone que así para conductores de alta resistividad y que los coeficientes c_n (para $n > 0$) son distintos de 0. Con estas hipótesis σ se puede escribir:

$$\sigma = \sigma_{\text{min}} \left[\left(\frac{a}{l} \right)^{-1} + 1 + \left(\frac{a}{l} \right) \sum_{n=0}^{\infty} c_{n+1} \left(\frac{a}{l} \right)^n \right]$$

el tercer término daría una dependencia adicional de σ con la temperatura. Proponiendo el siguiente postulado sin demostración (ansatz) para los coeficientes que restan:

$$c_{n+1} = (-1)^n \Gamma \frac{\chi^n}{n!}$$

la suma de la serie infinita se puede reemplazar analíticamente por una exponencial, obteniendo:

$$\sigma = \sigma_{\text{sat}} \left[\left(\frac{a}{l} \right)^{-1} + 1 - \left(\frac{a}{l} \right) \Gamma e^{\left(-\chi \frac{a}{l} \right)} \right]$$

usando $a/l = \sigma_{\text{sat}}/\sigma_{\text{TSB}} = \rho_{\text{TSB}}/\rho_{\text{sat}}$ (teoría semiclásica de Boltzmann), resulta para ρ :

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_{\text{TSB}}} + \frac{1}{\rho_{\text{sat}}} \left[1 - \Gamma \frac{\rho_{\text{TSB}}}{\rho_{\text{sat}}} e^{\left(-\chi \frac{\rho_{\text{TSB}}}{\rho_{\text{sat}}} \right)} \right]$$

Schiller utilizó los resultados experimentales de Mooij [37] para aleaciones de Ti-Al (Figura 46.). Para las aleaciones hasta el 11% at, la $\rho(T)$ de la teo-

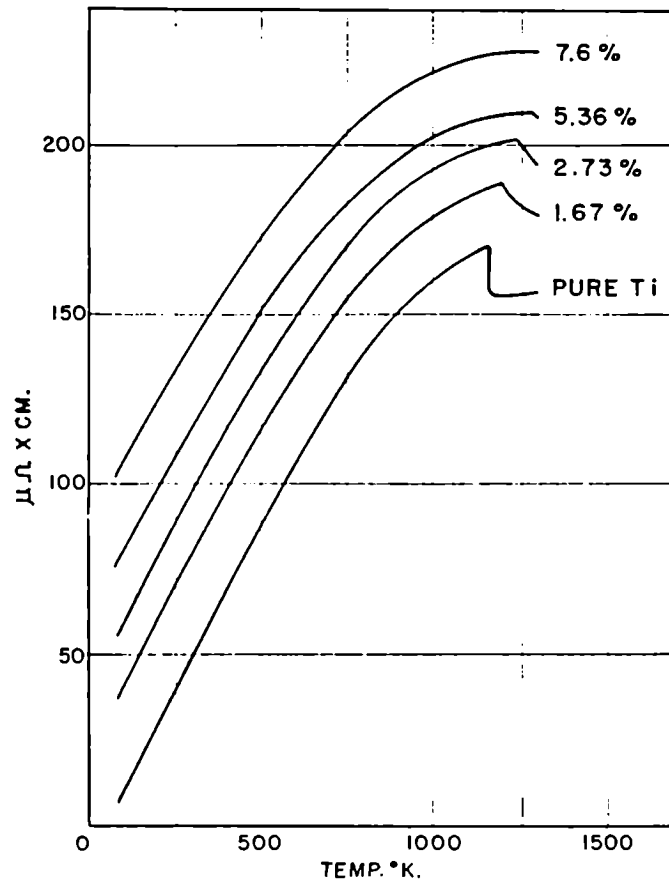


Figura 45. Curvas de $\rho(T)$ para aleaciones de Ti-O.

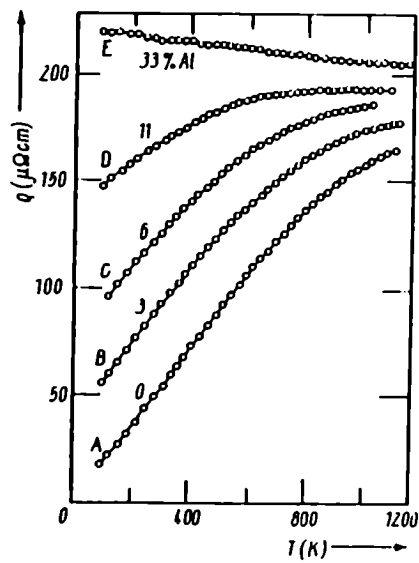


Figura 46. Curvas de $\rho(T)$ para aleaciones de Ti-Al hasta el 33% Al.

ría semiclásica de Boltzmann fue descripta por una recta:

$$\rho_{TSB} = \rho_0 + \alpha T = \rho_0 + \rho_{IN}$$

(el subíndice IN corresponde a dispersión inelástica), cuyos parámetros estimó de los datos experimentales, tomando la pendiente de las curvas entre 200 y 400 K; para las aleaciones más concentradas, la pendiente fue tomada como parámetro de ajuste. Para ρ de saturación usó $200\mu\Omega\text{cm}$, máxima resistividad propuesta por Mooij [37].

Además, Schiller encontró las siguientes expresiones analíticas para los parámetros de ajuste:

$$\Gamma \left(\frac{\rho_{IN}}{\rho_{sat}} \right) = e^{\left(1 - c \frac{\rho_{IN}}{\rho_{sat}}\right)}$$

$$c = \frac{\rho_{sat}}{\rho_{IN}} \frac{T}{\Delta} \quad \Delta = 8163 \text{ K}$$

$$\chi \left(\frac{\rho_0}{\rho_{sat}} \right) = \left[1,139 + 1,251 \left(\frac{\rho_0}{\rho_{sat}} \right) - 0,055 \left(\frac{\rho_0}{\rho_{sat}} \right)^2 + 0,383 \left(\frac{\rho_0}{\rho_{sat}} \right)^3 \right] e^{\left(-\frac{\xi}{\rho_{sat}}\right)}$$

Por un lado Γ muestra la dependencia de la interacción electrón-fonón (dispersión inelástica) con la T y por el otro lado, ξ representa una dependencia adicional de la dispersión debida a impurezas (dispersión elástica) en la resistividad residual.

Schiller destaca el hecho que en el modelo de resistencias en paralelo, la resistividad de saturación y α están sobreestimadas y que en casos como estos, donde las resistividades residuales pueden ser pequeñas, es esencial el término de corrección que contiene Γ y ξ , tomando parámetros ρ_0 y α estimados de resultados experimentales. A través de estos parámetros, la dispersión e-

lástica y la dispersión inelástica contribuyen de manera diferente a la resistividad eléctrica.

2. RESISTIVIDAD ELECTRICA DEL CIRCONIO Y ALEACIONES DE Zr-Sn

Como se mencionó anteriormente, la resistividad eléctrica del circonio presenta el efecto de saturación.

Si se comparan algunos parámetros como: resistividad eléctrica y camino libre medio del electrón a altas temperaturas, distancia entre primeros vecinos y resistividad de saturación, calculada según Gurvitch [43], para elementos como Ag, Cu, Ti y Zr:

Elemento	Distancia entre primeros vecinos [nm] [47]	ρ_{sat} [$\mu\Omega\text{cm}$] según Gurvitch	T_0 [K]	$\rho(T_0)$ [48]	$l(T_0)$ [nm] [49]
Ag	0,2889	296	1173	7,6	11
Cu	0,2238	188	1250	8,1	5,1
Ti	0,2986	116	1073	165	0,2
Zr	0,3179	131	1138	133	0,3

en el caso del Cu y Ag, a temperaturas próximas a la de fusión, la resistividad es mucho menor que la resistividad de saturación y el camino libre medio es mucho mayor que la distancia entre primeros vecinos, mientras que en Ti y Zr, a temperaturas próximas a la de transformación de fase, la resistividad es del orden de la resistividad de saturación y el camino libre medio es del orden de la distancia entre primeros vecinos.

2.1. FORMULA DE BLOCH-GRÜNEISEN

Se analizó la variación de la resistividad eléctrica del circonio con la temperatura, empleando la fórmula de Bloch-Grüneisen, página 115, pero con Θ_D dependiente de la temperatura.

Con el siguiente cambio de variable:

$$z = \frac{\hbar c q}{k_B T}$$

$$\Theta_D = \frac{\hbar c q_D}{k_B} \quad z(q_D) = \frac{\Theta_D}{T}$$

se obtiene:

$$\rho_{20}(T) = \frac{C_2}{\Theta_D} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{z^3 dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})}$$

Utilizando $\Theta_D(T)$ calculada por Fernández Guillermet [50], a partir de la entropía total:

T [K]	$\Theta_D(T)$ [K]
298,15	245,2
300	245,1
400	240,2
500	236,5
600	231,5
700	227,1
800	223,1
900	219,6
1000	212,1
1100	201,6
1139	196,7

la corrección a $\rho(T)$ debido a la dependencia de Θ_D es en el sentido contrario, es decir, aumentando la temperatura, aumenta la pendiente de $\rho(T)$.

2.2. AJUSTES DE LAS CURVAS $\rho(T)$

En la Figura 47 se presentan las curvas de ρ vs T para todas las aleaciones de Zr-Sn. Para poder compararlas, cada curva ha sido normalizada al valor correspondiente a 1113 K. Como se puede observar en la figura, a medida que aumenta la concentración de Sn, la resistividad a baja temperatura aumenta mucho más, en forma relativa, que a altas temperaturas ($T \leq T$ de transformación), de manera que a medida que aumenta la concentración de Sn, incrementando la temperatura la resistividad tiende a un valor constante y a partir de la aleación Zr-6%at Sn, $\rho(T)$ en vez de alcanzar un valor constante, alcanza un máximo.

Para los ajustes se utilizaron los valores de ρ en función de la temperatura obtenidos en los ciclos de calentamiento, desde temperatura ambiente hasta la temperatura de transformación $\alpha \rightleftharpoons (\alpha+\beta)$, normalizados respecto al valor máximo (Capítulo 2, Sección 3).

Con la idea de comparar el resultado de aplicar los modelos mencionados, se calcularon en todos los casos, el coeficiente de correlación, R^2 , y el coeficiente de desviación porcentual, %desv, definidos por:

$$R^2 = \frac{\sum_I (\rho_i^{obs})^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_I \rho_i^{obs} \right)^2 - \sum_I (\rho_i^{obs} - \rho_i^{cal})^2}{\sum_I (\rho_i^{obs})^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_I \rho_i^{obs} \right)^2}$$

$$\%desv = 100 \sqrt{\frac{1}{n} \sum_I \left(\frac{\rho_i^{obs} - \rho_i^{cal}}{\rho_i^{obs}} \right)^2}$$

2.2.1. AJUSTE CON POLINOMIO

En primer lugar las curvas de $\rho(T)$ se ajustaron con polinomios de tercer,

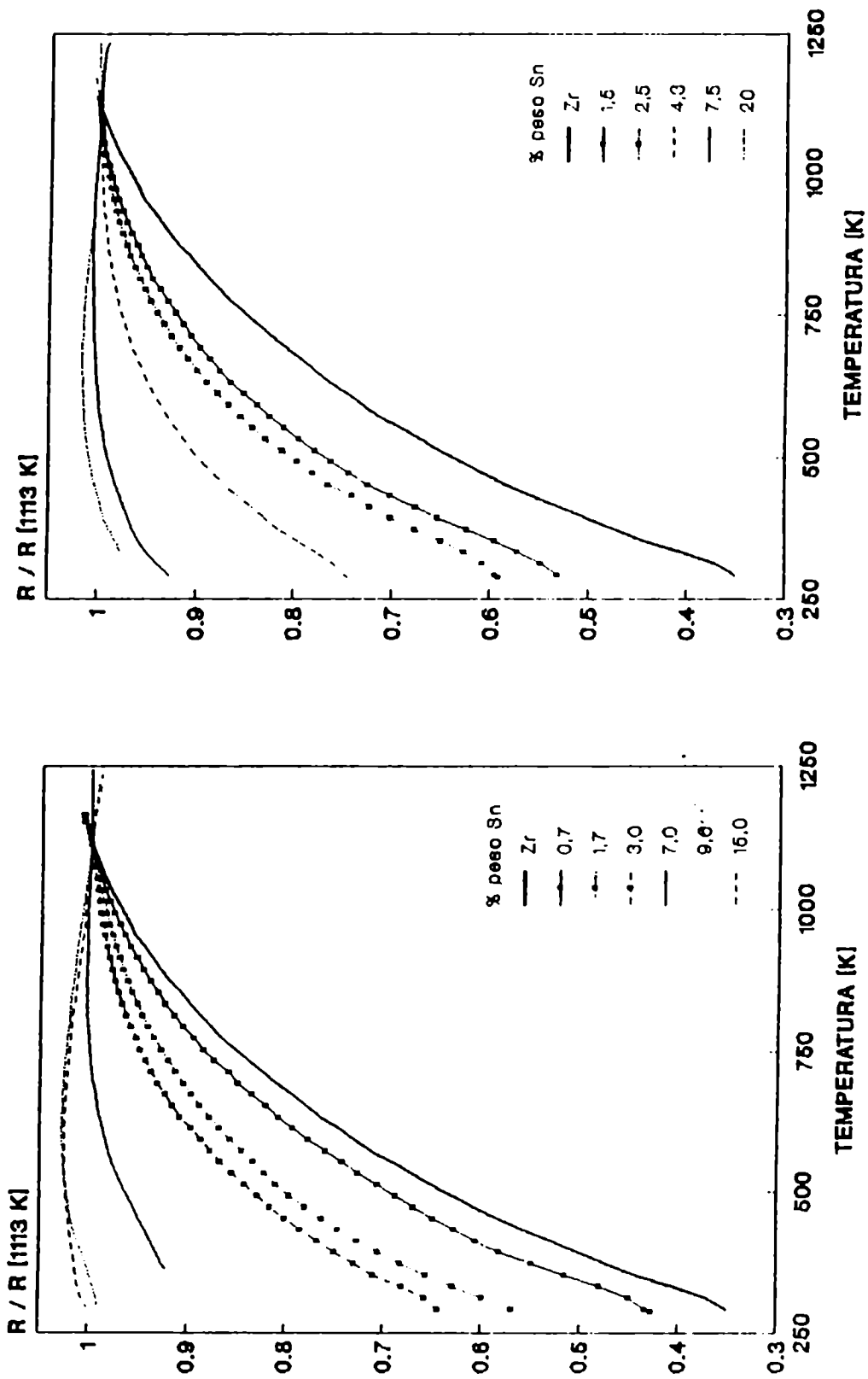


Figura 47 : Resistividad eléctrica en función de la temperatura para las aleaciones de Zr-Sn.

cuarto y quinto grado, sin imponer restricciones a los coeficientes de ajuste.

Los resultados obtenidos con polinomios de tercer grado:

$$\rho(T) = a_p + b_p T + c_p T^2 + d_p T^3$$

fueron satisfactorios en la mayoría de los casos.

En la Tabla 14 se listan los parámetros obtenidos para las diferentes aleaciones y los correspondientes coeficientes R^2 y %desv.

2.2.2. AJUSTE CON FUNCION EXPONENCIAL

De acuerdo a la propuesta de Ames y McQuillan, página 117, se ajustaron los valores de ρ con una expresión:

$$\rho(T) = a_B + b_B T - c_B e\left(-\frac{d_B}{T}\right)$$

sin imponer restricciones a los parámetros.

Se puede observar que, en general, el ajuste es similar al ajuste con el polinomio de tercer grado, Tabla 15.

Ames y McQuillan obtuvieron para el caso de Ti, Ti-2%at Sn y Ti-3%at Sn valores de "c" de \approx 17.3; 7.5 y 6 (normalizados respecto al valor máximo de la resistividad) y valores de "d" de \approx 4950, 3900 y 3700 K, respectivamente. Wasilewski aplicó el modelo de Ames a medidas de $\rho(T)$ de aleaciones: Ti-O, Zr-O y Ti-N, resultando para las aleaciones más concentradas, coeficientes "c" entre 0.6 y 2 (normalizados) y "d" entre 1000 y 2000 K.

Considerando únicamente las aleaciones de Zr-Sn con bajo contenido de Fe, O y N, en la Figura 46 se observa la relación entre los parámetros "c" y su comportamiento al aumentar la concentración de Sn.

TABLA 14: Parámetros de ajuste para polinomio de tercer grado.

MATERIAL	a_P	$b_P[K^{-1}]$	$c_P[K^{-2}]$	$d_P[K^{-3}]$	R^2_P	%desv _P
	$\cdot 10^{-1}$	$\cdot 10^{-3}$	$\cdot 10^{-6}$	$\cdot 10^{-10}$		
Zr	-2,843	2,669	-1,923	5,026	0,9998	0,54
0,5	-1,640	2,545	-1,925	5,174	0,9995	0,70
1,2	-0,661	2,579	-2,145	6,195	0,9995	0,47
1,3	0,203	2,497	-2,280	7,387	0,9992	0,46
1,9	0,747	2,234	-1,815	4,989	0,9994	0,51
2,4	1,472	2,192	-1,981	6,234	0,9997	0,27
3,3	3,332	1,855	-1,765	5,685	0,9997	0,16
5,4	6,760	0,964	-0,942	3,003	0,9987	0,09
6,3	7,664	0,767	-0,810	2,719	0,9847	0,25
7,6	8,415	0,586	-0,676	2,291	0,9899	0,12
10,8	9,013	0,392	-0,481	1,680	0,9869	0,12
14,9	8,000	0,751	-0,898	3,345	0,9936	0,07

TABLA 15: Parámetros de ajuste obtenidos según el modelo de Ames-McQuillan.

MATERIAL	a_E	$b_E[K^{-1}]$	c_E	$d_E[K]$	R^2_E	% desv _E
	$\cdot 10^{-1}$	$\cdot 10^{-4}$				
Zr	-1,067	15,580	5,846	2479,2284	0,9996	0,64
0,5	0,051	14,625	5,566	2420,1517	0,9993	0,78
1,2	1,172	13,952	5,491	2345,0391	0,9995	0,43
1,3	1,776	13,683	4,678	2103,7942	0,9990	0,50
1,9	2,361	12,074	5,114	2424,7015	0,9995	0,41
2,4	3,030	11,495	4,302	2213,1410	0,9996	0,29
3,3	4,649	9,491	3,654	2156,7036	0,9997	0,15
5,4	7,520	4,648	1,963	2198,0484	0,9988	0,08
6,3	8,078	4,142	1,591	1946,4963	0,9889	0,21
7,6	8,798	2,796	1,286	1971,0016	0,9928	0,10
10,8	9,273	1,811	0,851	1905,1357	0,9932	0,09
14,9	8,234	4,385	1,532	1721,2433	0,9910	0,08

2.2.3. MODELO DE RESISTENCIAS EN PARALELO

De acuerdo al modelo propuesto por Wiesmann y col., página 120, de resistencias en paralelo:

$$\frac{1}{\rho(T)} = \frac{1}{\rho_{ideal}(T)} + \frac{1}{\rho_{máx}}$$

$$\rho_{ideal}(T) = \rho_{ideal}(0K) + \rho_{e-f, ideal}(T)$$

$$\frac{1}{\rho(0K)} = \frac{1}{\rho_{ideal}(0K)} + \frac{1}{\rho_{máx}}$$

se ajustaron las curvas experimentales con una expresión:

$$\frac{1}{\rho(T)} = \frac{1}{a + b_N T} + \frac{1}{c_N}$$

$$a = \frac{c_N \rho(0K)}{c_N - \rho(0K)}$$

En nuestro caso, las curvas $\rho(T)$ fueron medidas para $T \geq T$ ambiente, por lo tanto, se tomaron como valores de resistividad a 0 K:

- A. los valores resultantes de la extrapolación lineal de la primera parte de las curvas $\rho(T)$ (T entre T ambiente y 400 a 500 K)
- B. el coeficiente a del ajuste con polinomio de tercer grado.

En Tabla 16 y Tabla 17 se resumen los parámetros calculados.

Este modelo no es apropiado para las aleaciones más concentradas, donde la $\rho(T)$, a alta temperatura, alcanza un máximo en lugar de un valor constante.

Wiesmann aplicó el modelo a las resistividades de los compuestos del tipo A-15, Nb_3Ge y Nb_3Sn . Una cinta de Nb_3Ge irradiada con partículas

TABLA 16: Parámetros de ajuste para el modelo de resistencias en paralelo, tomando $\rho(0\text{ K})$ según la extrapolación A

MATERIAL	$\rho(0\text{ K})$	aw	$\frac{bw[K^{-1}]}{\cdot 10^{-3}}$	cw	R ² _w	% desvw
Zr	-0.0803	-0.0771	1.9948	1.957	0.9857	4.52
0,5	0.0021	0.0021	2.236	1.752	0.9832	3.86
1,2	0.1658	0.1853	2.521	1.579	0.9682	3.55
1,3	0.1714	0.1957	3.207	1.382	0.9760	2.63
1,9	0.2826	0.3476	2.607	1.512	0.9620	3.30
2,4	0.3363	0.4478	3.237	1.351	0.9624	2.55
3,3	0.5117	0.8762	4.401	1.230	0.9348	2.27
5,4	0.8103	3.3882	12.757	1.065	0.8131	1.05
6,3	0.7847	3.2756	28.224	1.0319	0.7565	1.01

TABLA 17: Parámetros de ajuste para el modelo de resistencias en paralelo, tomando $\rho(0\text{ K})$ según la extrapolación B

MATERIAL	$\rho(0\text{ K})$	aw	$\frac{bw[K^{-1}]}{\cdot 10^{-3}}$	cw	R ² _w	% desvw
Zr	-0.2843	-0.2437	2.4788	1.707	0.9938	2.75
0,5	-0.1640	-0.1487	2.713	1.589	0.9910	2.66
1,2	-0.0661	-0.0632	3.345	1.430	0.9826	2.48
1,3	0.0203	0.0206	3.796	1.323	0.9842	2.10
1,9	0.0747	0.0790	3.578	1.375	0.9786	2.35
2,4	0.1472	0.1664	4.252	1.273	0.9773	1.91
3,3	0.3332	0.4643	6.012	1.180	0.9568	1.80
5,4	0.6760	1.8881	17.826	1.053	0.8493	0.94
6,3	0.7664	2.9846	29.190	1.0312	0.7621	1.00

α , fue llevada sucesivamente a alta temperatura, permitiendo a la muestra volver al equilibrio. Las curvas $\rho(T)$ (Figura 49) fueron medidas en el enfriamiento desde estas temperaturas de recocido (1044, 962 y 836 K) con los siguientes parámetros de ajuste:

CURVA	T_r [K] de recocido	$\rho(0K)^*$ [$\mu\Omega\text{cm}$]	ρ_1 , coef. de T [$\mu\Omega\text{cm}$]	$\rho_{\text{máx}}$ [$\mu\Omega\text{cm}$]
E	1044	57.0	0.532	133.1
D	962	69.2	0.505	136.1
C	836	75.5	0.452	136.8

* valores extrapolados de los datos de baja temperatura

Normalizando, para las curvas D y C, los valores de $\rho_{\text{máx}}$ y coeficiente de temperatura, ρ_1 , con respecto a las resistividades máximas alcanzadas, que en estas curvas corresponden a los valores de resistividad a las temperaturas de recocido, $\rho(T_r)$, (para la curva E no se dispone del valor de resistividad máxima), se obtiene:

CURVA	$\rho(T_r)$ [$\mu\Omega\text{cm}$]	$\frac{\rho_{fd}(0K)}{\rho(T_r)}$	$\frac{\rho_1}{\rho(T_r)}$	$\frac{\rho_{\text{máx}}}{\rho(T_r)}$
D	111.6	1.261	0.004525	1.220
C	109.2	1.543	0.004139	1.253

resultados comparables a los obtenidos para la aleación Zr-3,5%at Sn.

2.2.4. MODELO DE GANTMAKHER

Siguiendo la propuesta de Gantmakher y Kulesko, página 120, se ajustaron los valores experimentales con una expresión del tipo:

$$\frac{1}{\rho(T)} = \frac{1}{a_0 + b_0 T} + \frac{1}{c_0 - d_0 T}$$

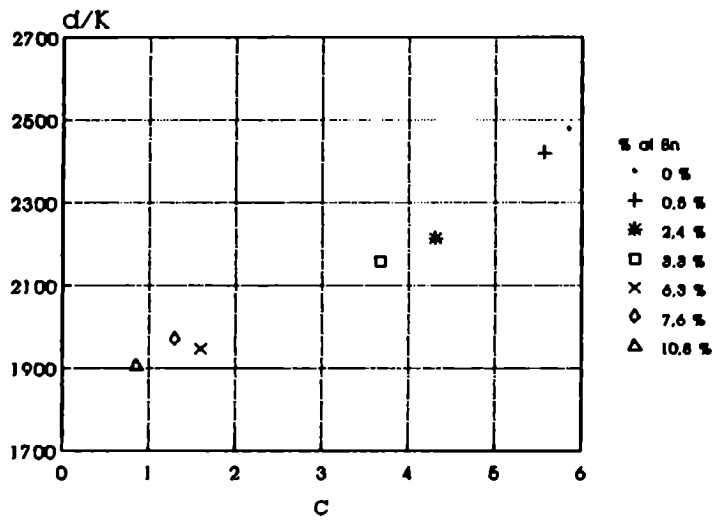


Figura 48: Relación entre las constantes c y d de la desviación exponencial de la ρ , para las aleaciones de Zr-Sn con bajo contenido de Fe, O y N.

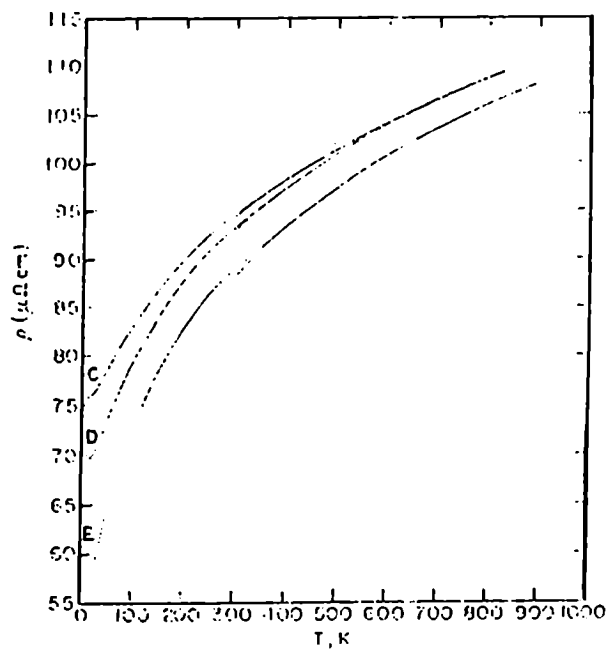


Figura 49: $\rho(T)$ para una muestra de Nb_3Ge irradiada con partículas α , para tres temperaturas de recocido.

Los valores de resistividad a 0 K se tomaron de la misma manera que en el caso anterior (Extrapolaciones A y B). Los parámetros y los coeficientes de correlación obtenidos para las distintas aleaciones se presentan en la Tabla 18 y Tabla 19.

Gantmakher y Kulesko estudiaron la dependencia con la T de la resistividad de aleaciones de Cu-Zr con diferente contenido de Cu hasta 1050 K. Para aleaciones ricas en Cu (65%at Cu), la función $\rho(T)$ alcanza un máximo. Si se normalizan los valores publicados por Gantmakher para la aleación Zr-65%at Sn, respecto a la resistividad máxima de $\approx 180 \mu\Omega\text{cm}$, se obtienen parámetros: $c_G \approx 0,0008 \text{ 1/K}$ y $d_G \approx 2$, del orden de los parámetros calculados para nuestras curvas para Zr-Sn.

2.2.5. MODELO DE SCHILLER

Finalmente se ajustaron los resultados experimentales siguiendo el modelo de Schiller, página 124, que a partir del desarrollo de σ en serie de potencias de a/l propuesto por Allen, página 123, relaciona la resistividad con la ρ_{TSB} (ρ de la teoría semiclásica de Boltzmann) y con la ρ_{sat} (ρ de saturación):

$$\frac{1}{\rho(T)} = \frac{1}{\rho_{TSB}} + \frac{1}{\rho_{sat}} \left[1 - \Gamma \frac{\rho_{TSB}}{\rho_{sat}} e^{\left(-\chi \frac{\rho_{TSB}}{\rho_{sat}}\right)} \right]$$

donde la ρ_{TSB} se calculó como: $\rho_{TSB} = a+bT$, utilizando los coeficientes a y b del ajuste con el polinomio de tercer grado y ρ_{sat} , Γ y χ se usaron como parámetros de ajuste.

Los parámetros y los coeficientes de correlación obtenidos para las distintas aleaciones se detallan en la Tabla 20.

TABLA 18: Parámetros de ajuste para el modelo de Gantmakher, tomando $\rho(0\text{ K})$ según la extrapolación A.

MATE- RIAL	$\rho(0\text{K})$	a	$\frac{b[\text{K}^{-1}]}{\cdot 10^{-3}}$	c	$\frac{d[\text{K}^{-1}]}{\cdot 10^{-3}}$	R ²	% desv
Zr	-0.0803	-0.0790	1.665	4.725	-2.228	0.9980	1.93
0,5	0.0021	0.0021	1.745	4.005	-1.782	0.9978	1.56
1,2	0.1658	0.1724	1.618	4.300	-2.066	0.9951	1.47
1,3	0.1714	0.1838	2.111	2.538	-0.817	0.9958	1.17
1,9	0.2826	0.3001	1.423	4.857	-2.480	0.9944	1.33
2,4	0.3363	0.3766	1.664	3.140	-1.1218	0.9936	1.08
3,3	0.5117	0.6131	1.501	3.095	-1.202	0.9889	0.95
5,4	0.8103	1.1538	0.964	2.722	-0.816	0.9638	0.46
6,3	0.7847	1.7509	4.236	1.422	-0.2237	0.9696	0.35
7,6	0.9082	1.8279	1.590	1.805	-0.424	0.9069	0.36
10,8	0.9431	2.9113	2.981	1.395	-0.214	0.9474	0.24
14,9	0.8730	2.8629	6.422	1.256	-0.146	0.7862	0.38

TABLA 19: Parámetros de ajuste para el modelo de Gantmakher, tomando $\rho(0\text{ K})$ según la extrapolación B.

MATE- RIAL	$\rho(0\text{K})$	a	$\frac{b[\text{K}^{-1}]}{\cdot 10^{-3}}$	c	$\frac{d[\text{K}^{-1}]}{\cdot 10^{-4}}$	R ²	% desv
Zr	-0.2843	-0.2564	2.268	2.615	-7.59	0.9998	0.64
0,5	-0.1640	-0.1540	2.347	2.516	-7.57	0.9995	0.77
1,2	-0.0661	-0.0643	2.598	2.356	-7.32	0.9992	0.57
1,3	0.0203	0.0205	2.866	1.945	-4.59	0.9983	0.74
1,9	0.0747	0.0771	2.496	2.396	-7.76	0.9991	0.55
2,4	0.1472	0.1591	2.837	1.971	-5.00	0.9986	0.49
3,3	0.3332	0.4065	3.115	1.847	-4.59	0.9978	0.40
5,4	0.6760	1.2530	4.128	1.468	-2.37	0.9897	0.24
6,3	0.7664	1.7395	5.068	1.370	-2.005	0.9739	0.33
7,6	0.8415	2.2735	5.841	1.336	-2.177	0.9591	0.24
10,8	0.9013	3.3503	7.849	1.233	-1.55	0.9693	0.18
14,9	0.8000	2.4710	11.710	1.183	-1.17	0.8319	0.33

TABLA 20: Parámetros de ajuste obtenidos según el modelo propuesto por Schiller.

MATERIAL	ρ_{SAT}	Γ	χ	$\rho_{TSB}(0K)$	R^2	%desv
Zr	1,0015	0,616	0,5651	-0,2843	0,9992	1,23
0,5	1,2717	0,887	1,0588	-0,1640	0,9995	0,77
1,2	1,3333	1,426	1,4367	-0,0661	0,9995	0,51
1,3	1,3921	2,032	1,8545	0,0203	0,9995	0,34
1,9	1,3960	2,449	1,8320	0,0747	0,9985	0,78
2,4	1,4031	2,956	2,0169	0,1472	0,9989	0,46
3,3	1,3901	4,120	2,1149	0,3332	0,9982	0,39
5,4	1,3394	6,257	2,2671	0,6760	0,9976	0,12
6,3	1,2660	6,490	2,1866	0,7664	0,9815	0,28
7,6	0,9708	4,591	1,5492	0,8415	0,9732	0,19
10,8	0,8792	4,436	1,4390	0,9013	0,9559	0,22
14,9	1,3490	8,449	2,5668	0,8000	0,8902	0,27

3. CONCLUSIONES

En el caso del circonio, tomando Θ_D como función de T en la fórmula de Bloch-Grüneisen, no es posible explicar el efecto de saturación.

El polinomio de tercer grado y la función con el término exponencial del modelo de Ames, si bien permiten un buen ajuste de los resultados experimentales, no tienen sentido físico.

El modelo de resistencias en paralelo propuesto por Wiesmann no alcanza para explicar las curvas que presentan un máximo en la resistividad y un coeficiente $\alpha < 0$.

La modificación del modelo de resistencias en paralelo sugerida por Gantmakher, asociando a una de las resistencias el efecto de los electrones tipo s , correspondiente al rango de bajas temperaturas y a la otra resistencia el efecto de los electrones tipo d , correspondiente al rango de altas temperaturas, puede dar cuenta del comportamiento de todas las curvas, con un ajuste relativamente bueno.

Finalmente, el modelo propuesto por Schiller, basado en un desarrollo de la conductividad eléctrica, en términos de la relación a/l , con una suposición bastante fuerte, que los términos del desarrollo corresponden a los coeficientes del desarrollo en serie de una función exponencial en a/l , parecería ser el más general de los modelos y permite un buen ajuste de las curvas.

Sin embargo, en todos los casos, sería necesario disponer de valores experimentales a bajas temperaturas, dado que las extrapolaciones son una gran fuente de error.

Capítulo 5

Conclusiones

La transformación peritectoide $\beta + \text{Zr}_4\text{Sn} \rightarrow \alpha$ se produce a 1228 K (± 5 K).

A esta temperatura, la solubilidad del Sn en la fase de alta temperatura del Zr (ccc) es 5,7% at ($\pm 0,1$) y en la fase de baja temperatura (hc) es aproximadamente 7,5% at.

El contenido de (O + N) de las aleaciones eleva la temperatura de transformación.

La transformación peritectoide $\beta + \text{Zr}_5\text{Sn}_3 \rightarrow \text{Zr}_4\text{Sn}$ se produce a 1613 K (± 12 K).

A esta temperatura, la solubilidad máxima de Sn es 12,2% at ($\pm 0,2$)

La reacción eutéctica $L \rightarrow \beta + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$ se produce a una temperatura superior a 1883 K.

La composición eutéctica es de 19,4% at de Sn ($\pm 0,3$)

La solubilidad máxima del Sn en la fase β -Zr (ccc), extrapolada del borde $\beta/\text{Zr}_5\text{Sn}_3$ es 16,2% at.

El compuesto intermetálico Zr_4Sn presenta un rango de composición de 1,2% centrado en el 20,6% at Sn.

La composición del compuesto intermetálico Zr_5Sn_3 , medida en aleaciones hasta el 23,8% at Sn con distinto tratamiento térmico, es 37,5%at Sn.

La reacción peritectoide $B + Zr_5Sn_3 \rightarrow Zr_4Sn$ se inhibe para velocidades de enfriamiento mayores que 100 K/min.

En la Figura 50 se presenta el diagrama propuesto para el sistema Zr-Sn en la región rica en Zr.

Los bordes de fase en la región sólida, obtenidos experimentalmente, se evaluaron mediante el cálculo termodinámico de las pendientes en los puntos invariantes del diagrama. A partir de este cálculo se trazaron los bordes de fase en la región sólido-líquido.

La variación de la resistividad eléctrica con la temperatura presenta el efecto un saturación creciente con el contenido de Sn.

Como próximos trabajos se sugiere:

estudiar la región del líquido utilizando análisis térmico diferencial.

estudiar el efecto de los intersticiales, particularmente el O y el N, en los compuestos tipo Mn_5Si_3 como el Zr_5Sn_3 .

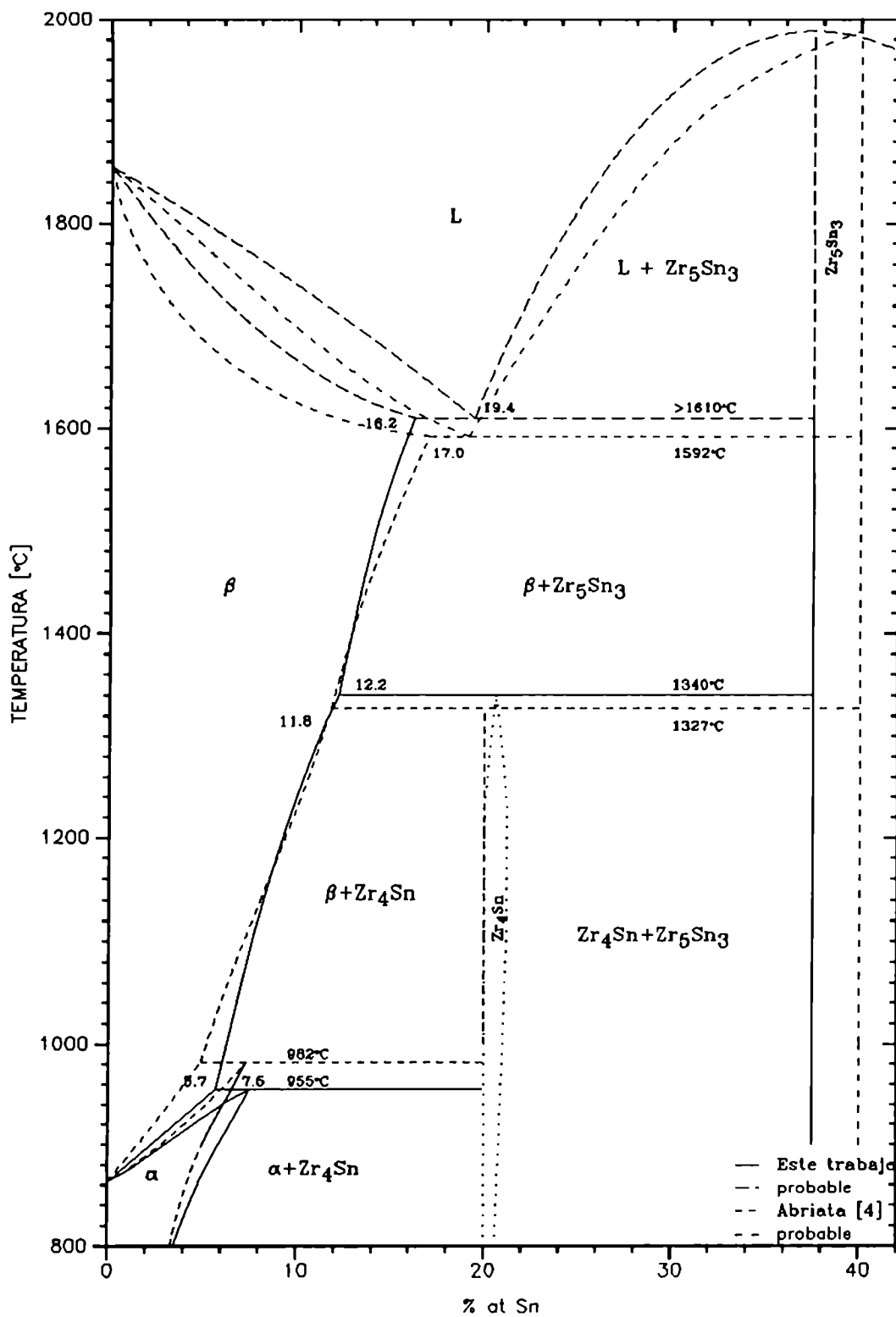


Figura 50. Diagrama de fases del sistema Zr-Sn en la zona rica en Zr propuesto en el presente trabajo.

Apéndice

1. CALCULO DE LA RELACION ENTRE PENDIENTES EN PUNTOS INVARIANTES DEL DIAGRAMA DE FASES

Sea un sistema binario de los componentes A y B y un invariante (eutéctico, peritético, etc.) donde intervienen las fases: α , β y γ , Figura 51.

Las pendientes de los bordes: $\gamma/(\gamma+\alpha)$, $\gamma/(\gamma+\beta)$ a la temperatura invariante, están dadas por:

$$\sigma_{\gamma\alpha} = \left(\frac{dT}{dX_B} \right)_{\gamma\alpha} \quad \sigma_{\gamma\beta} = \left(\frac{dT}{dX_B} \right)_{\gamma\beta}$$

donde X_B es la fracción molar del componente B.

Aplicando las ecuaciones de Gibbs-Duhem y Gibbs-Helmholtz, Pelton [32], calcula, sin ninguna suposición, la siguiente relación entre las pendientes:

$$\frac{\sigma_{\gamma\beta}}{\sigma_{\gamma\alpha}} = \frac{[X_A^\alpha (S_A^\gamma - S_A^\alpha) + X_B^\alpha (S_B^\gamma - S_B^\alpha)] (X_B^\beta - X_B^\gamma)}{[X_A^\beta (S_A^\gamma - S_A^\beta) + X_B^\beta (S_B^\gamma - S_B^\beta)] (X_B^\alpha - X_B^\gamma)}$$

X_A^α , X_B^β , etc., corresponden a las fracciones molares de equilibrio de los componentes en las respectivas fases, en el invariante y S_A^α , S_B^β , etc., son las entropías molares parciales a esas composiciones.

Para el sistema Zr-Sn se realizaron las siguientes suposiciones:
 (C₁ y C₂ corresponden a los compuestos Zr₄Sn y Zr₆Sn₃, α y β, a las fases de baja y alta temperatura del Zr, respectivamente)

- de acuerdo a la regla de Richard [51], el término de entropía de fusión del Sn puro sólido con estructura β (cúbica centrada en el cuerpo del Zr), es aproximadamente igual a la entropía molar estándar de fusión del Sn puro:
- la entropía molar estándar de la transformación alotrópica del Sn puro es nula
- la entropía de mezcla en las tres fases: L, α y β, es ideal
- la entropía de formación de los compuestos intermetálicos desde los componentes sólidos son nulas.

Sean Xⁱ y Yⁱ las fracciones molares de Sn y Zr, respectivamente, en fase i.

Por lo tanto:

$$S_{Zr}^L - S_{Zr}^{\beta} \approx -R \ln(Y^L/Y^{\beta}) + \Delta S_f^0(Zr)$$

$$S_{Sn}^L - S_{Sn}^{\beta} \approx -R \ln(X^L/X^{\beta}) + \Delta S_f^0(Sn)$$

$$S_{Zr}^L - S_{Zr}^{C_{12}} \approx -R \ln(Y^L) + \Delta S_f^0(Zr) + \Delta S_{\alpha-\beta}^0(Zr)$$

$$S_{Sn}^L - S_{Sn}^{C_{12}} \approx -R \ln(X^L) + \Delta S_f^0(Sn)$$

$$S_{Zr}^{\beta} - S_{Zr}^{C_{12}} \approx -R \ln(Y^{\beta}) + \Delta S_{\alpha-\beta}^0(Zr)$$

$$S_{Sn}^{\beta} - S_{Sn}^{C_{12}} \approx -R \ln(X^{\beta})$$

$$S_{Zr}^{\beta} - S_{Zr}^{\alpha} \approx -R \ln(Y^{\beta}/Y^{\alpha}) + \Delta S_{\alpha-\beta}^0(Zr)$$

$$S_{Sn}^{\beta} - S_{Sn}^{\alpha} \approx -R \ln(X^{\beta})$$

$$S_{Zr}^{\alpha} - S_{Zr}^{C_1} \approx -R \ln(Y^{\alpha})$$

$$S_{Sn}^{\alpha} - S_{Sn}^{C_1} \approx 0$$

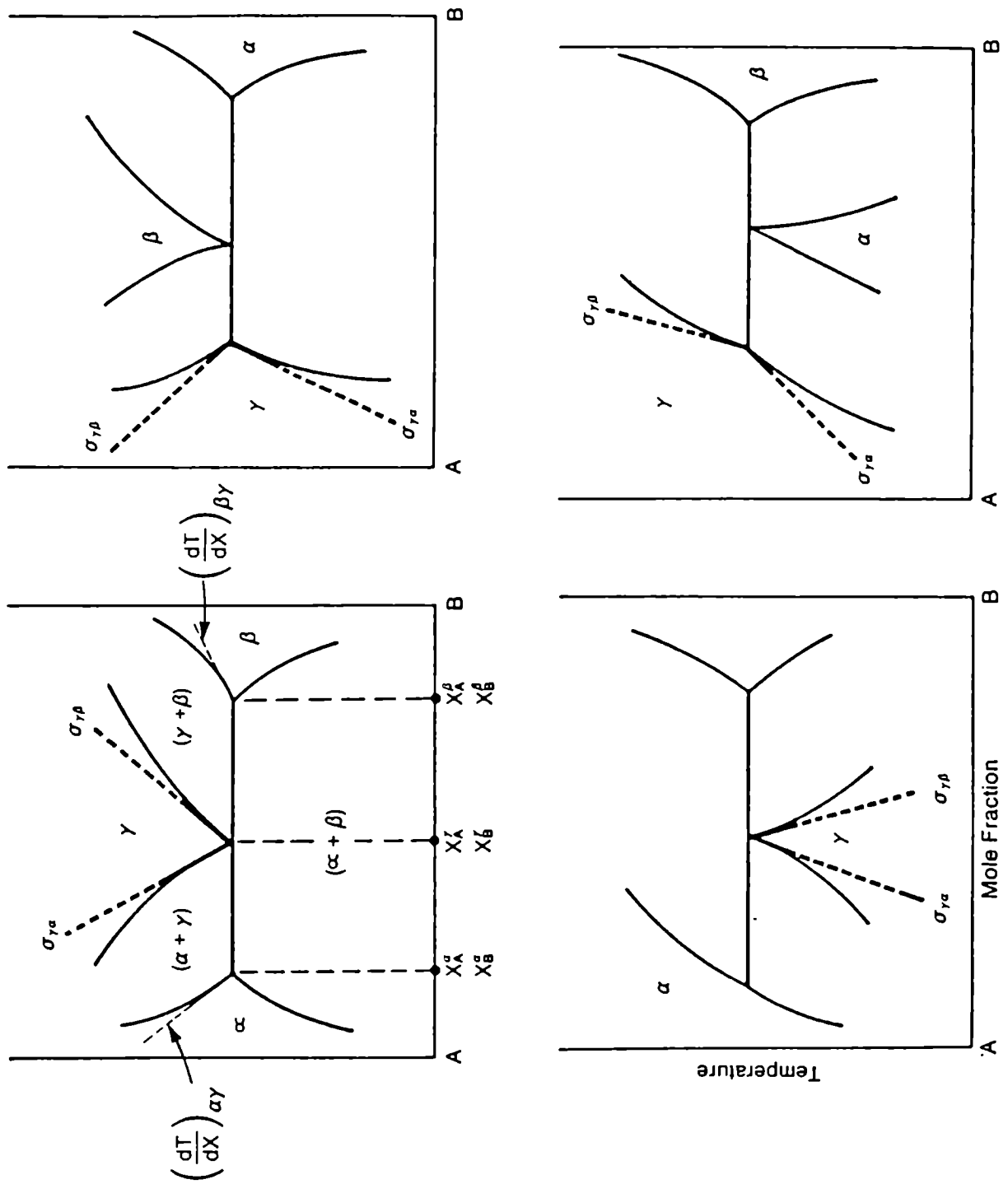


Figura 51. Pendientes en los bordes de fase $\gamma / (\gamma + \alpha)$ y $\gamma / (\gamma + \beta)$

1.1. EUTECTICO: $L \rightarrow \beta + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$

a. Pendientes de los campos $(L + \beta)$ y $(L + \text{Zr}_5\text{Sn}_3)$

$$\sigma_{L\beta} - \left(\frac{dT}{dX} \right)_{L\beta} \qquad \sigma_{LC_2} - \left(\frac{dT}{dX} \right)_{LC_2}$$

$$\frac{\sigma_{L\beta}}{\sigma_{LC_2}} = \frac{[Y^{C_2} (-R \ln(Y^L) + \Delta S_f(\text{Zr}) + \Delta S_{\alpha-\beta}) + X^{C_2} (-R \ln(X^L) + \Delta S_f(\text{Sn}))] (X^\beta - X^L)}{[Y^\beta (-R \ln(Y^L/Y^\beta) + \Delta S_f(\text{Zr})) + X^\beta (-R \ln(X^L/X^\beta) + \Delta S_f(\text{Sn}))] (X^{C_2} - X^L)}$$

b. Pendientes de los campos $(\beta + L)$ y $(\beta + \text{Zr}_5\text{Sn}_3)$

$$\sigma_{\beta L} - \left(\frac{dT}{dX} \right)_{\beta L} \qquad \sigma_{\beta C_2} - \left(\frac{dT}{dX} \right)_{\beta C_2}$$

$$\frac{\sigma_{\beta C_2}}{\sigma_{\beta L}} = \frac{[Y^L (-R \ln(Y^\beta/Y^L) - \Delta S_f(\text{Zr})) + X^L (-R \ln(X^\beta/X^L) - \Delta S_f(\text{Sn}))] (X^{C_2} - X^\beta)}{[Y^{C_2} (-R \ln(Y^\beta) + \Delta S_{\alpha-\beta}(\text{Zr})) + X^{C_2} (-R \ln(X^\beta))] (X^L - X^\beta)}$$

1.2. TRANSFORMACION PERITECTOIDE: $\beta + \text{Zr}_5\text{Sn}_3 \rightarrow \text{Zr}_4\text{Sn}$

$$\sigma_{\beta C_1} - \left(\frac{dT}{dX} \right)_{\beta C_1} \qquad \sigma_{\beta C_2} - \left(\frac{dT}{dX} \right)_{\beta C_2}$$

$$\frac{\sigma_{\beta C_2}}{\sigma_{\beta C_1}} = \frac{[Y^{C_1} (-R \ln(Y^\beta) + \Delta S_{\alpha-\beta}(\text{Zr})) + X^{C_1} (-R \ln(X^\beta))] (X^{C_2} - X^\beta)}{[Y^{C_2} (-R \ln(Y^\beta) + \Delta S_{\alpha-\beta}(\text{Zr})) + X^{C_2} (-R \ln(X^\beta))] (X^{C_1} - X^\beta)}$$

1.3. TRANSFORMACION PERITECTOIDE: $\beta + \text{Zr}_4\text{Sn} \rightarrow \alpha$

a. Pendientes de los campos $(\beta + \alpha)$ y $(\beta + \text{Zr}_4\text{Sn})$

$$\sigma_{\beta\text{C}_1} = \left(\frac{dT}{dX} \right)_{\beta\text{C}_1} \qquad \sigma_{\beta\alpha} = \left(\frac{dT}{dX} \right)_{\beta\alpha}$$

$$\frac{\sigma_{\beta\text{C}_1}}{\sigma_{\beta\alpha}} = \frac{[Y^\alpha (-R \ln(Y^\beta/Y^\alpha) + \Delta S_{\alpha-\beta}(Zr)) + X^\alpha (-R \ln(X^\beta))] (X^{\text{C}_1} - X^\beta)}{[Y^{\text{C}_1} (-R \ln(Y^\beta) + \Delta S_{\alpha-\beta}(Zr)) + X^{\text{C}_1} (-R \ln(X^\beta))] (X^\alpha - X^\beta)}$$

b. Pendientes de los campos $(\alpha + \beta)$ y $(\alpha + \text{Zr}_4\text{Sn})$

$$\sigma_{\alpha\beta} = \left(\frac{dT}{dX} \right)_{\alpha\beta} \qquad \sigma_{\alpha\text{C}_1} = \left(\frac{dT}{dX} \right)_{\alpha\text{C}_1}$$

$$\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{\sigma_{\alpha\text{C}_1}} = \frac{Y^{\text{C}_1} R \ln(Y^\alpha) (X^\beta - X^\alpha)}{[Y^\beta (R \ln(Y^\alpha/Y^\beta) + \Delta S_{\alpha-\beta}(Zr)) + X^\beta R \ln(X^\beta)] (X^{\text{C}_1} - X^\alpha)}$$

Referencias bibliográficas

- [1] Pelton, A.D., Physical Metallurgy, 3rd Ed., Phase Diagrams Capítulo 7, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, 1983.
- [2] Alcock, C.B., Jacob, K.T. y Zador, S., "Thermochemical Properties" in Zirconium: Physico-Chemical Properties of Its Compounds and Alloys, O. Kubaschewski, Ed., Atomic Energy Review, Special Issue No.6, 8, 1976.
- [3] Bull. Alloy Phase Diagrams, "Melting Points of the Elements (IPT568)", 2 (1), 145, 1981.
- [4] Abriata, J.P., Bolcich, J.C. y Arias, D.E., "The Sn-Zr (Tin-Zirconium) System", Bull. Alloy Phase Diagrams, 4 (2), 147-154, 1983.
- [5] McPherson, D.J. y Hansen, M., "The System Zirconium-Tin", Trans. ASM, 45, 915-931, 1953.
- [6] Speich, G.R. y Kulin, S.A., "The Solid Solubility of Tin in Alpha Zirconium" in Zirconium and Zirconium Alloys, Am.Soc.Metals, 197, 1953.
- [7] Carpenter, G.J.C., Ibrahim, E.F. y Watters, J.F., "The Aging Response of Zirconium-Tin Alloys", J. Nucl. Mater., 102, 280-291, 1981.
- [8] Arias, D. y Roberti, L., "The Solubility of Tin in α and β Zirconium Below 1000°C", J. Nucl. Mater., 118, 143-149, 1983. Tesis de Licenciatura en Ciencias Físicas, F.C.E.y N., UBA, 1982.
- [9] Carlson, O.N., y Wilhelm, H.A., "The Zr-Sn Alloy System", USAEC Report No.TID-5061, 1951.
- [10] Carlson, O.N. y Borders, E., "Effect of Carbon Impurities on Zirconium-Tin Alloys Equilibrium", USAEC Report No. TID-5151, 253-263, 1953.
- [11] Schubert, K., Anantharaman, T.R., Ata, K.O., Meissner, H.G., Potzschke, M., Rossteutscher, W. y Stolz, E., "Einige Strukturelle Ergebnisse und Metallischen Phasen (6)", Die Naturwissenschaften, 47, 512, 1960.
- [12] Rossteutscher, W. y Schubert, K., "Strukturuntersuchungen in Einigen T4..5-B4..5-Systemen", Z. Metallkd., 56 (11), 813, 1965.
- [13] Gran, G. y Anderson, S., "The Crystal Structures of Zr_6Sn_3 and Zr_3Sn ", Acta Chem.Scand., 14 (4), 11, 1960.
- [14] Naik, V. y Banerjee, S., "Precipitation in Dilute Zr-Sn Alloys", Trans. Indian Inst. Met., 31 (5), 318, 1978.

- [15] Nowotny,H. y Schachner,H., "Rontgenographische Untersuchungen in den Zirconium-Blei", Monatsh. Chem., 84, 169, 1953.
- [16] Nowotny,H., Auer-Welsbach,H., Bruss,J. y Kohl,A., "Ein Beitrag zur Mn_5Si_3 -Struktur (DBs-Typ)", Monatsh. Chem., 90, 15, 1959.
- [17] Abriata,J.P., Garcés,J. y Versaci,R., "The O-Zr (Oxygen-Zirconium) System", Bull. Alloy Phase Diagrams, 7 (2), 116-124, 1986.
- [18] Kubaschewski-von Goldbeck,O., "Phase diagrams",in Zirconium: Physico-Chemical Properties of Its Compounds and Alloys, O. Kubaschewski, Ed., Atomic Energy Review, Special Issue No.6, 8, 1976.
- [19] Cullity B.D., "Elements of X Ray Diffraction", Addison-Wesley, 1959.
- [20] Arias,D. y Abriata,J.P., "The Fe-Zr (Iron-Zirconium) System", Bull. Alloy Phase Diagrams, 9 (5), 597-604, 1988.
- [21] Aubertin,F., Gonser,U., Caugell,S.J. y Wagner,H.C., Z. Metallk. 76, 237, 1985.
- [22] Stupel,M.M., Bamberger,M. y Weiss,B.Z., "Determination of Fe Solubility in α -Zr by Mössbauer Spectroscopy", Scripta Metall., 19, 739-740, 1985.
- [23] Borrely,R., Merle,P. y Adami,L., "Study of the Solubility of Iron in Zirconium by Thermoelectric Power Measurements", J. Nucl. Mat., 170, 147-156, 1990.
- [24] Gaskell,D.R., Physical Metallurgy, Cap.6 Metallurgical Thermodynamics, R.W.Cahn and P.Haansen editors. North-Holland Physics Publishing, 3 Edición, 1983.
- [25] JANAF Thermochemical Tables, Second Edition, D.R.Stull and H.Prophet, editores, Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. (U.S.), 37, 1971.
- [26] Kerr,H.W., Cisse,J. and Bolling,G.F., "On Equilibrium and Non-equilibrium Peritectic Transformations", Acta Metall. Vol.22, 677-686, 1974.
- [27] Kidson,G.V., "Some Aspects of the Growth of Diffusion Layers in Binary Systems", J. Nucl. Mat. 3, 1, 21-29, 1961.
- [28] Taguchi,O., Lijima,Y., Hiramio,K-i, "Reaction Diffusion in the Cu-Hf System", J.Jpn. Inst. Met., 51, 4, 292-301, Resumen, 1987.
- [29] Schulson,E.M. and Graham,D.B., "The Peritectoid Formation of Ordered Zr_3Al ", Act. Metall., V.24, 615-625, 1976.
- [30] Herzig,Ch. and Köhler,U., "Anomalous Self-Diffusion in BCC IV Metals and Alloys", Mater. Sci. Forum, 15-18, (Pt.1), 301-322, 1987.
- [31] Chelluri,B., Lazarus,D. and Wert,C.A., "Effect of Nonequilibrium Defects Due to a Phase Transformation on the Diffusion of β -Zirconium", Phys. Rev.B, 23 (10), 4849-4858, 1981.
- [32] Pelton,A.D., "On the Slopes of Phase Boundaries", Metall. Trans.A, 19 A, 1819-1825, 1988.

- [33] Kwon, Y.-U and Corbett, J.D., "The Zirconium-Tin System, with Particular Attention to the Zr_5Sn_3 - Zr_5Sn_4 Region and Zr_4Sn ", Chem. of Materials, 2, 27-33, 1990.
- [34] Kim, S.J., Kematick, R.J., Yi, S.S. and Franzen, H.F., "On the Stabilization of Zr_5Al_3 in the Mn_5Si_3 -Type Structure by Interstitial Oxygen", J. Less-Common Met., 137, 55-59, 1988.
- [35] P. Chevenard, J. Inst. Metals 36, 39, 1926.
- [36] T.M. Giam y F. Claisse, "Electrical Resistivity of C.P.H. Zr-O Alloys", J. Nucl. Mat., 34, 325-331, 1970.
- [37] J.H. Mooij, "Electrical Conduction in Concentrated Disordered Transition Metal Alloys", Phys. Status Solidi A 17, 521-530, 1973.
- [38] C.C. Tsuei, "Nonuniversality of the Mooij Correlation—the Temperature Coefficient of Electrical Resistivity of Disordered Metals", Phys. Rev. Letters, Vol. 57, No. 15, 1943-1946, 1986.
- [39] S.L. Ames y A.D. McQuillan, "The Effect of Addition Elements on the Electrical Resistivity of α -Titanium", Acta Metall., Vol. 4, 1956.
- [40] R.J. Wasilewski, "Electrical Resistivity of Titanium-Oxygen Alloys", Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 224, 8-12, 1962.
- [41] Z. Fisk y G.W. Webb, "Saturation of the High-Temperature Normal-State Electrical Resistivity of Superconductors", Phys. Rev. Lett., Vol. 36, No. 18, 1084-1086, 1976.
- [42] H. Wiesmann, M. Gurvitch, H. Lutz, A. Ghosh, B. Schwartz, M. Strongin, P.B. Allen y J.W. Halley, "Simple Model for Characterizing the Electrical Resistivity in A-15 Superconductors", Phys. Rev. Lett., Vol. 38, 782-785, 1977.
- [43] M. Gurvitch, "Ioffe-Regel Criterion and Resistivity of Metals", Phys. Rev. B, Vol. 24, No. 12, 7404-7407, 1981.
- [44] V.F. Gantmakher y G.I. Kulesko, "Maximum in the Temperature Dependence of Resistivity of Some Crystal Alloys of Cu-Zr System", Solid State Comm., Vol. 53, No. 3, 267-268, 1985.
- [45] P.B. Allen y B. Chakraborty, "Infrared dc Conductivity in Metals with Strong Scattering: Nonclassical Behavior from a Generalized Boltzmann Equation Containing Band-mixing Effects", Phys. Rev. B, Vol. 23, No. 10, 4815-4827, 1981.
- [46] W. Schiller, "On the Extension of the Parallel-Resistor Model for High-Resistivity Conductors", phys. stat. sol.(b), 143, K47-K52, 1987.
- [47] R.W. Cahn and P.H. Haasen, Physical Metallurgy, North-Holland Physics Publishing, 1983.
- [48] C.J. Smithells, Metals Reference Book, Fifth Edition, Butterworths, 1976.

- [49] G.Grimvall, The Electron-Phonon Interaction in Metals, North-Holland, 1981.
- [50] Fernández Guillermet,A., High Temp.-High Press., 19, 119-160, 1987.
- [51] Lupis,C.H.P., Chemical Thermodynamics of Materials, Chap.1: Fundamental Principles and Equations for a Closed System, North-Holland, New York, 1983.