

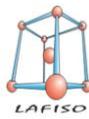
DIAGRAMAS DE FASES DEL SISTEMA METALÚRGICO CIRCONIO-ESTAÑO-HIERRO.

DETERMINACIÓN
EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA
TERNARIO EN UNA SECCIÓN
DEL CORTE ISOTÉRMICO DE
800 °C Y APORTES AL
DIAGRAMA BINARIO CIRCONIO-
HIERRO EN LA ESQUINA RICA EN
HIERRO A 1100 °C.

MARÍA JULIA JIMÉNEZ
DIRECTOR: DR. ING. NICOLÁS NIEVA

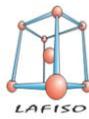
TESIS DE LICENCIATURA EN FÍSICA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y TECNOLOGÍA
UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUCUMÁN

MARZO 2015

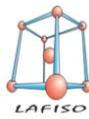


Índice

Título	Página
0. Resumen	1
1. Introducción y objetivos	3
1.1 - Introducción	3
1.2 Objetivos	9
1.2-1 Primera Parte	9
1.2-2 Segunda Parte	9
2. 1- Definiciones y conceptos relacionados a los diagramas de fases	12
2.1-2 Soluciones sólidas	12
2.1-3 Fase	13
2.1-4 Componente	13
2. 1-5 Fases intermedias o compuestos intermetálicos	13
2. 1-6 Reglas de Hume-Rothery	14
2. 1-7 Equilibrio	14
2. 1-8 El polimorfismo	15
2. 1-9 Fases metaestables	15
2. 1-10 Diagrama de equilibrio de fases o diagrama de fases	15
2. 1-11 Regla de las fases de Gibbs	18
2.2- Diagrama de fases de un componente	20
2.2-1 Origen termodinámico de los diagramas de fases	21
2.2-2 Fases de Laves	23
2.3- Diagramas binarios	26
2.3- 1 Sólidos miscibles	26
2.3- 2 Reacciones eutécticas	28
2.3- 3 Sistemas peritéticos	32
2.3- 4 Fases Intermedias	35
2.3- 4 Fase intermedia de fusión congruente	36

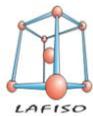


2.3- 5 Regla de la palanca en campos bifásicos	37
2.3- 6 Microestructura	38
2.4- Diagramas ternarios	38
2.4- 1 Cortes isotérmicos en diagramas ternarios	40
2.4- 2 Regla de la palanca ternaria	41
2.4- 3 Diagramas ternarios con fase intermedia ternaria	43
3- Antecedentes	45
3.1- Elementos constitutivos	45
3.1- 1 Hierro	45
3.1- 2 Estaño	46
3.1- 3 Circonio	46
3.2- Diagramas binarios	48
3.2- 1 Sistema Fe-Zr	48
3.2- 2 Sistema Zr-Sn	51
3.2- 3 Sistema Fe-Sn	55
3.3- Sistema ternario Zr-Sn-Fe	57
4. Procedimientos experimentales	58
4.1 Diseño de la composición de las aleaciones	58
4.1.1 Primera parte	58
4.1.2 Segunda parte	59
4.2 Fabricación de aleaciones. Elementos de partida	61
4.3 Tratamiento térmico de las aleaciones	64
4.3.1 Primera parte	64
4.3.2 Segunda parte	64
4.3.3 Preparación de las aleaciones para el tratamiento térmico	65
4.4 Análisis y caracterización de las muestras	65
Preparación de las muestras para las diferentes técnicas de caracterización	65
4.4.1 Observación metalográfica- Microscopía Óptica	66
4.4.2 Observación metalográfica con microscopía electrónica – Microanálisis	68



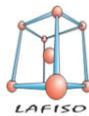
Índice

4.4.2.1 Microscopio electrónico de barrido (MEB) con EDS	68
4.4.2.2 Microsonda electrónica (ME)	69
4.4.2.3 Primera parte	71
4.4.2.4 Segunda parte	71
4.4.3 Técnica de difracción de RX	72
4.4.3.1 Primera parte	73
4.4.3.2 Segunda parte	73
5. Resultados y discusión	75
5.1 Primera Parte	75
5.1.1 Aleación binaria J1	75
5.1.2 Aleación binaria J2	78
5.1.3 Aleación ternaria J5	80
5.2 Segunda Parte	84
5.2.1 Aleación A0	84
5.2.2 Aleación A1	86
5.2.3 Aleación A2	89
5.2.4 Aleación A3	92
5.2.5 Aleación A4	95
5.2.6 Aleación A5	97
5.2.7 Aleación A6	100
5.2.8 Aleación A7	102
5.2.9 Resumen de resultados	105
6- Conclusiones	106
6.1 Primera parte	106
6.2 Segunda Parte	106
8- Referencias	109
8.1 Trabajos presentados en el marco de estos estudios	111
9- Agradecimientos	112



Dedicatoria

A MI FAMILIA, EN ESPECIAL A MI
ABUELA SUSANA, QUE ME MIRA DESDE
EL CIELO.



Resumen

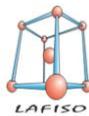
Las aleaciones metálicas basadas en el Zr son muy utilizadas en el campo de la industria nuclear. Principalmente se emplean en la fabricación de vainas para los elementos combustibles y para materiales estructurales en los reactores nucleares de agua liviana o pesada. Esto se debe a sus características específicas: son materiales resistentes a la corrosión, tienen buenas propiedades mecánicas, resistencia a daños por radiación y baja sección eficaz de captura de neutrones térmicos. La seguridad es vital para materiales con funciones nucleares. Un modo importante de abordar este aspecto es lograr un conocimiento completo, tanto de la metalurgia física de los materiales como de los procesos metalúrgicos involucrados en la elaboración final del producto tecnológico. En este sentido para una correcta, segura y eficiente utilización del producto un aporte muy importante es conocer los diagramas de fases que conforman los materiales de partida.

Como se mencionó anteriormente, las aleaciones de Zr son de extendida aplicación en la industria nuclear. Entre ellas se encuentran las de tipo Zircaloy, que contienen como base al Zr y cuyos aleantes principales son Sn y Fe. Si bien estos dos elementos están presentes en un porcentaje bajo (menos del 2% en peso) el conocimiento experimental completo de los diagramas binarios y ternarios de estos sistemas metalúrgicos es fundamental.

En la primera parte de este trabajo, con el objeto de aportar al esclarecimiento de la región rica en Fe del diagrama binario Zr-Fe, de sumar datos experimentales al diagrama ternario Zr-Sn-Fe en la zona rica en Fe y de analizar la influencia del agregado del Sn en la estabilidad de la fase Zr_6Fe_{23} , se han fabricado dos aleaciones binarias (J1 y J2) y una ternaria (J5) y se las ha sometido a un tratamiento térmico prolongado de alta temperatura (1100°C - 1464 horas). Anterior y posteriormente a los tratamientos térmicos se procedió a la identificación de las fases presentes en las aleaciones utilizando para ello diferentes técnicas complementarias de caracterización (principalmente técnicas de difracción de rayos-X y de microanálisis).

Como segunda parte de este trabajo se han reevaluado, en forma experimental, la región central y la región adyacente al binario Fe-Sn del triángulo de Gibbs del sistema a la temperatura de 800 °C, tomando como base de partida los trabajos de Nieva y Arias [1,2]. Para esto, se fabricaron ocho aleaciones ternarias (A0, A1, A2, A3, A4, A5, A6 y A7). A las muestras con mayor contenido de estaño (A0, A2, A3) se les realizó un tratamiento térmico de 3058 horas (2 meses). Al resto de las aleaciones (A1, A4, A5, A6 y A7) se les realizó un tratamiento térmico de 20578 horas (28 meses).

Las muestras se analizaron a través de un conjunto de técnicas experimentales, como se mencionó anteriormente. Luego, se propone el trazado de los dominios de fases estables y los equilibrios que se establecen entre ellas para el corte isotérmico de 800 °C del diagrama de fases.



Entre los resultados de la primera parte, se puede mencionar que no se ha observado la presencia de la fase Zr_6Fe_{23} en las aleaciones binarias y ternarias tratadas térmicamente. Además, se ha confirmado la existencia de una nueva fase ternaria τ en el sistema ternario Zr-Sn-Fe, de composición aproximada $Zr_{66}Sn_{14}Fe_{20}$. Es una fase de Laves C36 de estructura cristalina hexagonal tipo $MgNi_2$, estabilizada a $1100^\circ C$ por el agregado de Sn.

Entre los resultados de la segunda parte, se puede mencionar que de acuerdo a los datos experimentales obtenidos y a partir del diagrama de fases del sistema Fe-Sn-Zr propuesto por Nieva y Arias a $800^\circ C$ [2] se trazan los límites de equilibrio de fases en las regiones bajo estudio. Se informa de la existencia de al menos cinco nuevas fases ternarias en la región bajo estudio a esta temperatura: la fase X', la fase Y, la fase Fe_6Sn_6Zr , la fase $ZrFe_2$ (C36) y la fase X". Además de la fase N ya antes reportada [5]. La región adyacente al binario Fe-Sn se completa a partir del diagrama binario de Okamoto [6]. Finalmente, se delinean los límites de fases y se identifican campos de existencia de una, dos y tres fases.



1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 - Introducción

El conocimiento y uso de los materiales es parte de la historia del hombre y sus innovaciones. Un entrecruzamiento de la cultura, los materiales y la tecnología ha sido característico del paso del hombre a través del tiempo. Esto se ilustra por el hecho de que los estudios del desarrollo del hombre caracterizan estos períodos como: Paleolítico Edad de Piedra Antigua, Neolítico Edad de Piedra Nueva, Edad de Bronce, de Hierro y Edad Moderna. La Edad Moderna se denomina de diferentes formas: Era Nuclear, Era Espacial, Era de la Ciencia, etc., pero es tarea para el futuro proporcionar un nombre representativo y duradero. Los materiales son importantes, porque cualquier cosa que se utiliza debe ser de algún tipo de material.

En consecuencia, conocer este devenir, las propiedades y características de los materiales más relevantes, su manipulación pertinente y su influencia en la vida personal y social asume un carácter singular [4].

Los reactores nucleares son instalaciones donde se produce energía en forma de calor y radiación. En las centrales de potencia, el calor se utiliza para producir electricidad. En los reactores de investigación, se aprovecha la radiación para producir isótopos que luego son utilizados para la medicina nuclear, el agro y la industria [7].

El 31 de mayo de 1950, el gobierno de Juan Domingo Perón crea, mediante el Decreto N° 10.936, la Comisión Nacional de Energía Atómica. Desde entonces, el organismo se dedicó al estudio, desarrollo y aplicaciones en todos los aspectos vinculados a la utilización pacífica de la energía nuclear, convirtiéndose hoy en el organismo promotor del área en nuestro país.

La Argentina se destaca por impulsar el uso de la energía nuclear con fines pacíficos, apostando a la investigación y a la innovación en el ámbito nuclear.

En Argentina, luego de la exitosa puesta en funcionamiento de la Central Nuclear Juan Perón (Atucha 1) en 1974, se decidió la instalación de una nueva central nucleoelectrica de uranio natural y agua pesada en la provincia de Córdoba.

En ese marco, la Central Nuclear Embalse comenzó a construirse en mayo de 1974 y alcanzó el 100% de su potencia de 648 MWe en 1983. En enero de 1984 comenzó su operación comercial.

El campo nuclear comenzó a desarrollarse en el país con la formación profesional en las ciencias y tecnologías asociadas; luego, se crearon laboratorios y se iniciaron actividades específicas, como la radioquímica, la metalurgia nuclear y la minería del uranio.



Posteriormente, se consolidaron las actividades para la construcción y operación de reactores de investigación y sus combustibles, la producción de radioisótopos y el empleo de las radiaciones ionizantes para diagnóstico y tratamiento médico. Asimismo, se alcanzó la madurez con el acceso a la nucleoelectricidad (que llegó a producir, con solo dos centrales, el 8% de la energía eléctrica del país), lo que implicó la construcción y operación de centrales de potencia y el dominio del ciclo de combustible. En la actualidad, la CNEA avanza en la construcción del proyecto CAREM, primera central de diseño 100 % argentino.

En 2007, como parte del Plan Nuclear Argentino, comenzaron los trabajos para la extensión de vida de la Central Embalse.

El más importante de ellos es la fabricación de los tubos de presión¹ que -en los reactores nucleares tipo Candu- son los componentes más exigidos. La CNEA finalizó el 17 de diciembre de 2014 la laminación de los más de 400 tubos de presión

En julio de 2014 Argentina puso en funcionamiento su tercera Central Nuclear, Néstor Kirchner (Atucha 2), que aporta desde febrero de 2015 unos 700 MW de potencia bruta y 692 MW de potencia neta al Sistema Argentino de Interconexión (SADI). Esta energía es suficiente para abastecer de energía eléctrica a la provincia de Tucumán por tres años².

En julio de 2014, la República Argentina y la República Popular China firmaron un acuerdo de cooperación y otro de implementación para la construcción de la cuarta central nuclear de potencia en nuestro país, similar al de la Central Nuclear Embalse, ubicada en la Provincia de Córdoba.

El diseño, construcción y puesta en marcha de una cuarta central nuclear es para el país un objetivo estratégico. El plazo de construcción será de ocho años.

Se ha creado en Argentina la capacidad de implementar alta tecnología en el país, se formaron recursos humanos especializados, se acumuló conocimiento y experiencia específicos, y se está ante la posibilidad concreta de ser proveedores de estos mismos componentes para la cuarta central (Atucha III) y también para otras centrales tipo CANDU instaladas en otros países que entren en un proceso de extensión de vida similar al de Embalse [7].

¹ Los tubos de presión, en las centrales nucleares tipo CANDU, son los canales donde se inserta el combustible. Son componentes de unos 6 metros de longitud, un diámetro de 112.5 mm y un espesor que ronda los 4,3 mm. Fuente CNEA.

² La Central Nuclear Néstor Kirchner produce al año 5400 GWH (54 millones de kWhora/año), que corresponde al consumo eléctrico de la Provincia de Tucumán durante tres años. Fuente CNEA.

Las aleaciones metálicas basadas en el Zr son muy utilizadas en el campo de la industria nuclear. Principalmente se emplean en la fabricación de vainas para los elementos combustibles y para materiales estructurales en los reactores nucleares de agua liviana o pesada. Esto se debe a sus características específicas: son materiales resistentes a la corrosión, tienen buenas propiedades mecánicas, resistencia a daños por radiación y baja sección eficaz de captura de neutrones térmicos.

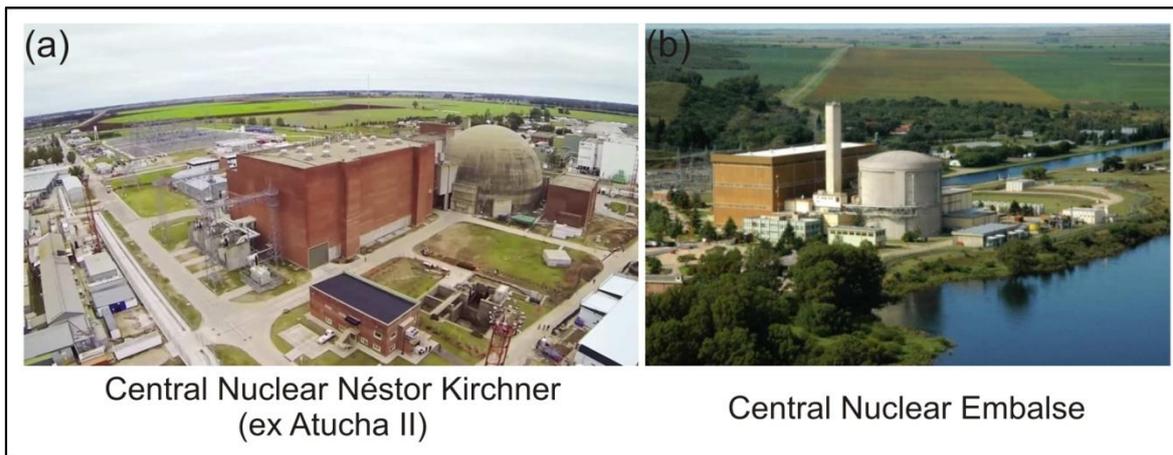


Figura 1-1: Dos de las tres Centrales Nucleares en Argentina [7].

La seguridad es vital para materiales con funciones nucleares. Un modo importante de abordar este aspecto es lograr un conocimiento completo, tanto de la metalurgia física de los materiales como de los procesos metalúrgicos involucrados en la elaboración final del producto tecnológico.

En este sentido para una correcta, segura y eficiente utilización del producto un aporte muy importante es conocer los diagramas de fases que conforman los materiales de partida.

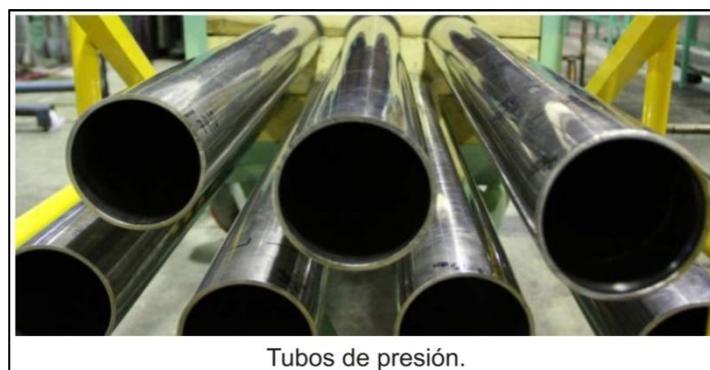


Figura 1-2: Tubos de presión Central Atómica Embalse [6].

Como se mencionó anteriormente, las aleaciones de Zr son de extendida aplicación en la industria nuclear. Entre ellas se encuentran las de tipo Zircaloy, que contienen como base al Zr y cuyos aleantes principales son Sn y Fe. Si bien estos dos elementos están presentes en un

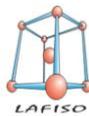


porcentaje bajo (menos del 2% en peso) el conocimiento experimental completo de los diagramas binarios y ternarios de estos sistemas metalúrgicos es fundamental. Las centrales argentinas en funcionamiento utilizan estas aleaciones en distintos sectores de sus instalaciones [A].

Como aleaciones de extendido uso, se pueden mencionar también las aleaciones de tipo circonio-niobio (Zr-Nb). Las centrales argentinas también utilizan este tipo de materiales sus dos primeras centrales nucleares de potencia en funcionamiento (Juan Perón - ex Atucha I y Embalse Río Tercero) y la tercera central (Néstor Kirchner - ex Atucha II) que entró en funcionamiento en junio de 2014 y alcanzó el pleno de generación de energía eléctrica en febrero de 2015 [7].

Una nueva generación de reactores nucleares trabajan a mayor temperatura, siendo más exigidos que los tradicionales. Ante esto, se desarrollaron nuevas aleaciones que, a mayores temperaturas y durabilidad, cumplan con las buenas propiedades mecánicas y de corrosión de las Zircaloy.

Entre las aleaciones comerciales que contienen Zr como base y Nb, Sn y Fe como aleantes principales, se pueden mencionar aquellas que figuran en la tabla 1-1 [8].

**Tabla 1-1.** Composición (% peso) de varias aleaciones de Circonio

Aleación	Estaño	Hierro	Cromo	Niquel	Niobio	Observaciones
Zircaloy-1	2,50	-	-	-	-	No apto para reactores en operación
Zircaloy-2	1,50	0,12	0,10	0,05	-	A pesar de que se emplean en reactores BWR ³ , en 2005 se informaron fallas en los tubos por corrosión localizada
Zircaloy-3A	0,25	0,25	-	-	-	La disminución de estaño mejora la resistencia a la corrosión, pero reduce la resistencia a la fluencia y el límite elástico
Zircaloy-3B	0,50	0,40	-	-	-	
Zircaloy-3C	0,50	0,20	-	0,20	-	
Zircaloy-4	1,50	0,20	0,10	-	-	Recomendados para PWR ⁴
Zirlo (EEUU)	1,02	0,10	-	-	1,01	Recomendados para PWR o combustibles con alto grado de quemado
M5 (Francia)	-	0,05	0,015	-	1,0	Mejor resistencia a la corrosión que las Zircaloy-4
E110 (Rusia)	-	-	-	-	0,95-1,05	Recomendados para PWR, RBMK y aplicaciones VVER
E125	-	-	-	-	2,2-2,60	
E635 (Rusia)	1,1-1,3	0,3-0,4	-	-	0,95-1,05	
Optimized Zirlo	0,66	0,11	-	-	1,04	Adecuado para mayores condiciones de corrosión y con mayor resistencia a la fluencia
XSA (AXIOM)	0,50	0,35	0,25	-	0,3	Mejores propiedades en PWR que las Zirlo y con combustibles con alto grado de quemado

La figura 1-3 ilustra la evolución histórica en el estudio y uso de diferentes aleaciones empleadas en los reactores nucleares [8].

³ Del inglés: boiling water reactor. Un reactor de agua en ebullición (BWR) es un tipo de reactor nuclear de agua ligera (LWR), diseñado por General Electric, en el que el agua común se utiliza como refrigerante y moderador.

⁴ Del inglés: Pressurized Water Reactor. Un reactor de agua a presión (PWR), es un tipo de reactor nuclear que usa agua como refrigerante y moderador de neutrones. Es uno de los tipos de reactores más utilizados a nivel mundial. Hay más de 230 reactores tipo PWR en uso para la generación de energía eléctrica. Fue diseñado originalmente por el Bettis Atomic Power Laboratory para ser utilizado como planta de energía en un submarino nuclear.

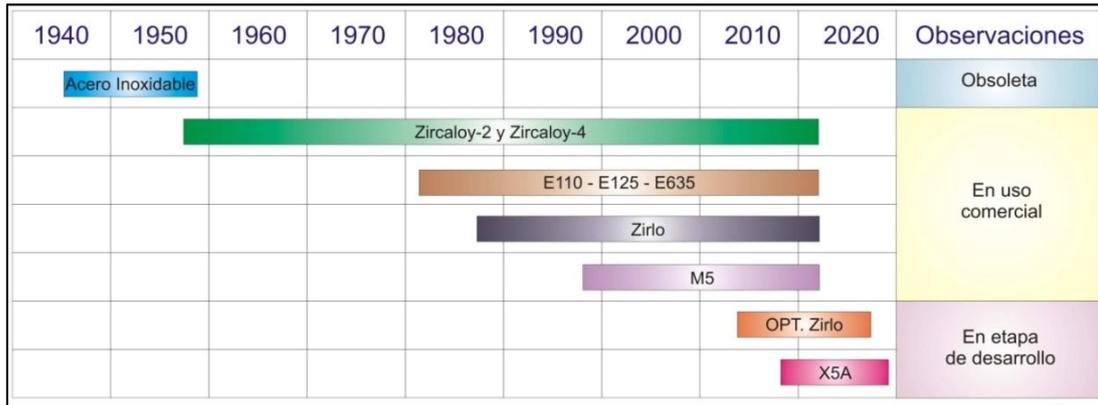


Figura 1-3: Evolución histórica en el estudio y uso de diferentes aleaciones empleadas en los reactores nucleares [8].

Los diagramas de fases representan las relaciones entre la estructura, la composición y las cantidades de fases en equilibrio. Aunque en cualquier sistema real se producirán apartamientos del equilibrio, el conocimiento del estado de equilibrio es el punto de partida para entender la mayoría de los procesos [9].

Los diagramas de fases más familiares en metalurgia son aquellos en los que son variables la composición y la temperatura, y se mantiene constante la presión. El estudio del diagrama de equilibrio de fases y de las transformaciones de fases es fundamental en casi todas las ramas de la metalurgia y la ciencia y tecnología de materiales. Por ejemplo, el uso de los diagramas de fases permite que la investigación, el desarrollo y la producción puedan ser hechos en forma más eficiente y a menor costo en las siguientes cuatro áreas de la tecnología:

1. En el desarrollo de nuevas aleaciones para usos específicos,
2. En los procesos de fabricación de estas aleaciones,
3. En el diseño y control de los tratamientos térmicos, para obtener las propiedades físicas, químicas y mecánicas requeridas de estas aleaciones, y
4. En la solución a problemas que surjan de la aplicación comercial de las aleaciones, mejorando de esta manera la predicción de fallas del producto [9].



1.2- Objetivos

1.2-1 Primera Parte

Los objetivos de la primera parte de este trabajo consisten en aportar al esclarecimiento de la región rica en Fe del diagrama binario Zr-Fe y de analizar la influencia del agregado del Sn en la estabilidad de la fase Zr_6Fe_{23} .

Para la realización del trabajo experimental se diseñan y fabrican dos aleaciones binarias y una ternaria. Las aleaciones binarias tienen, una, una composición cercana a la de la fase Zr_6Fe_{23} , y la otra, la composición estequiométrica de dicha fase. Por su parte, la aleación ternaria es de composición cercana a las binarias más un pequeño contenido de Sn. El estudio experimental se corresponde a la temperatura de $1100^{\circ}C$.

Los procedimientos generales empleados en este trabajo se dividen en las siguientes etapas:

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

1.2-2 Segunda Parte

Como objetivos de la segunda parte de este trabajo, se pretende re-evaluar en forma experimental la región central y la región adyacente al binario Fe-Sn del triángulo de Gibbs del sistema Zr-Sn-Fe a la temperatura de $800^{\circ}C$, por lo que se diseñan ocho aleaciones ternarias que cubran las regiones antes mencionadas.

Se siguen los mismos procedimientos generales descritos en la primera parte de los objetivos.



El presente trabajo se compone de cinco capítulos, como se indica a continuación:

- **Capítulo 1:** Conceptos introductorios. Definiciones y conceptos relacionados a los diagramas de fases.
- **Capítulo 2:** Antecedentes de los diagramas en estudio y de los materiales de partida.
- **Capítulo 3:** Procedimientos Experimentales. Se exponen las técnicas experimentales llevadas a cabo para el estudio y construcción de los diagramas de fases.
- **Capítulo 4:** Resultados obtenidos. Se presentan y discuten los resultados en dos partes.
- **Capítulo 5:** Conclusiones de los estudios experimentales.



2. 1- Definiciones y conceptos relacionados a los diagramas de fases

En este capítulo se desarrollarán los conceptos necesarios para el estudio de diagramas de fases

Cuando dos o más metales se someten a una temperatura lo suficientemente alta, forman vapor compuesto generalmente de átomos libres que constituyen a los metales. Si el vapor se enfría a una presión tal que no sea excesivamente alta o baja, se alcanzará la región de estado líquido. En algunas pocas aleaciones, puede existir más de una fase líquida. En general, los metales son completamente miscibles en estado líquido, y si una aleación líquida se enfría comenzará a solidificar y eventualmente llega a ser totalmente sólida. La estructura de una aleación dependerá de las condiciones en las que se enfría, pero para una aleación de composición dada existe en cada combinación de temperatura y presión un estado de equilibrio a la que la aleación se acerca gradualmente si se lleva a cabo en las condiciones especificadas para un tiempo suficiente.

La principal utilidad de la termodinámica en la metalurgia física es permitir la predicción de si una aleación está en equilibrio¹. Al considerar las transformaciones de fases se consideran cambios hacia el equilibrio y la termodinámica, por lo tanto, es una herramienta muy poderosa.

Dado que el estado de equilibrio está totalmente determinado por la composición, la presión y la temperatura, es posible dibujar diagramas que muestran la estructura de las aleaciones en cuestión como una función de estas variables. Estos diagramas se llaman diagramas de equilibrio, pueden determinarse con métodos experimentales.

La comprensión de la termodinámica y de los diagramas de fases es fundamental y esencial para el estudio de la ciencia de los materiales. Un conocimiento del estado de equilibrio en virtud de un determinado conjunto de condiciones es el punto de partida en la descripción de cualquier fenómeno o proceso [3,5].

Es útil comenzar definiendo algunos de los términos que se utilizan con frecuencia.

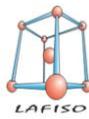
2.1-1 Aleación

Una aleación es una sustancia que tiene propiedades metálicas y está constituida por dos o más elementos químicos, de los cuales por lo menos uno es metal.

Para que la unión de estos elementos se considere aleación tienen que cumplirse dos condiciones:

- Que los elementos componentes sean totalmente miscibles en estado líquido.
- Que el producto resultante tenga mayoría de enlaces metálicos, (carácter metálico).

¹ El término “condiciones de equilibrio” implica condiciones de calentamiento y enfriamiento extremadamente lentas. Si tiene que ocurrir cualquier cambio, debe proporcionarse un tiempo suficiente para que tenga lugar [6].



Las aleaciones pueden ser homogéneas (uniformes) o mezclas. En el primer caso, constarán de una sola fase, y en el segundo serán una combinación de varias fases.

Las aleaciones mejoran notablemente las propiedades mecánicas de los metales puros como pueden ser tenacidad, dureza, resistencia a la oxidación, etc.; sin embargo se empeoran propiedades como conductividad eléctrica y térmica.

En las aleaciones, para que se produzca una solución sólida estable, es necesario que los elementos que la constituyen formen parte de la misma red cristalina.

Para una aleación de dos elementos que poseen la misma estructura cristalina, se denomina solvente al elemento que entra en mayor proporción, y soluto al que lo hace en menor proporción. Cuando los elementos poseen distinta estructura cristalina, se denomina solvente al elemento que proporciona la estructura final de la aleación.

2.1-2 Soluciones sólidas

Se obtiene una solución sólida, cuando los átomos de diferentes elementos son capaces de distribuirse en diferentes sitios de una red cristalina común, en proporciones variables.

Las soluciones sólidas ocurren cuando los componentes son químicamente similares. En caso contrario se produce separación o formación de fases intermetálicas.

Los metales y compuestos presentan algún grado de solubilidad, que puede ir desde valores muy pequeños hasta solubilidad sólida completa. Esta última, así como la solubilidad sólida parcial extendida (de varios por cientos atómicos), se encuentran en relativamente pocos casos.

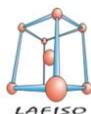
En principio, cualquier número de componentes pueden alearse para formar una serie de soluciones sólidas.

Se distinguen estos tipos de soluciones:

Solución sólida terminal o primaria: la solubilidad sólida está limitada sólo a las porciones cercanas a los elementos puros. Tienen la misma estructura que el elemento puro del cual provienen.

Solución sólida sustitucional: en este caso, el disolvente y soluto tienen una estructura cristalina similar, por lo que un átomo de soluto ocupa la posición de otro átomo de disolvente en la estructura cristalina final.

Solución sólida intersticial: ocurre cuando los átomos de soluto son muy pequeños y ocupan los huecos intersticiales del disolvente. Esto provoca un aumento de la resistencia de la aleación, ya que se hace más difícil la deformación del producto final. Es menos frecuente que la solución sólida sustitucional [9-11].



2.1-3 Fase

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

Para la mayoría de los elementos puros, el término fase es sinónimo de estado; por lo tanto, para los elementos puros hay una fase gaseosa, líquida y sólida. Algunos metales son alotrópicos en el estado sólido y tendrán diferentes fases sólidas. Cuando el metal sufre un cambio en su estructura cristalina, experimenta un cambio de fase, ya que cada tipo de estructura cristalina es físicamente distinta.

En el estado sólido hay tres fases posibles:

- a- Metal puro,
- b- Aleación intermedia o compuesta,
- c- Solución sólida.

Si una aleación es homogénea en estado sólido, solo puede ser solución sólida o compuesto. Si la aleación es una mezcla, entonces está compuesta de cualquier combinación de las fases posibles en estado sólido. Puede ser una mezcla de metales puros, o dos soluciones sólidas, o dos compuestos, o un metal puro y una solución sólida, etc. [9].

2.1-4 Componente

Los componentes de un sistema dado son los diferentes elementos o compuestos químicos que forman el sistema, y la composición de una fase o el sistema puede ser descrito por dar las cantidades relativas de cada componente [5].

2. 1-5 Fases intermedias o compuestos intermetálicos

Toda fase que no sea componente puro o solución sólida se denomina fase intermedia, o compuesto intermetálico o de valencia. Estos cristalizan con estructura diferente a la de cada elemento componente y queda definidos por su composición química, su sistema cristalino y parámetro de red, número de átomos por celda unitaria y grupo espacial.

Su rango de composición es pequeño, pudiendo quedar restringido en ocasiones a la composición estequiométrica [12].

2. 1-6 Reglas de Hume-Rothery

Las reglas de Hume-Rothery establecen las condiciones necesarias que debe presentar una solución sólida total acorde a los átomos del soluto y del solvente, las condiciones son las siguientes:

1. *Tamaños relativos*: esta condición establece que la diferencia de los tamaños de los radios atómicos de soluto y solvente no sean mayor a un 15% (del tamaño del solvente), ya que de ser así los átomos del soluto crearían grandes dimensiones de la red y aparecería una nueva fase, lo cual no sería una solubilidad total.
2. *Igualdad en la Estructura cristalina*: los componentes que formen la disolución deben tener la misma estructura cristalina (ejemplo: FCC, BCC, etc.)
3. *Electronegatividad*: las electronegatividades de los átomos del soluto y del solvente tienen que ser lo más parecida posibles, mientras más parecido sean mayor es la probabilidad de formar la disolución sólida total.
4. *Similitud de las valencias*: ambas valencias de los átomos deben ser similares [12].

2. 1-7 Equilibrio:

Hay tres tipos de equilibrio:

- estables,
- metaestables,
- inestables.

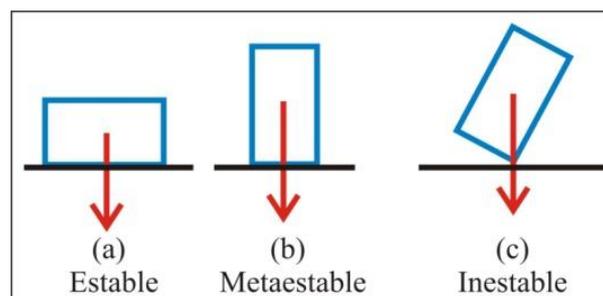


Figura 2-1: Tres tipos de equilibrio, en el sentido mecánico [13].

Estas tres condiciones se ilustran en un sentido mecánico en la figura 2-1. Existe un equilibrio estable cuando el objeto se encuentra en su estado más bajo de energía. El equilibrio metaestable se da cuando se debe introducir energía adicional para que el objeto pueda alcanzar la verdadera estabilidad. El equilibrio inestable existe cuando no se necesita energía adicional antes de llegar a la metaestabilidad o la estabilidad.

Aunque verdaderas condiciones de equilibrio estable rara vez existen en metales, el estudio de los sistemas de equilibrio es muy valioso, ya que constituye una condición límite a partir de la cual se pueden estimar las condiciones reales [13].



2. 1-8 El polimorfismo

La estructura de elementos sólidos y compuestos bajo condiciones de equilibrio estable es en muchos cristalino, y la estructura cristalina de cada uno es única. Algunos de los elementos y compuestos, sin embargo, son polimórficos (multiformes); es decir, su estructura cristalina se transforma a otra con cambios de temperatura y de presión, donde cada estructura constituye una única fase separada. El término alotropía (existente en otra forma) se utiliza generalmente para describir los cambios polimórficos en los elementos químicos [13].

2. 1-9 Fases metaestables

Bajo algunas condiciones, se pueden formar estructuras cristalinas metaestables en lugar de estructuras estables. El enfriamiento rápido es un método común para producir estructuras metaestables, pero algunas (como Fe_3C , o cementita) se producen a velocidades de enfriamiento moderadamente lentas. Con el enfriamiento extremadamente rápido se pueden formar incluso las estructuras termodinámicamente inestables [13].

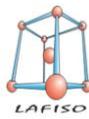
2. 1-10 Diagrama de equilibrio de fases o diagrama de fases

El estudio del equilibrio de fases y transformaciones de fase es fundamental para casi todas las ramas de la metalurgia y la ciencia de los materiales. A pesar de la existencia de las desviaciones del equilibrio que se producen en cualquier sistema real, el conocimiento del estado de equilibrio bajo un conjunto dado de condiciones es el punto de partida para la comprensión de la mayoría de los procesos.

Un diagrama de fases es una representación gráfica de las variables termodinámicas cuando el equilibrio entre las fases de un sistema se establece bajo un conjunto dado de condiciones. Es la forma más usual para representar las zonas o campos de existencia de las diferentes fases presentes.

Un sistema queda termodinámicamente definido cuando se conocen la presión, la temperatura y la composición de cada una de las fases. En metalurgia los diagramas de fases más comunes son aquellos en los que la presión se mantiene constante y son variables la composición y la temperatura. Una composición y una temperatura determinan un punto en dicho diagrama. La información de las fases que se esperan encontrar en un sistema en el equilibrio se obtienen observando el campo en que se encuentra dicho punto dentro del diagrama.

El estudio de las transformaciones de fase, se refiere a la forma en la que una o más fases en una aleación se transforman en una nueva fase o mezcla de fases. La razón por la cual se produce esta transformación es porque el estado inicial de la aleación es inestable con respecto al estado final. Ahora bien, ¿cómo se mide la estabilidad de la fase? Para las transformaciones que se



producen a temperatura y presión constantes, la estabilidad relativa de un sistema se determina por su energía libre de Gibbs (G).

La energía libre de Gibbs de un sistema se define por la ecuación:

$$G = H - TS \quad (2-1)$$

Donde:

- H es la entalpía,
- T la temperatura absoluta, y
- S la entropía del sistema.

La entalpía es una medida del contenido de calor del sistema y está dada por:

$$H = E + PV \quad (2-2)$$

Donde:

- E es la energía interna del sistema,
- P la presión,
- V el volumen.

La energía interna surge de las energías cinética y potencial totales de los átomos en el sistema. La energía cinética proviene de la vibración atómica en los sólidos o líquidos y de las energías de traslación y rotación de los átomos y moléculas dentro de un líquido o de un gas, mientras que la energía potencial surge de las interacciones, o bandas entre los átomos en el sistema.

Si se produce una transformación o reacción, el calor que se absorbe o se cede dependerá de la variación de la energía interna del sistema. Sin embargo, también dependerá de los cambios en el volumen del sistema y el término PV tiene esto en cuenta, de modo que a presión constante el calor absorbido o cedido se presenta mediante el cambio en H.

Cuando se trata con fases condensadas (sólidos y líquidos) la expresión PV suele ser muy pequeña en comparación con E, es decir $H = E$ (puede hacerse esta aproximación). La otra función que aparece en la expresión de G es la entropía (S) que es una medida de la aleatoriedad del sistema.

Se dice que un sistema está en equilibrio cuando está en el estado más estable, es decir, no muestra ningún deseo de cambiar *ad infinitum*². Una consecuencia importante de las leyes de la termodinámica es que, a temperatura y presión constantes en un sistema cerrado (masa y composición fijas), estará en equilibrio estable si se tiene el valor más bajo posible de la energía libre de Gibbs. Matemáticamente:

$$dG = 0 \quad (2-3)$$

Se puede observar a partir de la definición de G, que el estado con la mayor estabilidad será aquel que presente el mejor compromiso entre la baja entalpía y alta entropía.

² Locución latina que significa “hasta el infinito”, “continuar indefinidamente, sin límite”.

Por lo tanto a bajas temperaturas, las fases sólidas son más estables, ya que tienen uniones atómicas más fuertes y por lo tanto energía interna más baja (entalpía). A altas temperaturas, domina el término $-TS$ y las fases con mayor libertad de movimiento atómico, líquidos y gases, se convierten en más estables.

La definición de equilibrio dada por la ecuación (2-3) se puede ilustrar gráficamente como sigue. Si fuese posible evaluar la energía libre de un determinado sistema para todas las configuraciones posibles de equilibrio estable, se encontraría que tienen la menor energía libre. Esto se ilustra en la figura 2-1 donde se imagina que las diversas configuraciones atómicas pueden representarse por puntos a lo largo de la abscisa. Configuración de A sería el estado de equilibrio estable. En este punto, los pequeños cambios en la disposición de los átomos en una primera aproximación no producen ningún cambio en G , es decir, se aplica la ecuación (2-3). Sin embargo, hay otras configuraciones, por ejemplo, la B, que se encuentra en un mínimo local de energía libre y por lo tanto también satisface la Ecuación (2-3), pero que no tiene el menor valor posible de G . Estas configuraciones son llamadas estados de equilibrio metaestables, para distinguirlos de los estados de equilibrio estables.

Los estados de equilibrio intermedios, para los cuales $dG=0$, son inestables.

Como resultado de las fluctuaciones térmicas, los átomos se acomodan en un estado intermedio y se reorganizan rápidamente en uno de los mínimos de energía libre. Por un cambio de temperatura o presión, por ejemplo, el sistema se traslada de un estado estable a un metaestable, luego de un tiempo dado, éste se convierte en un estado de equilibrio estable.

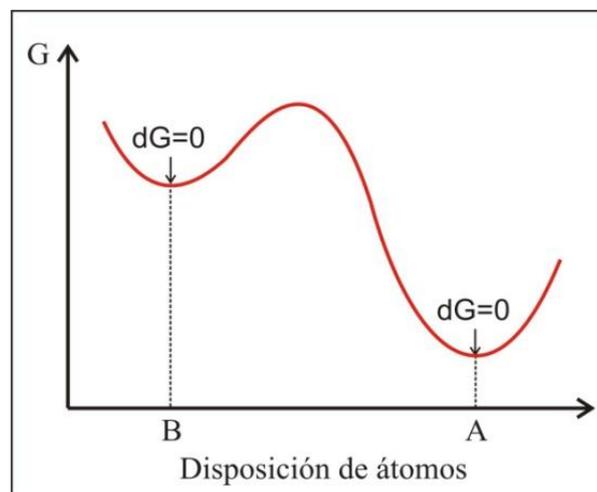


Figura 2-2: Variación esquemática de la energía libre de Gibbs respecto a la disposición de átomos. La configuración A es la de menor energía libre, por lo que el sistema se encuentra en equilibrio estable. La configuración B representa el equilibrio metaestable [5].

El grafito y el diamante a temperatura y presión ambiente son ejemplos de estados de equilibrio estables y metaestable. Para un tiempo dado, todos los diamantes en estas condiciones se transforman en grafito.



Cualquier transformación que resulte en una disminución de la energía libre de Gibbs es posible. El criterio para cualquier transformación es:

$$\Delta G = G_2 - G_1 < 0 \quad (2-4)$$

Donde:

- G_1 es el estado inicial de energía libre,
- G_2 es el estado final de energía libre.

La transformación no necesita ir directamente al estado de equilibrio estable, puede pasar a través de toda una serie de estados metaestables intermedios.

La respuesta a la pregunta: ¿Cuán rápido puede ocurrir una transformación de fase? no la proporciona la termodinámica clásica. En ocasiones, los estados metaestables pueden tener vidas muy cortas y a veces pueden existir casi indefinidamente, como en el caso del diamante a temperatura presión ambiente.

La razón de estas diferencias es la presencia de la joroba energía libre entre los estados metaestables y estables en la figura 2-2. El estudio de las velocidades de transformación en fisicoquímica pertenece al campo de la cinética. En general, jorobas más altas o barreras de energía conducen a velocidades de transformación más lentas [5,9,14].

2. 1-11 Regla de las fases de Gibbs

Una herramienta de análisis muy útil para la determinación de las posibilidades de equilibrio en un sistema multicomponentes es la llamada regla de fases de Gibbs. Se denomina de este modo porque fue deducida por Gibbs mediante consideraciones termodinámicas. Es el fundamento teórico de los diagramas de fases y junto con otras relaciones termodinámicas permite dar reglas para la construcción de diagramas.

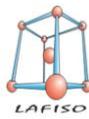
La reglas de fases de Gibbs, permite deducir el número de máximo de fases que pueden existir en un sistema dado. Se puede expresar de la siguiente manera:

$$F + L = C + 2 \quad (2-5)$$

Donde:

- F es el número de fases,
- C es el número de componentes,
- L es la variancia o grados de libertad del sistema.

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



Aplicamos la regla de fases de Gibbs a un sistema binario, donde $C = 2$, si consideramos como variables composición y temperatura, a presión constante (en consecuencia quedando definida una de las variables termodinámicas) la regla de las fases debe expresarse:

$$L = 3 - F \quad (2-6)$$

De acuerdo a esto, se encontrarán regiones de una fase y regiones de dos fases:

→ Para una fase, $F = 1$:

$$L = 3 - F = 2 \quad (2-7)$$

Este sistema se denomina bivariante. La temperatura y la composición varían independientemente.

→ Para dos fases, $F = 2$:

$$L = 3 - F = 1 \quad (2-8)$$

Este sistema se denomina monovariante. Si se fija la temperatura, la composición de las fases puede variar. Del mismo modo, si se fija la composición, la temperatura puede variar.

→ Cuando tres fases están en equilibrio, $F = 3$:

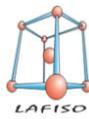
$$L = 3 - F = 0 \quad (2-9)$$

El sistema se denomina invariante. La presión, temperatura y composición permanecen constantes

En general, para un sistema de C componentes el número máximo de fases posibles en equilibrio es $C + 1$, y coexisten a una sola temperatura. Cualquier variación hace desaparecer una de ellas [3,9,11,14].

Asumiendo que existen aproximadamente ochenta elementos metálicos, la tabla 2-1 muestra el número de posibles sistemas y el número aproximado de sistemas que se investigaron. Para los sistemas binarios, la razón entre los sistemas estudiados respecto a los posibles se encuentra alrededor del 79%³. Para los sistemas ternarios, en contraste, solo llega al 3,6%. Esto constituye

³ $\binom{80}{2} = \frac{80!}{2!(80-2)!} = \frac{7,14 \times 10^{18}}{22,57 \times 10^{14}} = 0,3163 \times 10^4 \cong 3163, \quad \frac{2500}{3163} = 0,79 = 79\%$



una cantidad enorme de sistemas ternarios (con posibles usos tecnológicos) que aún no se han estudiado [15].

Tabla 2-1: Número de Diagramas de fases metálicos
(Asumiendo que hay 80 elementos metálicos) [15]

Número de componentes n	Número de sistemas posibles $\binom{80}{n}$	Número aproximado de sistemas estudiados
1	80	80
2	3.160	2.500
3	82.160	3.000
4	1.581.580	200
5	24.141.016	20
6	300.500.200	-
7	3.176.716.400	-
...		

2.2- Diagrama de fases de un componente:

- Equilibrio Invariante. De acuerdo con la regla de las fases, pueden existir tres fases en equilibrio estable sólo en un único punto en un diagrama unitario ($f = 1 - 3 + 2 = 0$). Esta limitación se ilustra como punto O en el diagrama de un componente, presión-temperatura hipotética (PT) que se muestra en la figura 2-3.a En este diagrama, los tres estados (o fases: sólidos, líquidos y gases) están representados por los tres campos etiquetados correspondientemente. Equilibrio estable entre las dos fases se produce a lo largo de su frontera mutua, y el equilibrio invariante entre las tres fases se produce en el llamado punto triple, O, en donde los tres límites se cruzan. Este punto también se llama un punto invariante, ya que, en ese punto en el diagrama, todos los factores externos controlables son fijos (no hay grados de libertad). En este punto, los tres estados (fases) están en equilibrio, pero los cambios en la presión y/o temperatura hacen que uno o dos de los estados (fases) a desaparezcan [13].

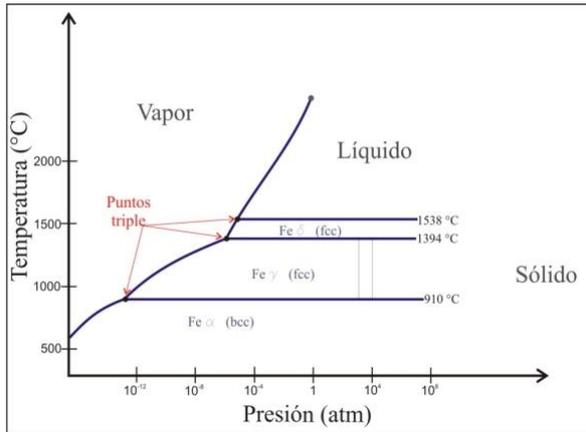


Figura 2-3.a: Diagrama de fases esquemático presión-temperatura para el agua [13].

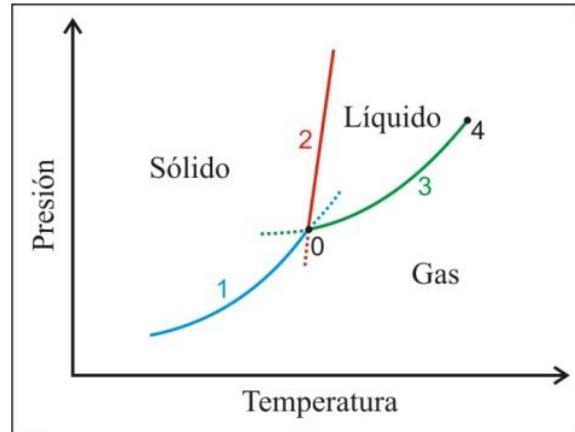


Figura 2-3.b: Diagrama de fases esquemático presión-temperatura para el Fe [16].

Aplicando la regla de fases de Gibbs (2-5) para el agua, $F + L = C + 2$. El número de componentes es $C = 1$. De acuerdo a esto, hay tres posibilidades:

- i. $F = 1$, $L = 2$ - Campo de una fase; (2-10.a)
- ii. $F = 2$, $L = 1$ - Campo de dos fases. Frontera entre fases; (2-10.b)
- iii. $F = 3$, $L = 0$ - Campo de tres fases. Punto triple. (2-10.c)

Las tres curvas que emergen desde el punto triple se llaman curvas triples: en la figura 2-3.a, la línea 1, que representa la reacción entre el sólido y las fases de gas, es la curva de sublimación; la línea 2 es la curva de fusión; y la línea 3 es la curva de vaporización. La curva de vaporización finaliza en el punto 4, se llama a un punto crítico, donde la distinción física entre la fase líquida y el gas desaparece [13].

2.2-1 Origen termodinámico 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.

En los tres gráficos superiores de la figura 2-4 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, $g^{o(s)}\text{Ge}$ y $g^{o(s)}\text{Si}$ mientras que g^l varía entre las energías molares estándar de Gibbs de los componentes líquidos puros, $g^{o(l)}\text{Ge}$ y $g^{o(l)}\text{Si}$. 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 ($g^{o(l)}\text{Si} - g^{o(s)}\text{Si}$) es igual a la energía molar estándar de fusión de Gibbs, $\Delta g_{f(\text{Si})}^s$, del Si puro. La energía de fusión de Gibbs de un componente puro se puede escribir:

$$\Delta g_f^0 = \Delta h_f^0 - T\Delta S_f^0 \quad (2-11)$$

[3,14]

Donde Δh_f^0 y Δs_f^0 son la entalpía y la entropía molar estándar de fusión. Dado que, en primera aproximación, Δh_f^0 y Δs_f^0 son independientes de T, Δg_f^0 es aproximadamente una función lineal de T.

Si $T > T_f^0$, entonces Δg_f^0 es negativa y es positiva si $T < T_f^0$.

Como se ve en la Figura 2-4, 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, que se explica más adelante.

A 1000°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 [17].

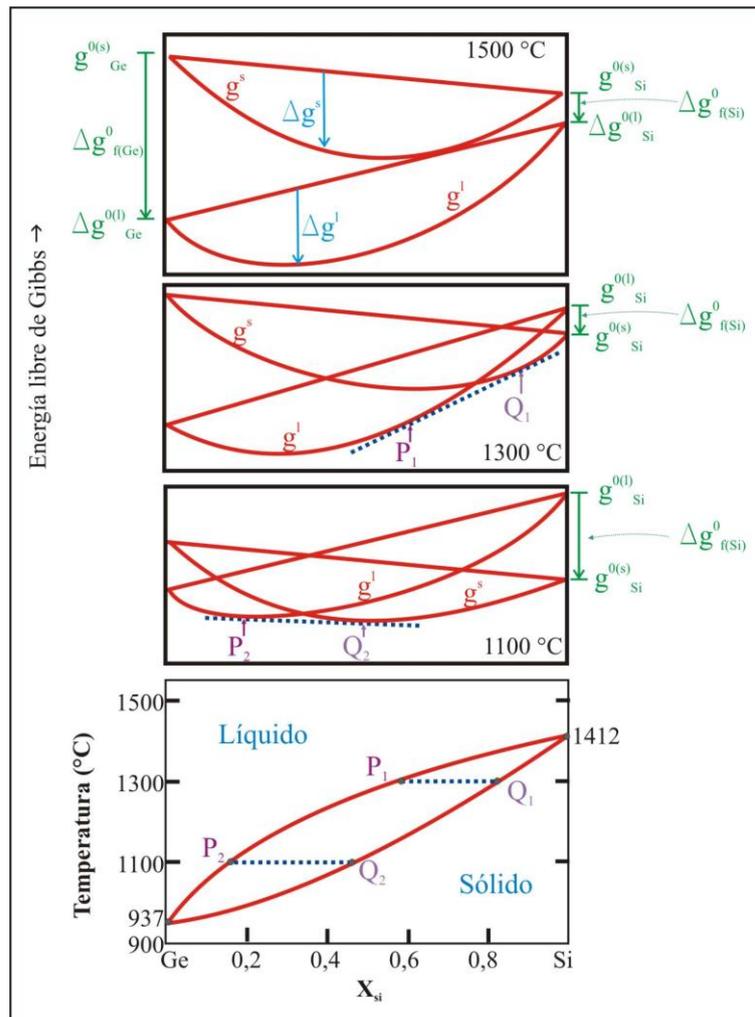


Figura 2-4: Diagrama de fases de Ge-Si y curvas de composición-energías de Gibbs a tres temperaturas [14].

2.2-2 Fases de Laves

Las aleaciones formadas por metales de transición presentan dos grandes tipos de estructuras cristalográficas: las más comunes, geoméricamente compactas (GC), hexagonal compacta (hcp) y cúbica centrada en las caras (fcc) y la relacionada con ellas, cúbica centrada en el cuerpo (bcc); y las topológicamente compactas (TC), donde átomos particulares están rodeados por poliedros de coordinación de 12-13-14-15 ó 16 caras. Estos últimos sistemas representan empaquetamientos muy compactos de átomos. Por carecer de un alto grado de apilamiento de planos compactos y de sistemas deslizantes, estas fases resultan ser muy frágiles.

Las fases de Laves son una familia de fases TC que involucra un gran número de intermetálicos, en sistemas binarios o pseudobinarios del tipo AB_2 , siendo los átomos A los más grandes y los B los más pequeños y que presentan una de las tres siguientes estructuras: cúbica del tipo MgCu, (C15) o hexagonales del tipo MgZn₂ (C14) o MgNi₂ (C36).



La estructura del tipo MgCu_2 es cúbica con 24 átomos por celda unitaria y pertenece al grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. Puede ser considerada como dos redes interpenetradas de átomos A y B. Los átomos B están en las esquinas de un tetraedro, los que están acoplados en los vértices, figura 2-5.a. En los huecos encerrados por los tetraedros, se acomodan los átomos grandes A, figura 2-6.a. Cada átomo A está rodeado por 4 átomos A equidistantes ($a = \sqrt{3/4}$) y 12 átomos B a menor distancia ($a = \sqrt{11/8}$), por lo tanto la coordinación es 16. Cada átomo B está rodeado por 6 átomos B a una distancia ($a = \sqrt{2/4}$) y por 6 átomos A a una distancia ($a = \sqrt{11/8}$).

La estructura del tipo MgZn_2 es hexagonal, con 12 átomos por celda unitaria y pertenece al grupo espacial $\text{P}63/\text{mmc}$. En esta estructura los átomos B más pequeños están también acomodados en tetraedros, pero éstos están acoplados base con base y vértice con vértice alternativamente, figura 2-5.b. Los átomos más grandes A, están en los huecos encerrados por los tetraedros que tienen la misma forma que en la estructura del tipo MgCu_2 , figura 2-6.b. Cada átomo A también tiene coordinación tetraédrica.

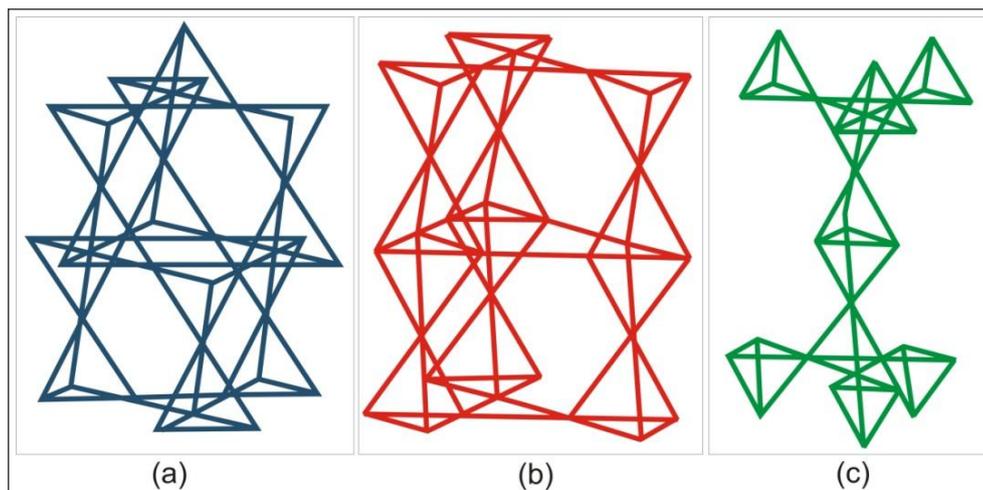


Figura 2-5: Ubicación en la red de los átomos B en las tres estructuras cristalinas de Laves, (a) MgCu_2 (C15), (b) MgZn_2 (C14), (c) MgNi_2 (C36) [11].

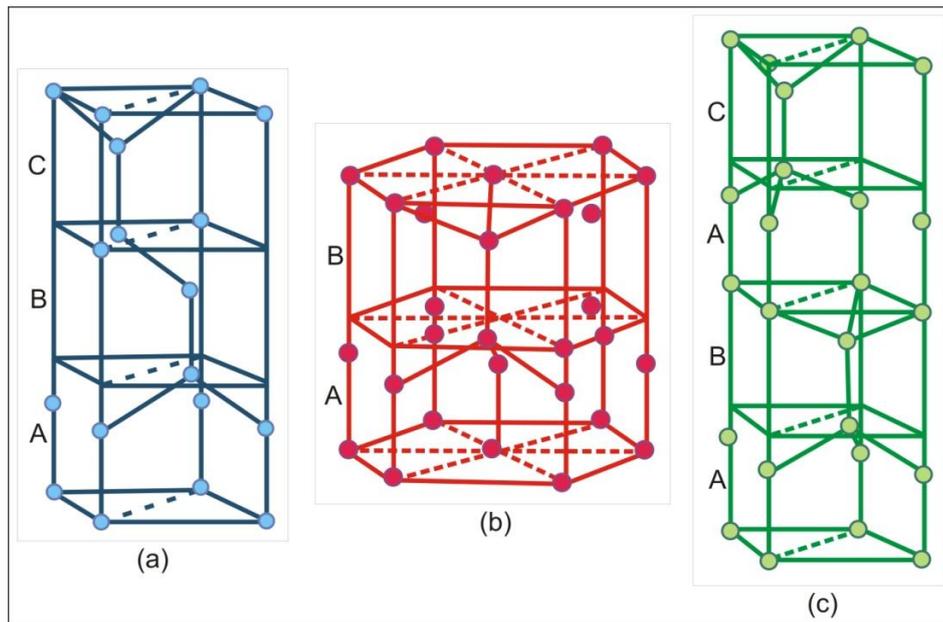


Figura 2-6: Ubicación en la red de los átomos A en las tres estructuras cristalinas de Laves, (a) MgCu_2 (C15), (b) MgZn_2 (C14), (c) MgNi_2 (C36) [11].

La estructura tipo MgNi_2 es hexagonal, con 24 átomos por celda unitaria y pertenece al grupo espacial $P6_3/mmc$. La acomodación tetraédrica de los átomos B es una mezcla de los otros dos tipos, figura 2-5.c, y la de los átomos A para cuatro átomos es tetraédrica y para el resto es también una mezcla de los otros dos, figura 2-6.c.

De los tres factores principales que controlan la formación y la estructura de las fases intermedias (tamaño, valencia relativa y electronegatividad relativa de los átomos), el factor tamaño es el que aparece como el más relevante en la discusión de fases intermedias compactas. Este factor se toma generalmente como la relación de los radios atómicos y se encuentra que se forman familias enteras de fases intermedias, ya que para una relación de radios dada se puede llenar el espacio fácilmente.

Una de estas familias son las fases de Laves, en las que en base al modelo de apilamientos de esferas rígidas, los átomos A tocan a los átomos A y los átomos B tocan a los átomos B, la relación ideal de los radios atómicos $r_A/r_B = 1,225$. En la práctica la relación de radios de los elementos puros r_A/r_B , para las fases de Laves conocidas, varía entre 1,05 y 1,68. Para la formación de estas fases además de que los átomos A sean más grandes que los átomos B es necesaria la posibilidad de su contracción o expansión para lograr la relación de radios atómicos ideal 1,225. Sin embargo la condición de tamaño solamente no es siempre suficiente y por lo tanto se deben tener en cuenta otros factores.

El rol del factor electrónico en la formación y estabilidad de las fases de Laves es de suma importancia. Por ejemplo la concentración de electrones, en algunos sistemas pseudobinarios (MgCu_2 y MgZn_2 con Al, Ag y Si), determina cual de las tres estructuras de laves se formará [11].



2.3- Diagramas binarios:

Si el sistema que está siendo considerado comprende dos componentes, un eje composición debe ser añadido al diagrama PT, lo que requiere la construcción de un gráfico en tres dimensiones. La mayoría de los problemas metalúrgicos, sin embargo, se estudian con presión fija (1 atmósfera), y el gráfico se reduce a un diagrama bidimensional de temperatura y composición (diagrama TX).

La regla de las fases de Gibbs se aplica a todos los estados de la materia (sólido, líquido y gaseoso), pero cuando el efecto de la presión es constante, la regla se reduce a:

$$F = C - L + 1 \quad (2-12)$$

Los equilibrios estables para los sistemas binarios se resumen a continuación:

Tabla 2-2. Equilibrios estables para diagramas binarios

Número de componentes C	Número de fases F	Grados de libertad L	Equilibrio
2	3	0 $C = 2 \Rightarrow L = 3 - 3 = 0$	Invariante Temperatura y composición fijas
2	2	1 $C = 2 \Rightarrow L = 3 - 2 = 1$	Monovariante Se fija una variable y la otra queda determinada
2	1	2 $C = 2 \Rightarrow L = 3 - 1 = 2$	Bivariante Temperatura y presión varían independientemente

2.3- 1 Sólidos miscibles

Muchos sistemas están compuestos de componentes que tienen la misma estructura cristalina, y los componentes de algunos de estos sistemas son completamente miscibles (completamente solubles entre sí) en la forma sólida, formando de esta manera una solución sólida continua. Cuando esto se produce en un sistema binario, el diagrama de fases por lo general tiene la apariencia general de la que se muestra en la figura 7-2.

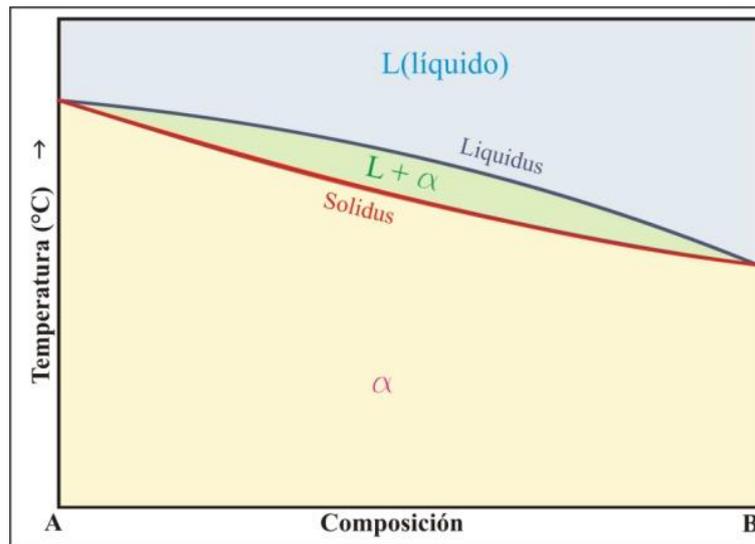


Figura 2-7: Diagrama de fases esquemático mostrando la miscibilidad en los estados sólido y líquido [14].

El diagrama consta de dos campos monofásicos separados por un campo de dos fases. El límite entre el campo de líquido y el campo de dos fases en la figura 2-7 está dado por la línea liquidus; la línea entre el campo de dos fases y el campo sólido es la línea solidus.

La línea liquidus es el lugar geométrico de puntos en un diagrama de fases que representa las temperaturas a las cuales las aleaciones de distintas composiciones del sistema comienzan a solidificar en el enfriamiento o terminan la fusión por calentamiento. La línea solidus es el lugar geométrico de puntos que representan las temperaturas a las cuales las diversas aleaciones terminan la solidificación en el enfriamiento o comienzan la fusión por calentamiento. Las fases en equilibrio en todo el campo de dos fases en la figura 2-7 (las soluciones líquidas y sólidas) se llaman fases conjugadas.

Si la línea solidus y liquidus se reúnen tangencialmente en algún punto, se produce un máximo o mínimo en el campo de dos fases, dividiéndolo en dos partes como se muestra en la figura 2-8. También es posible tener una brecha en la miscibilidad en un campo de una sola fase; esto se muestra en la figura 2-9. El punto T_c , por encima del cual las fases α_1 y α_2 se vuelven indistinguibles, es un punto crítico similar al punto 4 en la figura 2-3 (diagramas de un componente). Las líneas a- T_c y b- T_c , son las líneas solvus, que indican los límites de solubilidad del componente B en A y A en B, respectivamente. Las configuraciones de estos y todos los demás diagramas de fase dependen de la termodinámica del sistema [13].

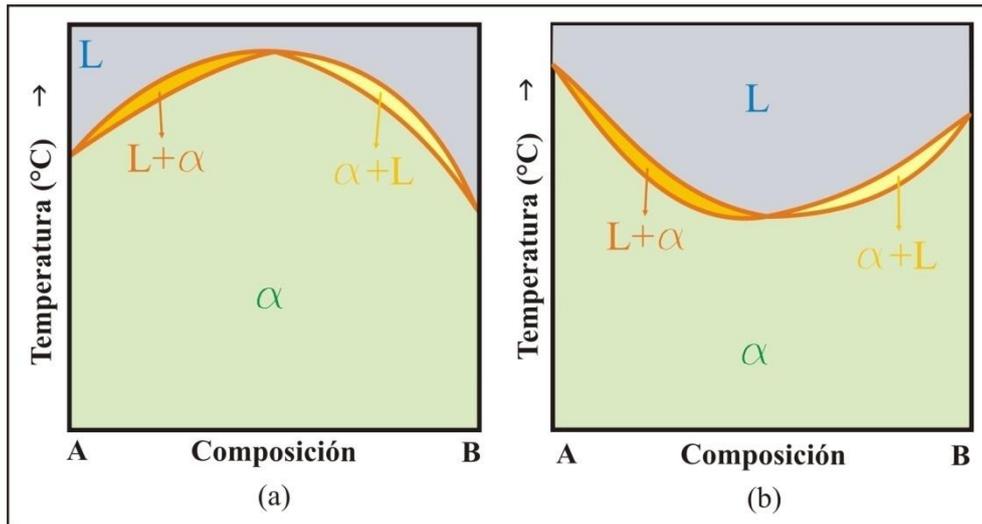


Figura 8-2: Diagrama de fases esquemático con miscibilidad del estado sólido con un máximo en la línea liquidus (a) y mínimo (b) [14].

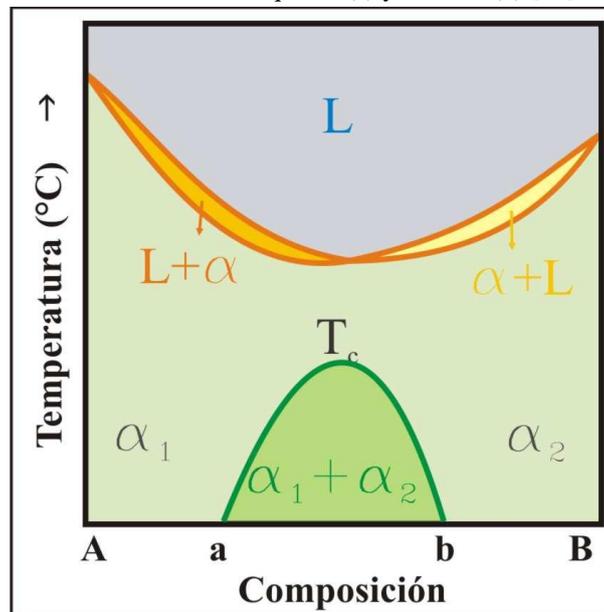


Figura 9-2: Diagrama de fases esquemático con miscibilidad del estado sólido con un mínimo en el estado líquido y con un gap de miscibilidad en el estado sólido [14].

2.3- 2 Reacciones eutécticas

Si el campo de dos fases en la región sólida de la figura 2-9 se expande de modo que toque el solidus en algún punto, como se muestra en la figura 2-10.a, se pierde la completa miscibilidad de los componentes. En lugar de una única fase sólida, el diagrama muestra ahora dos fases terminales sólidas separadas, que están en equilibrio de tres fases con el líquido en el punto P, un punto invariante que se produjo por casualidad. Entonces, si este campo de dos fases en la región sólida se ensancha aún más de manera que las líneas Solvus ya no tocan en el punto invariante, el diagrama pasa a través de una serie de configuraciones, finalmente tomando la

forma más familiar, como se muestra en la figura 2-10.b. La reacción de tres fases que tiene lugar en el punto E invariante, donde una fase líquida, se congela en una mezcla de dos fases sólidas, se llama una reacción eutéctica (de la palabra griega que significa "fácilmente derretido"). La aleación que corresponde a la composición eutéctica se llama una aleación eutéctica. Una aleación que tiene una composición a la izquierda del punto eutéctico se llama una aleación hipoeutéctica (de la palabra griega que significa "menor que"); una aleación de la derecha es una aleación hipereutéctica (que significa "mayor que") [13].

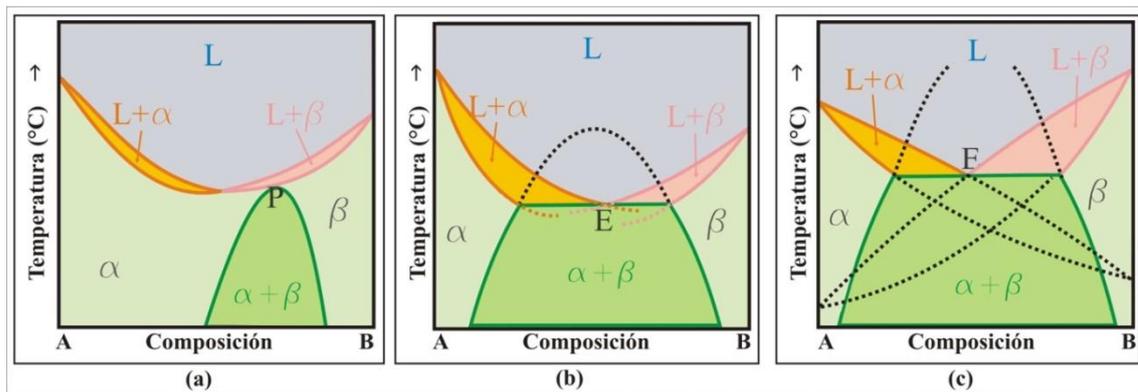


Figura 2-10: Diagrama de fases con puntos invariantes. (a) La figura 2-9 muestra un diagrama hipotético de este tipo, excepto que el gap de miscibilidad toca la línea sólidos en el punto invariante P. Probablemente, un diagrama de este tipo no exista. (b) y (c) corresponden a dos diagramas eutécticos típicos para componentes que tienen igual estructura cristalina (b) y diferentes estructuras cristalinas (c). El invariante eutéctico se denota con E. Las líneas de puntos en (b) y (c) son extensiones metaestables de las líneas de equilibrio estables [13].

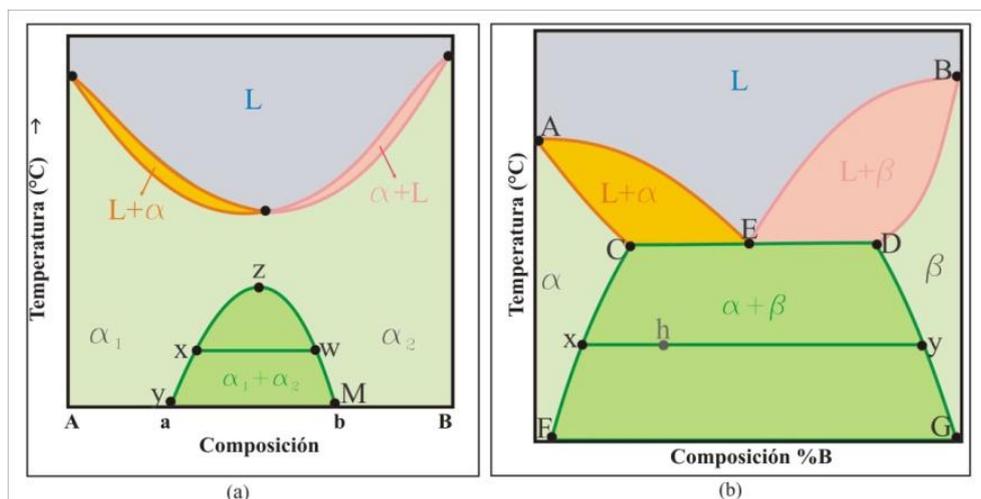


Figura 2-11: (a) En este sistema los dos materiales son completamente miscibles en estado sólido a temperaturas altas y parcialmente miscibles a temperaturas bajas. (b) Diagrama de fases esquemático con miscibilidad del estado sólido con un mínimo en el estado líquido y con un gap de miscibilidad en el estado sólido [14].

De la figura 2-9 se puede ver fácilmente que a medida que la brecha miscibilidad se hace más y más pronunciada, y los dos metales se vuelven menos solubles uno en el otro, una fase puede



Definiciones y conceptos

alcanzar a la línea solidus por las curvas XY y Mw, como se muestra en la figura 2-11.a. Los dos metales no son completamente miscibles en el estado sólido. El diagrama de equilibrio del tipo eutéctico más sencillo se muestra en la figura 2-11.b. Aquí los puntos de solidificación y de fusión de cada metal están deprimidas por la adición del otro, y las dos curvas de liquidus AE y BE se cortan en el punto eutéctico E.

Las curvas solidus correspondientes son AC y BD y están relacionados con sus respectivas curvas de liquidus. Las aleaciones en la región ACE consisten de líquido en equilibrio con la solución sólida de B en A que puede llamarse α , mientras que los de la región BED constarán de líquido en equilibrio con la solución sólida de A en B, que se denota por β .

A la temperatura eutéctica CED, un líquido de la composición E se encuentra en equilibrio con la solución sólida α de composición C y la solución sólida β de composición D.

Debajo de la línea horizontal eutéctica las aleaciones son totalmente sólidas, y las aleaciones en la región FCEDG consisten en una mezcla de las soluciones sólidas α y β . La composición de equilibrio en cualquier temperatura que se obtiene mediante la elaboración una temperatura horizontal. Así, en la figura 2-11.b una aleación h a la temperatura que se muestra consiste en una mezcla de α , de composición x y β de composición y.

Fácilmente se apreciará que las curvas de CF y DG de la figura 2-11.b son análogas a las partes más bajas de la curva de miscibilidad XyZwM de la figura 9-2.a. Si en la figura 2-11.b los puntos C y D se aproximan hasta coincidir, la analogía entre las curvas CF y DG y la parte inferior de la figura 2-11.a es aparente.

En la figura 2-11.b las curvas de CA y CF representan límites entre el campo homogéneo fase α y el campo de dos fases (α + líquido) y el campo (α + β). *Se trata de un principio general que en todos los casos en que se producen esas intersecciones en cualquier parte de un diagrama de equilibrio si se extrapolan las curvas más allá de su intersección deben pasar a regiones de dos fases, como se indica por las líneas de puntos en la figura 2-11.b.*

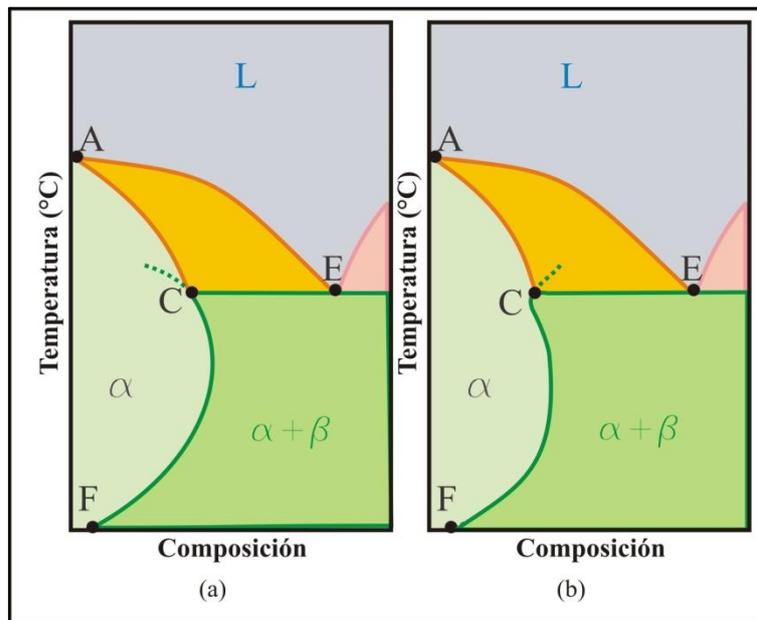


Figura 2-12: (a) La solubilidad de la curva FC es imposible en la forma C. (b) La solubilidad de la curva FC es posible, pero improbable [3].

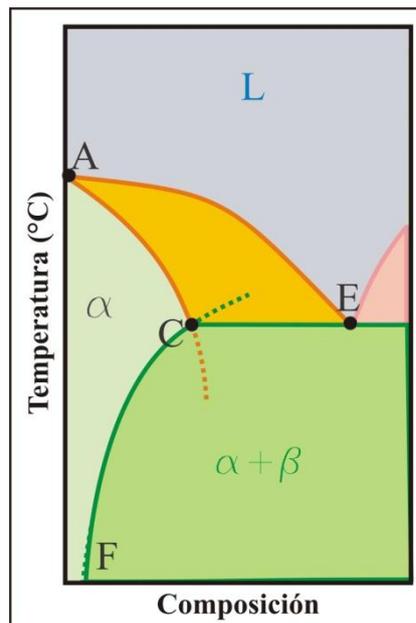


Figura 2-13: En este sistema, la solución sólida α tiene la extensión más grande sobre línea horizontal de temperatura eutéctica [3].

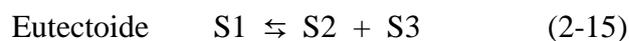
Sujeto a ciertas suposiciones, se puede demostrar que una curva como la de FC en la figura 2-12.a, que la extrapolación que entra en la región homogénea α es imposible. En sentido estricto, esta conclusión se aplica sólo a la porción de FC en las cercanías de C, y una curva como la de la figura 2-12.b es posible, aunque improbable [3].



El tipo general de diagrama eutéctico es como se muestra en la figura 2-11.b. Implica que un aumento continuo en la composición de la solución sólida sobre la curva de solidus desciende de A a C. Esto implica que a medida que la temperatura desciende, la red del metal base A puede tomar continuamente cantidades crecientes de B en solución sólida, siempre y cuando el equilibrio en cuestión se dé con la fase líquida. Puede, sin embargo, suceder que cuando la temperatura cae, la red ya no puede acomodar tantos átomos de soluto, y en este caso la curva de solidus es de la forma mostrada en la figura 2-13, y presenta una solubilidad máxima por encima de la temperatura eutéctica. El sistema plata-plomo es un ejemplo de este tipo [3].

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

Casos típicos de invariantes tipo eutécticos son los siguientes:



[9]

2.3- 3 Sistemas peritéticos:

El diagrama de equilibrio de la figura 2-11.b es el diagrama eutéctico típico que se forma cuando cada metal disminuye el punto de solidificación del otro. En algunos sistemas donde se forman dos soluciones sólidas, el punto de la solidificación un metal se eleva mediante la adición del otro, y el diagrama típico de equilibrio es de la forma mostrada en la figura 2-14.

Aquí la parte de la fase líquida AP representa el equilibrio entre la fase líquida y la de una solución sólida, la línea solidus correspondiente es CA. La línea liquidus PB representa el equilibrio entre el líquido y la solución sólida B y su línea solidus está dada por la curva DB. A la temperatura de la línea horizontal CDP, la fase líquida de composición P está en equilibrio con α de composición C, y β de composición D, y al pasar a través de esta temperatura todas las aleaciones de composiciones entre C y P tendrán, en condiciones de equilibrio, que experimentar la reacción peritética.



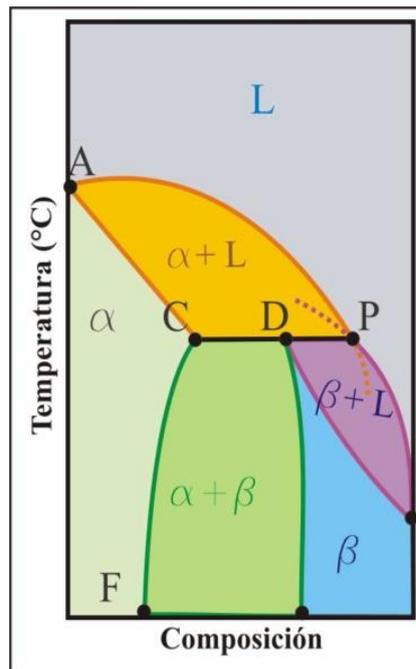


Figura 2-14: Sistema peritético simple. La extrapolación de las curvas AP y BP deben entrar en una región de dos fases, como se muestra en línea de puntos [3].

De acuerdo al principio general, las dos curvas AP y PB de la figura 2-14 en la extrapolación, deben entrar en un campo de dos fases ($\alpha + \text{líquido}$) y ($\beta + \text{líquido}$), como se muestra en línea de puntos [3].

Aunque la reacción peritética es normalmente isotérmica, en la reacción inicial $\alpha + L \rightleftharpoons \beta$, β nuclea en la interfase α/L y rápidamente forma una capa que aísla la fase α del líquido, luego la transformación ocurre por difusión a través de esa envoltura peritética mientras la temperatura cae por debajo de la temperatura peritética T_p .

Según St. John y col. la velocidad de la transformación peritética está controlada por la difusión a través de la envoltura peritética. Ellos clasifican los sistemas peritéticos según la forma del diagrama de fases lo que permite una fácil predicción de la constante de velocidad relativa [11].

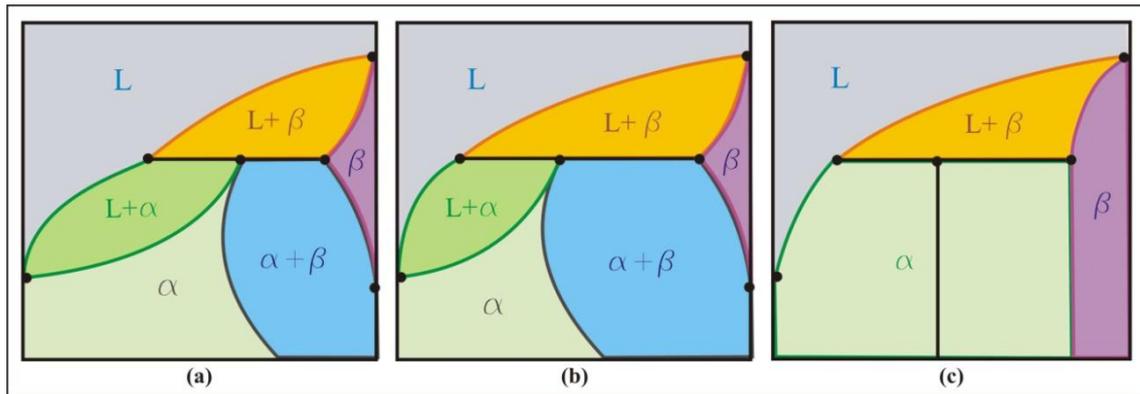
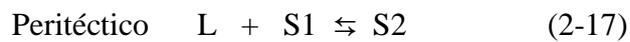


Figura 2-15: Posibles formas del diagrama de fases peritéticas $L + \beta \leftrightarrow \alpha$ [11].

Los eutécticos y peritéticos son dos grandes tipos de equilibrios invariantes en un sistema binario.

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

Casos típicos de invariantes tipo peritéticos son los siguientes:



[3]

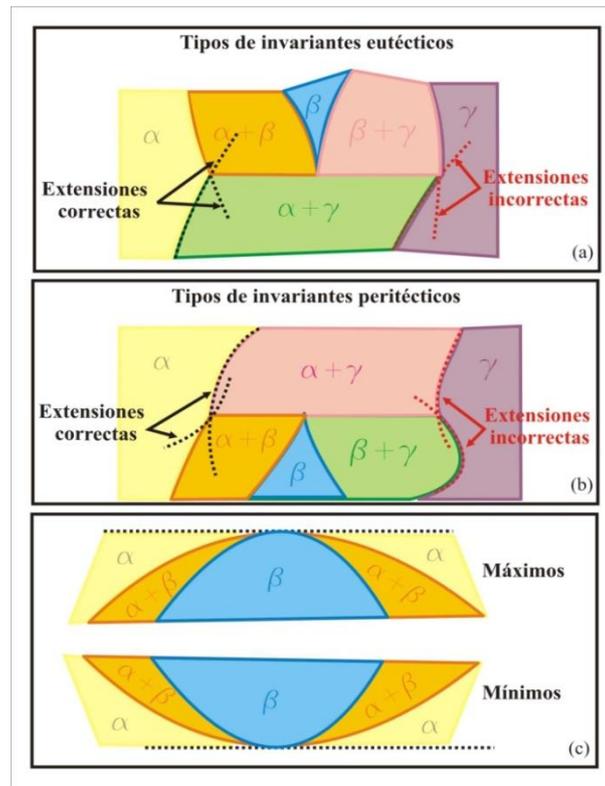


Figura 2-16: Algunas construcciones topológicas de diagramas de fases indicando las reglas de construcción [14].

La figura 2-16 muestra algunas reglas de construcción para los diagramas con invariantes eutécticos y peritécticos, respetando las reglas de construcción de Hume-Rothery [14].

2.3- 4 Fases Intermedias

Además de los tres campos de fases de soluciones sólidas terminales α , β , y ϵ , el diagrama de la figura 2-17 presenta otros cinco campos en fase sólida, γ , δ , δ' , η y σ , con composiciones intermedias. Tales fases se denominan fases intermedias. Muchas fases intermedias, tienen amplios rangos de homogeneidad. Sin embargo, muchos otros tienen muy poco o ningún rango de homogeneidad significativa.

Como se mencionó anteriormente, en las aleaciones, los compuestos químicos pueden ser estequiométricos o no. Si son estequiométricos, tienen una fórmula química definida. O bien, puede ocurrir un grado determinado de sustitución atómica que da lugar a desviaciones con respecto a la estequiometría. En un diagrama de fases, los compuestos que aparecen como una sola línea vertical son los compuestos estequiométricos, esta línea se denomina *line compound*. Los compuestos que aparecen como un intervalo de composición son los no estequiométricos [13].

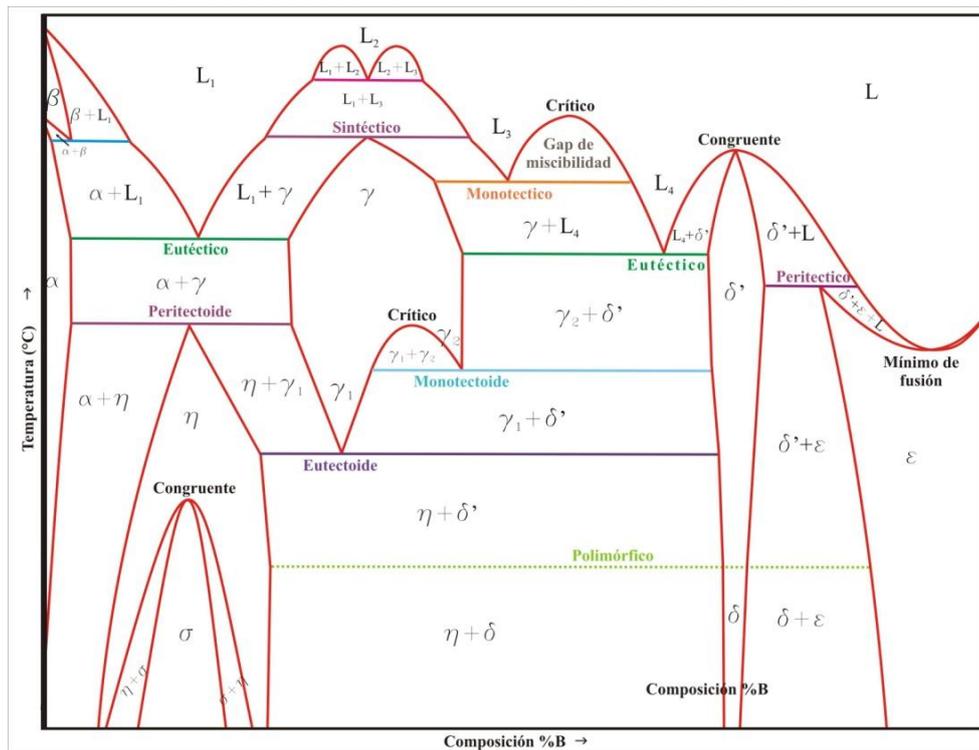


Figura 2-17: Diagrama de fases hipotético, que muestra las fases intermedias formadas por diferentes reacciones invariantes y transformaciones polimórficas [13].

2.3- 4 Fase intermedia de fusión congruente

Cuando una fase cambia en otra isotérmicamente (a temperatura constante) y sin ninguna modificación en composición química, se dice que es un cambio de fase congruente o una transformación congruente. Todos los metales puros solidifican congruentemente. Las fases intermedias se llaman así porque son únicas y se presentan entre las fases terminales en un diagrama de fases. Si la fase intermedia tiene un intervalo reducido de composición, como sucede en los compuestos intermetálicos y los compuestos intersticiales, entonces se representa en el diagrama como una línea vertical y se indica con la fórmula química del compuesto. La figura 2-18 muestra la fase intermedia de la aleación como una línea vertical [9].

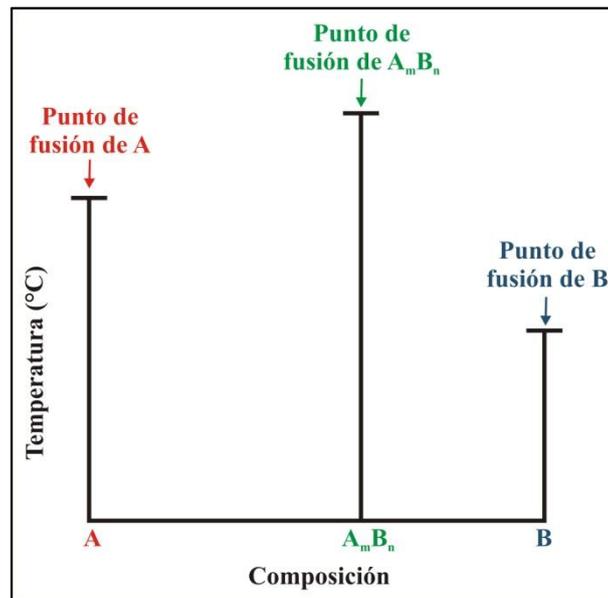


Figura 2-18: Composición y punto de fusión de A puro, B puro y un compuesto A_mB_n [9].

2.3- 5 Regla de la palanca en campos bifásicos

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

En el ejemplo de la figura 2-19 el punto P representa la ubicación en un diagrama de fases binario ficticio (de componentes X e Y) de una aleación de composición C_P a una temperatura T₀. A esta temperatura y para esta composición se encuentran en equilibrio la fase α de composición C_α y la fase β de composición C_β. La regla de la palanca permite establecer las siguientes relaciones:

$$\frac{\text{masa de la fase } \alpha}{\text{masa de total de la aleación}} = \frac{PB}{AB} = \frac{C\beta - CP}{C\beta - C\alpha} \quad (2-20)$$

$$\frac{\text{masa de la fase } \beta}{\text{masa de total de la aleación}} = \frac{PA}{AB} = \frac{CP - C\alpha}{C\beta - C\alpha} \quad (2-21)$$

[9]

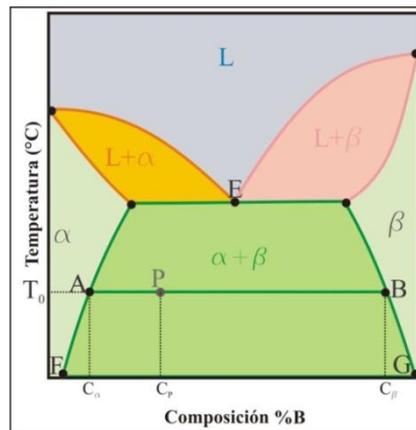


Figura 2-19: Diagrama de fases binario ficticio de dos componentes [9].

2.3- 6 Microestructura

Las propiedades de una aleación no sólo dependen de las proporciones de las fases, sino también en cómo se organizan estructuralmente a nivel microscópico. Por lo tanto, la microestructura se especifica por el número de fases, sus proporciones, su disposición en el espacio y de su historia térmica.

Los diagramas de fase son de ayuda para comprender y predecir las microestructuras de los diferentes compuestos en equilibrio. Esto significa que los cambios de temperatura, ya sea durante el enfriamiento o durante el calentamiento, deben ser lo suficientemente lentos como para lograr que se alcancen a redistribuir los elementos aleantes (por difusión), según el diagrama de fases.

2.4- Diagramas ternarios

Cuando se añade un tercer componente a un sistema binario, ilustrar las condiciones de equilibrio en dos dimensiones se vuelve más complicado. Una opción es añadir una tercera dimensión, a la composición de la base, formando un diagrama ternario que tiene diagramas binarios como sus lados verticales.

Esto se puede representar como una proyección isométrica modificada, tal como se muestra en la figura 2-20.a. En este caso, los límites de los campos de una sola fase (líneas liquidus, solidus y solvus en los diagramas binarios) se convierten en superficies; las áreas de una y dos fases se convierten en volúmenes; las líneas trifásicas se convierten en volúmenes; y los puntos de cuatro fases, que no se muestran en la figura 2-20, pueden existir en un plano invariante.

La composición de un líquido eutéctico binario, que es un punto en un sistema de dos componentes, se convierte en una línea en un diagrama ternario, como se muestra en la figura 2-21.

De este modo, la representación de un diagrama de equilibrio de fases de un sistema ternario necesita un modelo tridimensional. Se requieren dos dimensiones para indicar la variación en composición y una tercera dimensión para la variación de temperatura. Por esto, el diagrama consiste en un prisma de base triangular en cuyos lados se encuentran los diagramas binarios de los componentes puros de cada extremo. La altura del prisma representa la temperatura del sistema. En la figura 2-20.b se muestra un diagrama ternario ficticio completo de componentes puros A, B y C. Tres binarios tipo eutécticos conforman los lados del prisma (se omite el diagrama BC para mantener la claridad del diagrama) [13].

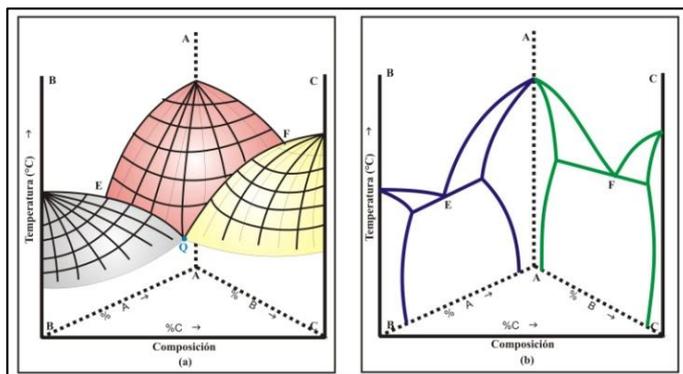


Figura 2-20: Representación de un diagrama de equilibrio de fases de un sistema ternario. Se requieren dos dimensiones para indicar la variación en composición y una tercera dimensión para la variación de temperatura [13].

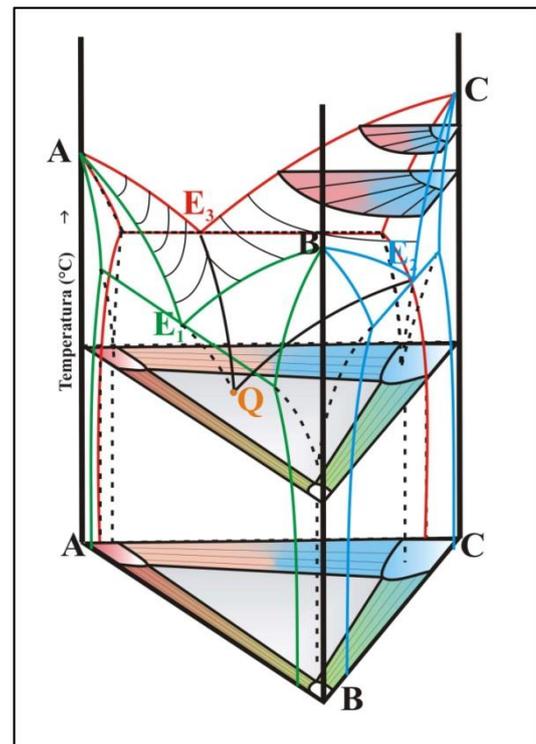


Figura 2-21: Modelo de un diagrama de fases de un sistema ternario de componentes A, B, y C. Los caras verticales del prisma representan los diagramas binarios de los sistemas A-B, A-C y B-C. Los diagramas binarios presentan invariantes eutécticos E1, E2 y E3 [9].

En la figura 2-20.a se puede observar un punto Q en el interior del prisma que representa un invariante eutéctico ternario. Es una reacción de tipo:



La composición de una aleación ternaria puede ser indicada en el triángulo equilátero (plano horizontal en el prisma, perpendicular al eje de temperatura) cuyos vértices representan el 100 % de los componentes puros de la aleación. Este marco de referencia triangular se conoce como triángulo de Gibbs. En la figura 2-22, los componentes puros se indican con las letras A, B y C.

La determinación de la composición de un determinado punto en un diagrama triangular simple, se efectúa de la siguiente manera. Se trazan líneas perpendiculares desde los vértices a sus lados opuestos. La longitud total de cada línea equivale al 100% del componente considerado. Se



acostumbra subdividir el triángulo con líneas equidistantes paralelas a los lados del triángulo marcando, por ejemplo, intervalos de 10 % en porcentaje atómico o en peso. Cualquier punto del diagrama que se encuentra a la misma altura respecto de un determinado componente, de manera que determinando la altura a la que el punto se encuentra respecto de dos de los componentes se deduce inmediatamente su composición [13].

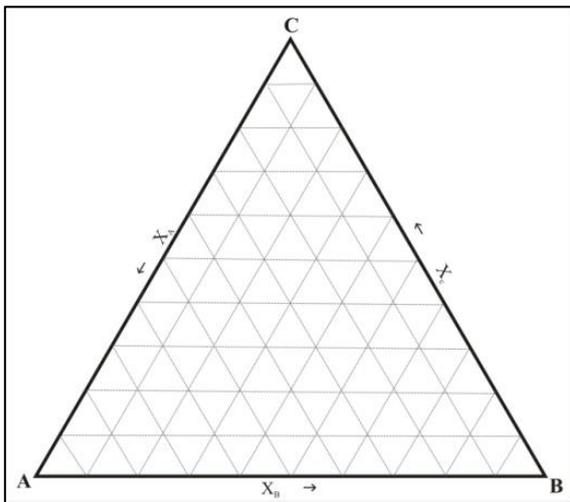


Figura 2-22: Red de composición triangular para la sección isotérmica. X es la composición de cada componente en fracción molar o porcentaje atómico [13].

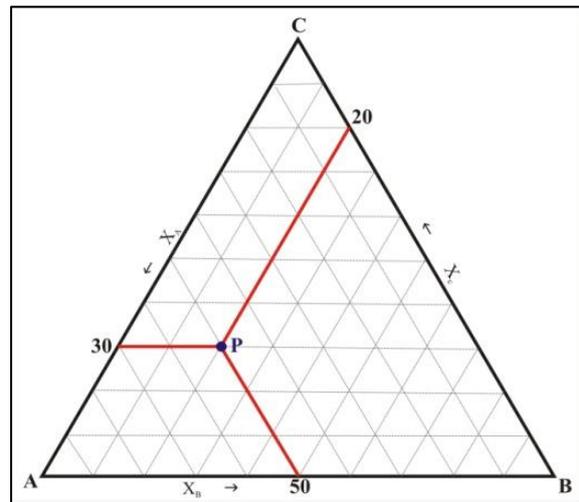


Figura 2-23: Determinación de la composición de la aleación P en el triángulo de Gibbs [9].

Todos los puntos sobre una línea paralela al lado BC contienen el mismo porcentaje de A. Las líneas paralelas al lado AC representan los puntos de composición B constante, y las líneas paralelas al lado AB representan los puntos de composición C constante. Por ejemplo, la aleación de composición indicada con la letra P en el triángulo de Gibbs de la figura 2-23 tiene una composición: A 50 % - B 20 % - C 30 % [9].

2.4- 1 Cortes isotérmicos en diagramas ternarios

En la figura 2-21 se observa un corte isotérmico (sombreado en perspectiva y también proyectado sobre la base del prisma) a una temperatura por debajo del eutéctico ternario Q. Este corte se muestra en la figura 2-24 y en él se pueden resaltar los siguientes detalles:

- i. Los campos de una fase están representados por un área. Tal es el caso de las áreas A, B y C que corresponden a los campos de las soluciones sólidas ternarias provenientes de los componentes puros A, B y C. Las líneas que limitan estas áreas representan las composiciones de la fase en equilibrio con otras fases.
- ii. Los campos de dos fases están representados por áreas atravesadas por líneas denominadas líneas de compatibilidad (tie-lines). Todas las aleaciones cuyas composiciones se encuentren

sobre una de estas líneas consisten de dos fases, siempre de la misma composición, y sobre las cuales se puede aplicar la regla de la palanca para sistemas binarios para encontrar las cantidades relativas de cada una de las fases. En la figura 2-24 se pueden observar tres campos de dos fases: A+B, A+C, y B+C.

iii. Los campos de tres fases están representados por triángulos. Se denominan triángulos de compatibilidad (tie-triangles). Todas las aleaciones con composición ubicada dentro de estos triángulos presentan las mismas tres fases en equilibrio, cuyas composiciones están dadas por los vértices. En la figura 2-24 se observa un triángulo de compatibilidad A+B+C [3].

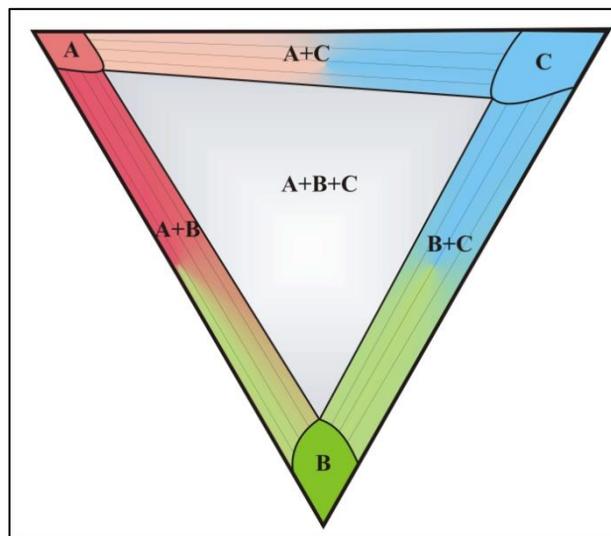


Figura 2-24: Corte isotérmico por debajo del eutéctico ternario Q del diagrama tridimensional de la figura 2-20. Se indican los campos de una fase (A, B y C), campos de dos fases (A+B, A+C y C+B) con tie-lines y el campo de tres fases (A+B+C) [9].

2.4- 2 Regla de la palanca ternaria

Las cantidades relativas de las tres fases en equilibrio en un campo trifásico pueden ser obtenidas mediante la construcción de un esquema como el indicado en la figura 2-25.a. En esta figura el punto P representa la composición de una aleación dentro del triángulo de compatibilidad de las fases α , β y γ . Si se trazan rectas que partan desde cada uno de los vértices α , β y γ y que pasen por el punto P, las mismas interceptan los lados opuestos del triángulo en los puntos R, S y T respectivamente. Las cantidades relativas de cada una de las fases presentes en la aleación P (suponiendo que las composiciones están dadas en % en peso) están dadas por las siguientes relaciones geométricas:

$$\frac{\text{masa de la fase } \alpha}{\text{masa de total de la aleación}} = \frac{\text{Segmento RP}}{\text{Segmento R}\alpha} \quad (2-23)$$

$$\frac{\text{masa de la fase } \beta}{\text{masa de total de la aleación}} = \frac{\text{Segmento SP}}{\text{Segmento S}\beta} \quad (2-24)$$

$$\frac{\text{masa de la fase } \gamma}{\text{masa de total de la aleación}} = \frac{\text{Segmento TP}}{\text{Segmento T}\gamma} \quad (2-25)$$

[9]

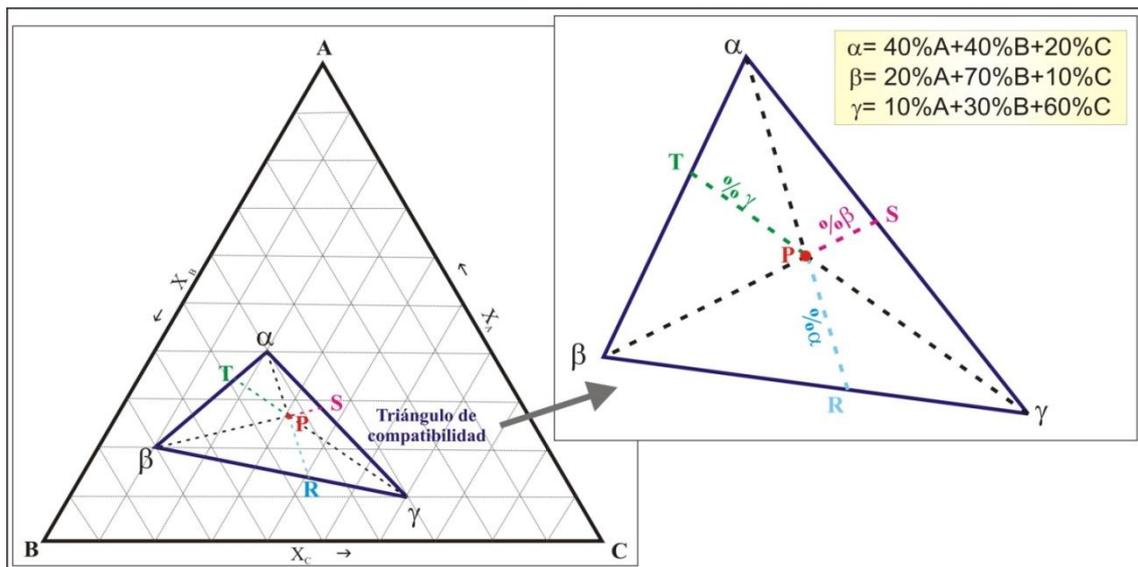


Figura 2-25.a: Esquema utilizado para determinar las cantidades relativas de fase α , fase β y fase γ presentes en la aleación P ubicada dentro del triángulo de compatibilidad $\alpha\beta\gamma$ [3].

La figura 2-25.b muestra como se determina la composición de un punto sobre una línea de correspondencia aplicando la regla de fases. Se determinan las composiciones en el triángulo de Gibbs de los extremos y se calcula la composición del punto P como se indica en la imagen. El resultado concuerda con la composición que se observa dentro del diagrama. Se puede aplicar la regla de la palanca.

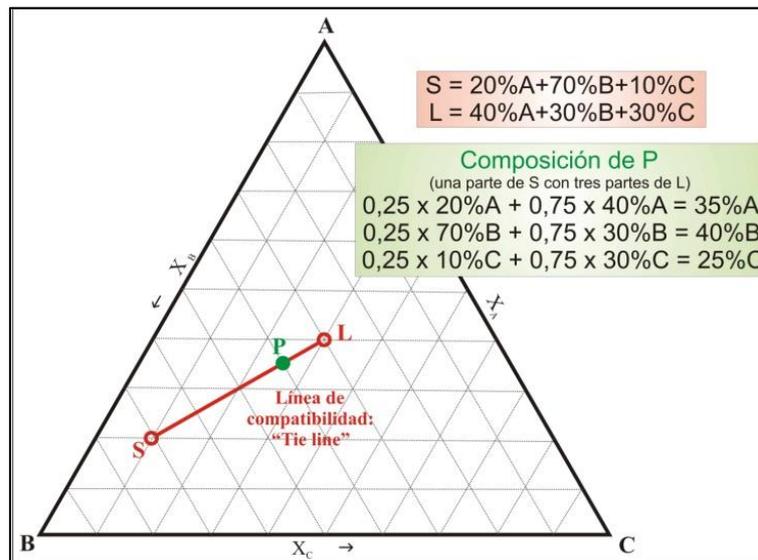


Figura 2-25.b: Determinación de composiciones sobre una línea de correspondencia [15].

2.4- 3 Diagramas ternarios con fase intermedia ternaria

En la figura 2-26 se presenta un corte isotérmico de un sistema ternario de componentes W, X y Z, en el cual se observa, además de los campos monofásicos de las soluciones sólidas ternarias terminales, un área o campo monofásico correspondiente a un compuesto o fase ternaria intermedia Y.

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

1. Existen, además de los cuatro campos de una fase antes mencionados, seis campos de dos fases (las franjas X+W, W+Z, X+Z, W+Y, Y+Z y X+Y) y tres campos de tres fases (los triángulos W+Y+X, W+Z+Y y X+Y+Z).
2. Una aleación de composición P como la indicada en la figura se encuentra en un campo de dos fases. Como se observa, la misma está ubicada sobre la línea de compatibilidad x y por lo tanto está compuesta (a la temperatura del corte isotérmico) de la solución sólida W de composición x en equilibrio con la solución sólida Y de composición y [3,9].

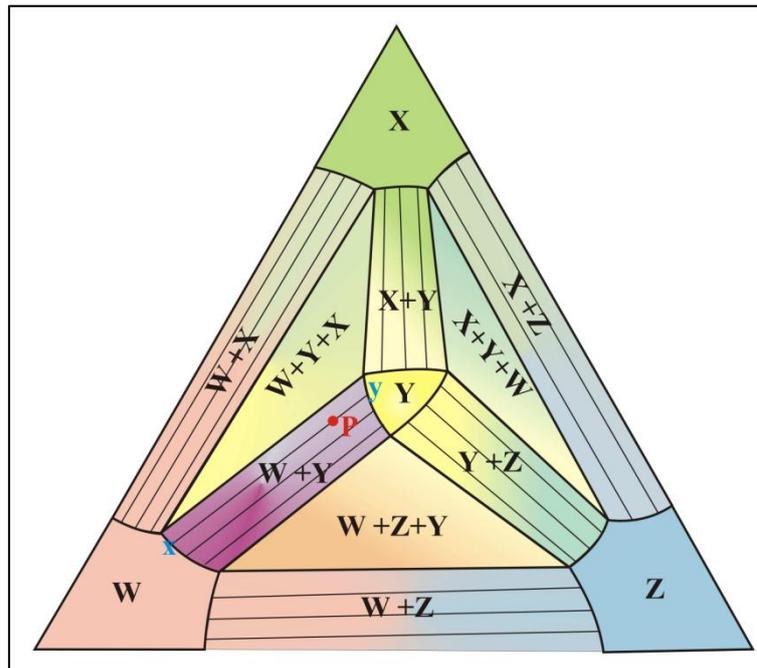


Figura 2-26: Sección isotérmica del sistema ternario W, X, Z [3].

En las figuras 2-27, las curvas CA y CF representan límites entre el campo homogéneo fase α y el campo de dos fases (α + líquido), el campo (α + β). *Se trata de un principio general que en todos los casos en que se producen esas intersecciones en cualquier parte de un diagrama de equilibrio si se extrapolan las curvas más allá de su intersección deben pasar a regiones de dos fases, como se indica en la figura 2-27.b.*

E la figura 2-27.c, la extrapolación de las curvas CA y CF representan límites entre el campo homogéneo fase α y el campo ($L + \alpha + \beta$). Dicha extrapolación también es correcta.

Se puede demostrar que una curva como la FC en la figura 2-27.a, que se extrapola de modo que entra en la región homogénea α es imposible. Sucede lo mismo con la figura 2-27.c [15].

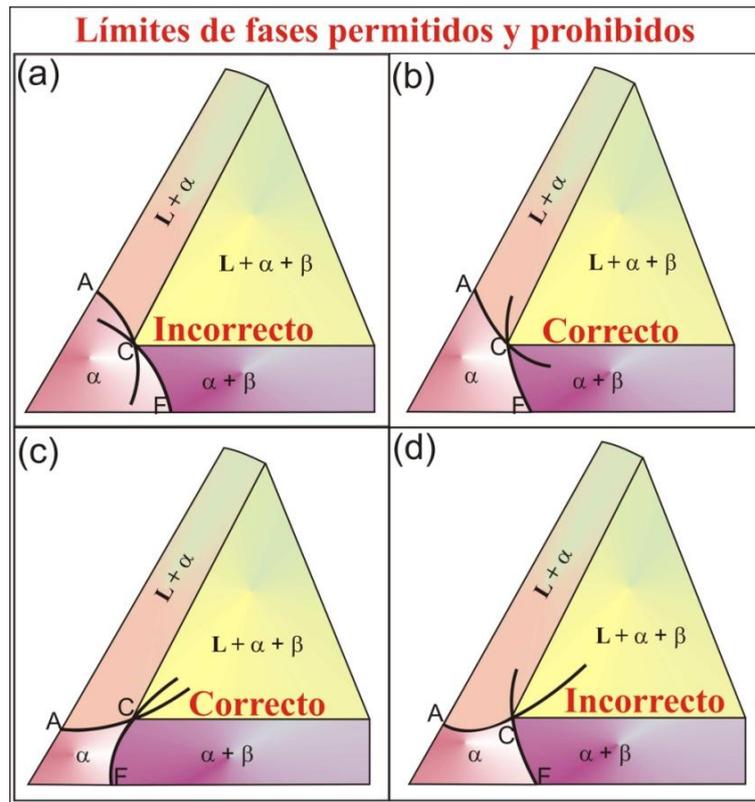


Figura 2-27: Ilustración de una esquina de un diagrama ternario. Formas correctas e incorrectas de trazar los límites de fases [15].

3- Antecedentes

En este capítulo se muestran los aspectos más importantes en los sistemas metalúrgicos bajo análisis. Se detallan los antecedentes de la bibliografía de los diagramas de fases estudiados, tales como elementos constitutivos y diagramas de fases binarios y ternarios que sirven como base de partida para el presente trabajo

3.1- Elementos constitutivos

3.1- 1 Hierro

El hierro (símbolo químico: Fe) es un elemento de transición del grupo VIII de la tabla periódica (Figura 3.1). Presenta dos transformaciones alotrópicas, una a 912 °C y otra a 1394 °C. Por debajo de 912 °C tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc), tipo W (figura 3-2.a), de parámetro de red $a = 0,2866$ nm, denominada Fe(α) o ferrita. Entre 912 y 1394 °C tiene una estructura cúbica centrada en las caras (fcc), tipo Cu (figura 3-2.b), con parámetro de red $a = 0,3647$ nm, denominada Fe(γ) o austenita. Por arriba de 1394 °C tiene una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (bcc), tipo W, con parámetro de red $a = 0,2931$ nm, denominada Fe(δ). La temperatura de fusión del Fe es 1538 °C (a presión atmosférica) [1].

Representativos (grupo principal)		Código de colores de los elementos a temperatura y presión normales										Representativos (grupo principal)											
1	2											13	14	15	16	17	18						
IA	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA						
1	2											13	14	15	16	17	18						
H	He											B	C	N	O	F	Ne						
1.0079												10.811	12.011	14.007	15.999	18.998	20.180						
3	4											5	6	7	8	9	10						
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne						
6.941	9.012											10.811	12.011	14.007	15.999	18.998	20.180						
11	12											11	12					13	14	15	16	17	18
Na	Mg											IB	IIB					IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
22.990	24.305											69.723	72.61					26.982	28.086	30.974	32.066	35.453	39.948
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36						
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
39.098	40.078	44.956	47.88	50.942	51.996	54.938	55.845	58.933	58.69	63.546	65.39	69.723	72.61	74.922	78.96	79.904	83.8						
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
85.468	87.62	88.906	91.224	92.906	95.94	98	101.07	102.906	106.42	107.868	112.411	114.82	118.71	121.76	127.60	126.905	131.29						
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86						
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
132.905	137.327	138.906	178.49	180.948	183.84	186.207	190.23	192.22	195.08	196.967	200.59	204.383	207.2	208.980	209	210	222						
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112						114						
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub												
223	226.025	227.028	261	262	263	262	265	266	269	272	277												
Lantánidos (tierras raras)		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71								
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu								
		140.115	140.908	144.24	145	150.36	151.964	157.25	158.925	162.5	164.93	167.26	168.934	173.04	174.967								
Actínidos		90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103								
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr								
		232.038	231.036	238.029	237.048	244	243	247	247	251	252	257	258	259	262								

Figura 3-1: Tabla periódica. Se remarca la ubicación de los elementos bajo estudio.

3.1- 2 Estaño

El estaño (símbolo químico: Sn) pertenece al grupo IVA de la tabla periódica (figura 3.1), junto con el carbono (C), el silicio (Si), el germanio (Ge) y el plomo (Pb). Presenta una transformación alotrópica a los 13 °C. Por debajo de esta temperatura tiene una estructura cúbica tipo diamante (figura 3-2.b) de parámetro de red $a = 0,64892$, denominada Sn(α) (también conocida como estaño gris). Por arriba de 13 °C presenta una estructura tetragonal centrada en el cuerpo (bct), (figura 3-2.d) con parámetros de red $a = 0,58316$ nm y $c = 0,31815$ nm, denominada Sn(β) (también conocida como estaño blanco). La temperatura de fusión del Sn es 232 °C (a presión atmosférica) [1].

3.1- 3 Circonio

El circonio (símbolo químico: Zr) es un elemento de transición que pertenece al grupo IVB de la tabla periódica (figura 3.1). Comparte este grupo con el titanio (Ti), el hafnio (Hf) y el rutherfordio (Rf). Presenta una transformación alotrópica a 863 °C. Por debajo de esta temperatura tiene una estructura cristalina hexagonal compacta (hcp), tipo Mg (figura 3-2.e), con parámetros de red $a = 0,3232$ nm y $c = 0,5148$ nm, denominada Zr(α). Por arriba de 863 °C tiene una estructura cúbica centrada el cuerpo (bcc), tipo W, con parámetro de red $a = 0,3609$ nm, denominada Zr(β). La temperatura de fusión del Zr es 1855 °C (a presión atmosférica) [1].

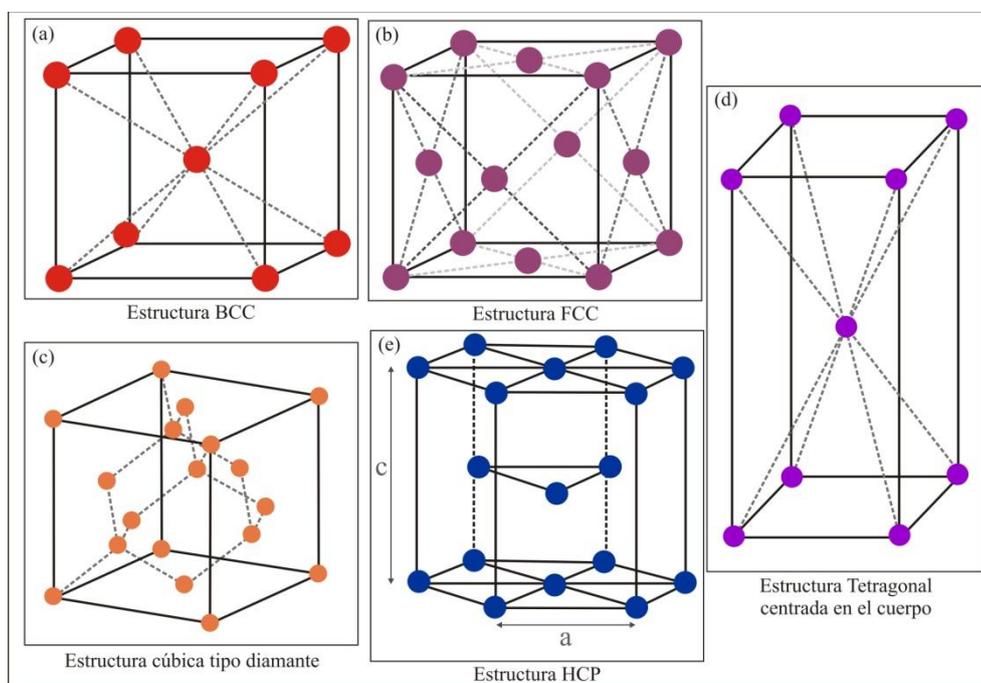


Figura 3-2: Diferentes estructuras cristalinas de los elementos estudiados.

3.2- Diagramas binarios

3.2- 1 Sistema Fe-Zr

El diagrama de fases del sistema binario Fe-Zr ha sido estudiado por diversos autores. De las dos últimas décadas pueden destacarse los trabajos de las referencias [19-26]. Se toma como referencia principal para el diagrama de fases de este binario la revisión realizada por Arias, Granovsky y Abriata [26] (figura 3-3.a). En él se indican, con línea llena los límites de fases evaluados, y con líneas de puntos los límites predichos o probables. La figura 3-3.b se amplía la zona de interés del diagrama, en las proximidades de la fase Zr_6Fe_{23} .

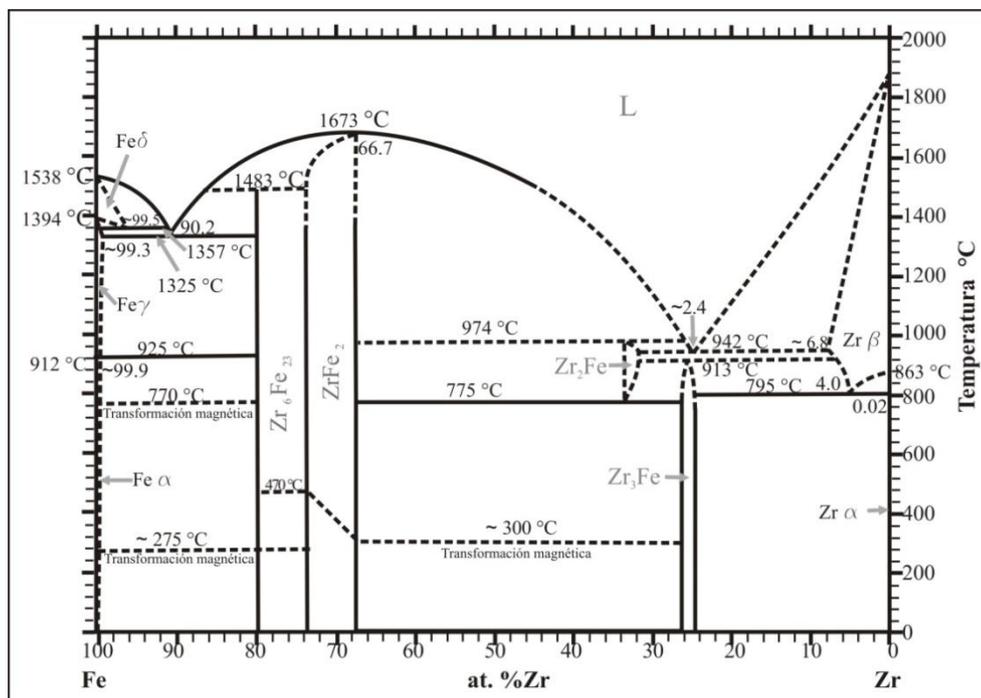


Figura 3-3.a: Diagrama de fases de Arias, Granovsky y Abriata [26].

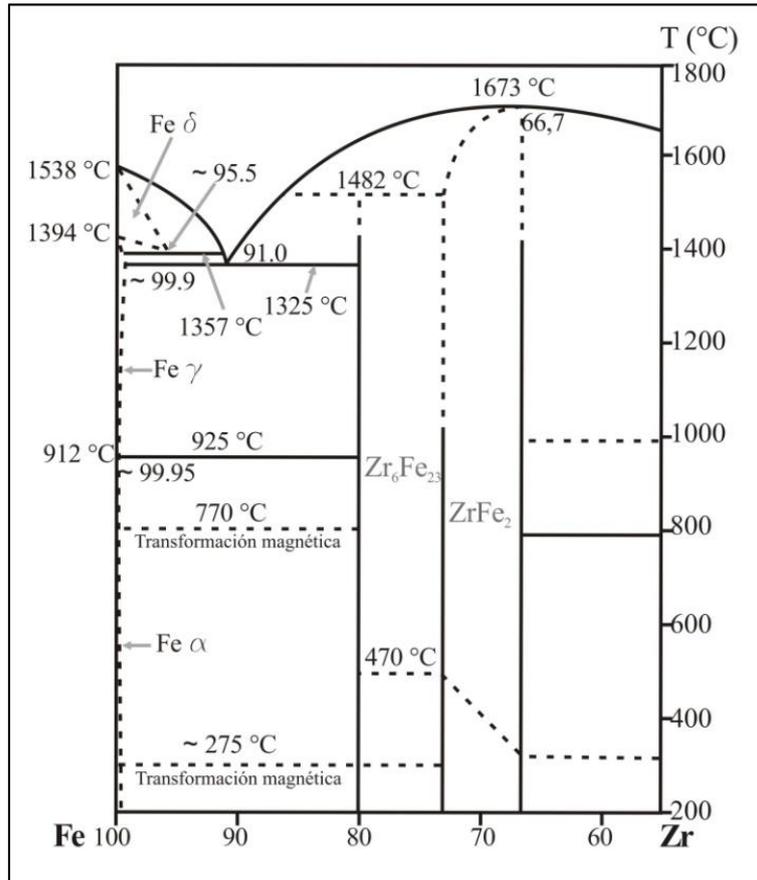


Figura 3-3.b: Diagrama de fases de Arias, Granovsky y Abriata. Proximidades de la fase Zr_6Fe_{23} [26].

Este sistema tiene las siguientes principales características:

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

Soluciones sólidas terminales:

↳ **Zr(β)**, solución sólida de alta temperatura, con solubilidad máxima de $\approx 6,8$ % at (así está en la tesis de NN). de Fe a 942 °C, temperatura a la que se produce la reacción eutéctica: $L \rightleftharpoons Zr(\beta) + Zr_2Fe$. Estructura cristalina: cúbica centrada en el cuerpo (bcc).

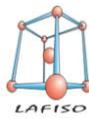
↳ **Zr(α)**, solución sólida de baja temperatura, con solubilidad máxima de $\approx 0,02$ % at. de Fe a 795 °C, temperatura a la que se produce la reacción eutéctica:

$Zr(\beta) \rightleftharpoons Zr(\alpha) + Zr_3Fe$. Estructura cristalina: hexagonal compacta (hcp).

↳ **Fe(δ)**, solución sólida de alta temperatura, con solubilidad máxima de $\approx 4,5$ % at. de Zr a 1357 °C, temperatura a la que ocurre la reacción catatética: $Fe(\delta) \rightleftharpoons L + Fe(\gamma)$. Estructura cristalina: cúbica centrada en el cuerpo (bcc).

↳ **Fe(γ)**, con solubilidad máxima de $\approx 0,7$ % at. de Zr a 1337 °C, temperatura a la que ocurre la reacción eutéctica: $L \rightleftharpoons Fe(\gamma) + Zr_6Fe_{23}$. Estructura cristalina: cúbica centrada en las caras (fcc).

↳ **Fe(α)**, solución sólida de baja temperatura, con solubilidad máxima estimada de 0,1% at. de



Zr a 925 °C, temperatura a la cual se produce la reacción peritectoide: $\text{Fe}(\alpha) \rightleftharpoons \text{Zr}_6\text{Fe}_{23} + \text{Fe}(\gamma)$.

Estructura cristalina: cúbica centrada en el cuerpo (bcc).

Fases intermedias:

↳ **Zr₃Fe**, compuesto con estructura cristalina ortorrómbica, tipo BRe_3 . Parámetros de red $a = 0,3324$ nm, $b = 1,0990$ nm y $c = 0,8810$ nm. Se forma a partir de la reacción peritectoide $\text{Zr}(\beta) + \text{Zr}_2\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Zr}_3\text{Fe}$. Su rango de existencia en composición se encuentra entre 24,0 y 26,8 % at. de Fe.

↳ **Zr₂Fe**, compuesto con estructura tetragonal centrada en el cuerpo (bct), tipo Al_2Cu , con parámetros de red $a = 0,6385$ nm y $c = 0,5596$ nm. Su rango de existencia en temperatura se ha verificado entre los 974 °C, donde se forma a través del peritético $\text{L} + \text{ZrFe}_2 \rightleftharpoons \text{Zr}_2\text{Fe}$, y los 775 °C en donde desaparece debido a la transformación eutectoide $\text{Zr}_2\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Zr}_3\text{Fe} + \text{ZrFe}_2$.

Dentro de este rango de temperaturas su composición varía entre 31,0 y 33,3 % at. de Fe.

↳ **ZrFe₂**, fase cúbica de Laves (C15), tipo MgCu_2 con parámetro de red $a = 0,704$ nm. Funde congruentemente a 1673 °C en la composición estequiométrica. Es estable en un rango de composición comprendido entre 66,0 y 73,0 % at. de Fe.

↳ **Zr₆Fe₂₃**, compuesto con estructura cúbica, tipo $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$, con parámetro de red $a = 1,1691$ nm. Se forma por la reacción peritética $\text{ZrFe}_2 + \text{L} \rightleftharpoons \text{Zr}_6\text{Fe}_{23}$, a 1482 °C. Existe en la composición de su estequiometría, 79 % at. de Fe.

Modificaciones al diagrama Zr-Fe

Trabajos posteriores al de Granovsky y Arias [26] han confirmado (Abraham y col. [23]) o han puesto en duda (Stein y col. [25]) la existencia de la fase $\text{Zr}_6\text{Fe}_{23}$.

Stein [25] propone el diagrama de fases que se muestra en la figura 4-3, indicando que el equilibrio no se alcanza porque los tiempos de tratamientos térmicos no son los suficientemente grandes; es decir, porque la fase $\text{Zr}_6\text{Fe}_{23}$ es metaestable a esta temperatura o porque la fase se estabiliza por impurezas. Stein sugiere que la presencia de oxígeno en la aleación estabiliza a la fase $\text{Zr}_6\text{Fe}_{23}$ y por esto, no pertenece al diagrama binario Fe-Zr. Indica también que en el sistema Fe-Zr-Si, la fase se estabiliza con el agregado de Si.

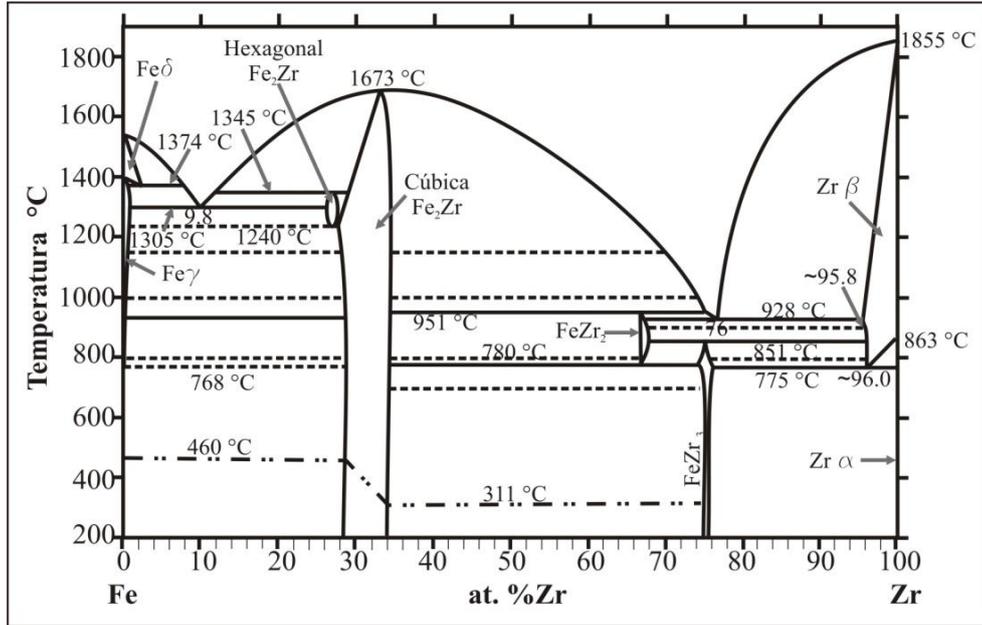


Figura 3-4: Diagrama de fases de Stein y col [25].

3.2- 2 Sistema Zr-Sn

Se toma como referencia principal para el diagrama de fases de este binario la revisión realizada por Abriata y col. [21]. En la figura 3-5 se presenta el diagrama de fases presentado en esta revisión.

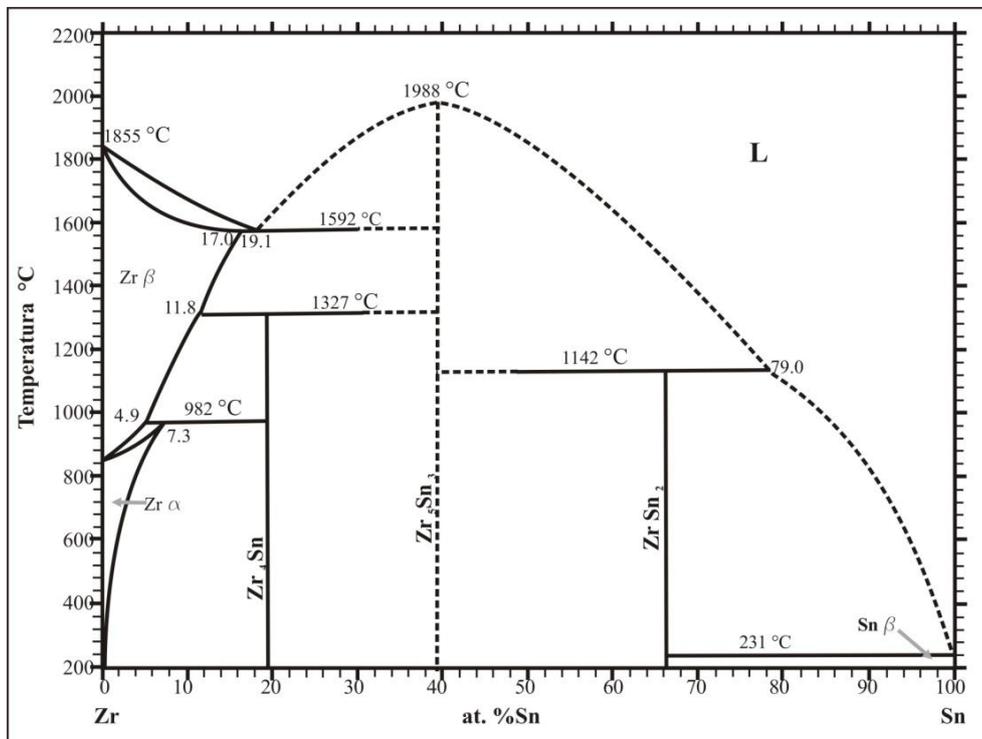
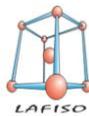


Figura 3-5: Diagrama de fases de Abriata y col. [21].



Este sistema tiene las siguientes principales características:

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

Soluciones sólidas terminales:

→ **Zr(β)**, solución sólida de alta temperatura, con solubilidad máxima de $\approx 17,0$ % at. de Sn a 1592 °C, temperatura a la que se produce la reacción eutéctica: $L \rightleftharpoons Zr(\beta) + Zr_5Sn_3$.

Estructura cristalina: cúbica centrada en el cuerpo (bcc).

→ **Zr(α)**, solución sólida de baja temperatura, con solubilidad máxima de $\approx 7,3$ % at. de Sn a 982 °C, temperatura a la que se produce la reacción peritectoide: $Zr(\beta) + Zr_4Sn \rightleftharpoons Zr(\alpha)$.

Estructura cristalina hexagonal compacta (hcp).

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

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

Fases intermedias:

→ **Zr₄Sn**, compuesto con estructura cúbica tipo A15, tipo Cr₃Si, con parámetro de red $a = 0,5631$ nm. Se forma a los 1327 °C a través de la reacción peritectoide: $Zr(\beta) + Zr_5 \rightleftharpoons Sn_3 Zr_4Sn$. Está ubicado en el 20 % at. de Sn.

→ **Zr₅Sn₃**, compuesto de estructura cristalina hexagonal, tipo Mn₅Si₃, con parámetros de red $a = 0,8460$ nm y $c = 0,5780$ nm. Funde congruentemente a los 1988 °C. Según Abriata y col. está ubicado en el 40 % at. de Sn.

→ **ZrSn₂**, compuesto con estructura ortorrómbica centrada en las caras, tipo TiSi₂, con parámetros de red $a = 0,9573$ nm, $b = 0,5644$ nm y $c = 0,9927$ nm. Se forma a los 1142 °C por la reacción peritética $Zr_5Sn_3 + L \rightleftharpoons ZrSn_2$. Está ubicado en el $66,7$ % at. de Sn.

Modificaciones al diagrama Zr-Sn

Abriata y col. mencionan una probable fase adicional, el compuesto Zr₅Sn₄, informada por primera vez por Rossteutscher y col. [27]. Según estos últimos autores esta fase intermedia tiene una concentración aproximada al 45 % at. de Sn, y le adjudican una estructura cristalina hexagonal tipo Ti₅Ga₄ (perteneciente al mismo grupo espacial que Zr₅Sn₃), con parámetros de red $a = 0,8759$ nm y $c = 0,5916$ nm.

En 1990 Kwon y col. [28] presentan un estudio experimental de la zona del diagrama de fases Zr-Sn comprendido entre los compuestos Zr₅Sn₃ y Zr₅Sn₄. En este trabajo logran mejores resultados de rayos-X utilizando muestras sinterizadas frente a muestras fundidas, confirman la estructura cristalina del Zr₅Sn₄ dada por Rossteutscher y col., y trazan un diagrama de fases

provisional del sistema Zr-Sn, modificando el presentado por Abriata y col. al incluir la fase intermedia Zr_5Sn_4 (figura 3-6). En este diagrama Kwon y col. proponen a los dos compuestos Zr_5Sn_3 y Zr_5Sn_4 como compuestos lineales estequiométricos (Zr_5Sn_3 con 37,5 %at. de Sn, y Zr_5Sn_4 con 44,4 % at. de Sn) ordenados a baja temperatura, y una solución sólida del tipo Zr_5Sn_{3+x} a alta temperatura.

En 1992 Roberti [17] propone una serie de modificaciones al diagrama de fases en la región más rica en Zr. Estas modificaciones se muestran en el diagrama de la figura 3-7.

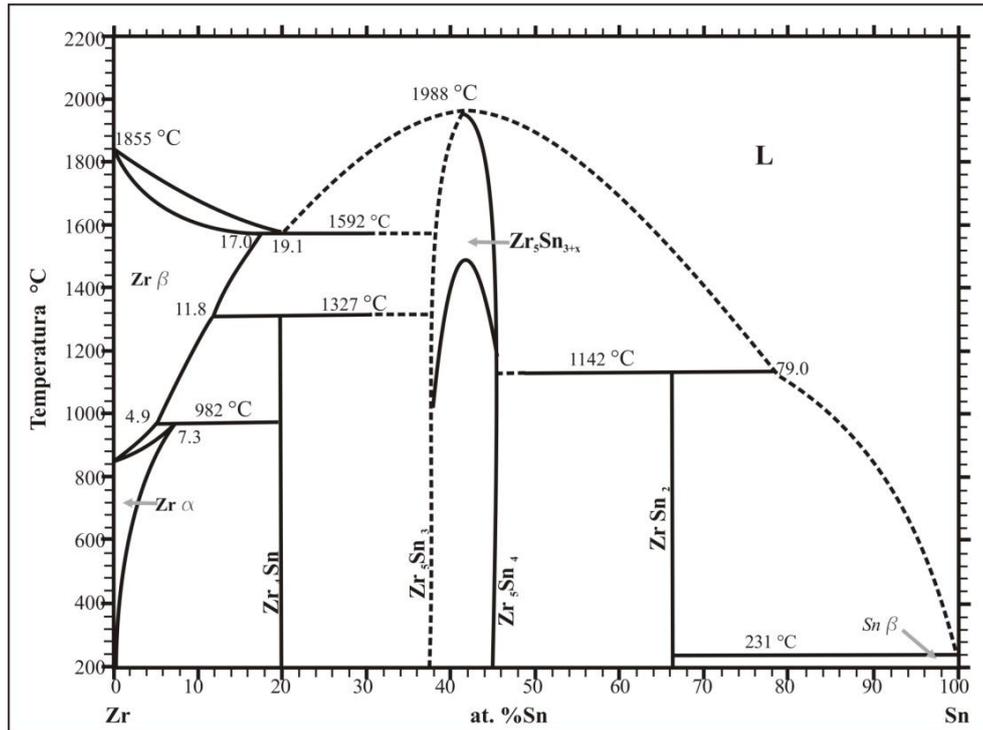


Figura 3-6: Diagrama de fases de Kwon y col. [28].

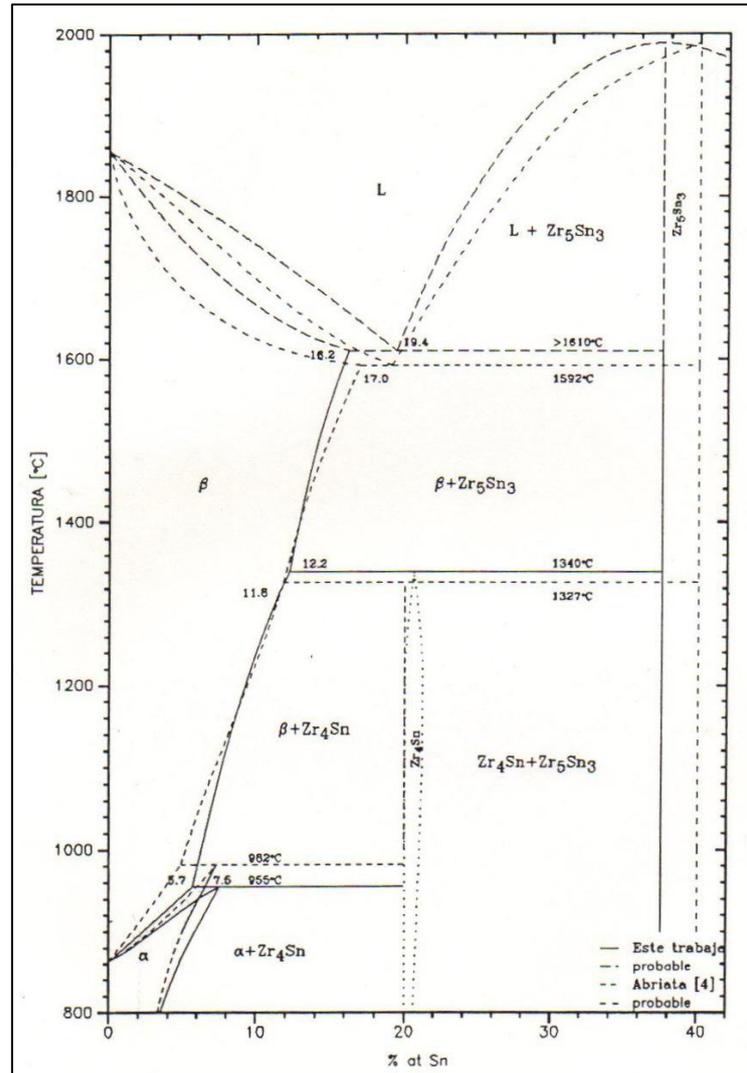
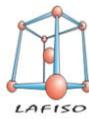


Figura 3-7: Modificaciones al diagrama de fases Zr-Sn en la zona rica en Zr propuesto por Roberti [17].

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

- La solubilidad máxima de Sn en Zr(β) se produce a los 1610 °C (1592 °C) y es de 16.2 % (17.0 %) at. de Sn.
- La solubilidad máxima de Sn en Zr(α) se produce los 955 °C (982 °C) y es de 7,5 % (7.3 %) at. de Sn.
- La reacción eutéctica $L \rightleftharpoons Zr(\beta) + Zr_5Sn_3$ se produce a una temperatura mayor a 1610 °C (1592 °C), y para una composición de 19,4 % (19,1 %) at. de Sn.
- La reacción peritectoide $Zr(\beta) + Zr_5Sn_3 \rightleftharpoons Zr_4Sn$ se produce a una temperatura de 1340 °C (1327 °C), y para una composición de 20,0 % at. (20 %) de Sn.
- La reacción peritectoide $Zr(\beta) + Zr_4Sn \rightleftharpoons Zr(\alpha)$ se produce a una temperatura de 955 °C (982 °C), y para una composición de 7,5 % at. (7,3 %) de Sn.



En este mismo trabajo Roberti sitúa al compuesto Zr_5Sn_3 en el diagrama de fases en su composición estequiométrica (37.5 % de Sn) [1].

3.2- 3 Sistema Fe-Sn

Se toma como referencia principal para el diagrama de fases de este binario la revisión realizada por Okamoto [6]. En la figura 3-8 se presenta el diagrama de fases presentado en esta revisión. Este sistema tiene las siguientes principales características:

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

Soluciones sólidas terminales:

→ **Fe(α)**, solución sólida de baja temperatura, con solubilidad máxima estimada de 9,2 % at. de Sn a 910 °C, temperatura a la cual se produce la reacción peritética: $Fe(\alpha) + L \rightleftharpoons Fe_5Sn_3$. La composición del líquido en esta reacción es de 94,5 % at. de Sn. Estructura cristalina: cúbica centrada en el cuerpo (bcc).

→ **Fe(γ)**, esta solución sólida forma un arco o “loop” dentro del diagrama, con una solubilidad máxima aproximada entre 0,7 % y 0,9 % at. de Sn. Estructura cristalina: cúbica centrada en las caras (fcc).

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

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

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

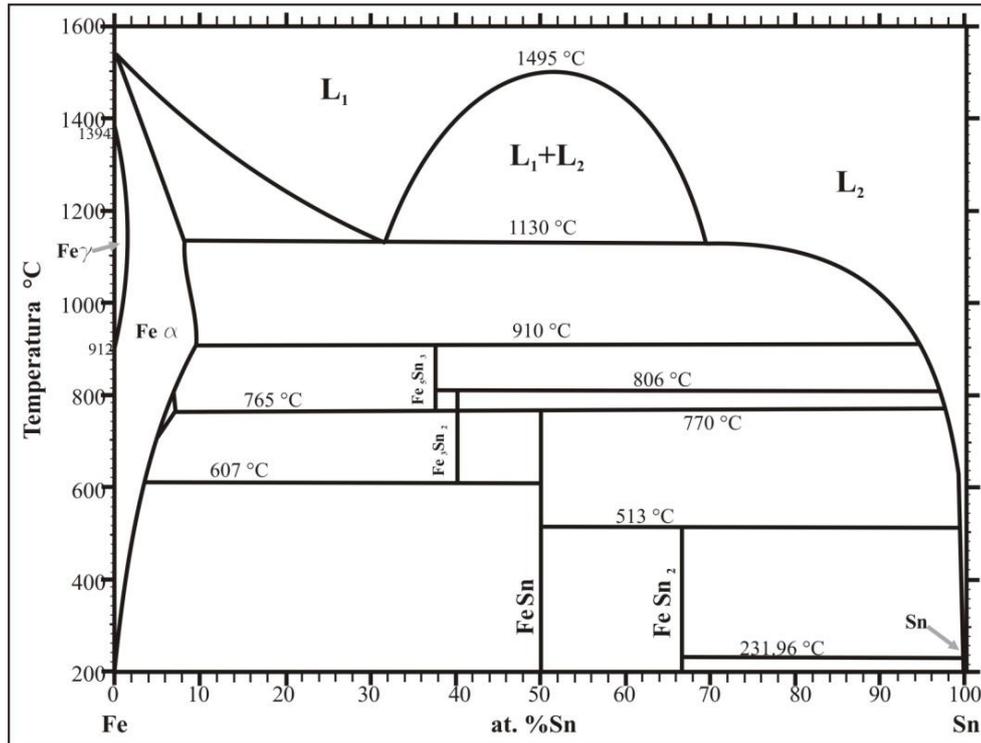


Figura 3-8: Diagrama de fases Fe-Sn. Revisión de Okamoto [6].

Fases intermedias:

→ **Fe₅Sn₃**, compuesto con estructura hexagonal, tipo Ni₂In, con parámetros de red $a = 0,4203$ nm y $c = 0,5217$ nm. Se forma a los 910 °C a través de la reacción peritética $Fe(\alpha) + L \rightleftharpoons Fe_5Sn_3$ (composición del líquido: 94,5 % at de Sn). Está ubicado en el 37,5 % at. de Sn. Existe entre los 910 °C y los 765 °C.

→ **Fe₃Sn₂**, compuesto con estructura hexagonal con parámetros de red $a = 0,5344$ nm y $c = 1,9845$ nm. Se forma a los 806 °C a través de la reacción peritética $Fe_5Sn_3 + L \rightleftharpoons Fe_3Sn_2$ (composición del líquido: 96,7 % at de Sn). Está ubicado en el 40 % at. de Sn. Existe entre los 806 y los 607 °C.

→ **FeSn**, compuesto con estructura hexagonal tipo CoSn con parámetros de red $a = 0,5303$ nm y $c = 0,4449$ nm. Se forma a los 770 °C a través de la reacción peritética $Fe_3Sn_2 + L \rightleftharpoons FeSn$ (composición del líquido: 97,5 % at de Sn). Está ubicado en el 50 % at. de Sn.

→ **FeSn₂**, compuesto de estructura tetragonal tipo Al₂Cu con parámetros de red $a = 0,6533$ nm y $c = 0,5323$ nm. Se forma a los 513 °C a través de la reacción peritética $FeSn + L \rightleftharpoons FeSn_2$ (composición del líquido: 99,76 % at de Sn). Está ubicado en el 66,7 % at. de Sn [1].

3.3- Sistema ternario Zr-Sn-Fe

Respecto al sistema ternario Zr-Sn-Fe existen pocos antecedentes de trabajos experimentales sobre su diagrama de fases. Entre los primeros, del año 1960, Tanner y col. [29] estudiaron este diagrama en la región cercana al Zr puro. Algunos trabajos posteriores también centraron el estudio en la zona rica en Zr [29,30]. La revisión realizada por Raghavan [32] de 1992 se basa principalmente en los trabajos [29,30, 31]. Por su parte, el trabajo de Nieva y Arias del año 2006 abarca una importante extensión de los cortes isotérmicos de 800 y 900 °C [2]. En este último se informa sobre la existencia de dos nuevas fases ternarias en el área del diagrama analizada (entre el Zr puro, el Sn puro y el compuesto $ZrFe_2$).

Entre los últimos trabajos publicados pueden mencionarse el trabajo de Savidan y col. [33], quienes completan el diagrama de fases de este sistema a la temperatura de 900°C (basado en el trabajo de Nieva y Arias [2]) y una revisión realizada por Raghavan [34] en 2011, basada en los trabajos de Nieva y Arias [2, 35, 36] y de Savidan y col. [33].

La figura 3-9 muestra el diagrama de referencia [2] de Nieva y Arias, que se emplea como punto de partida para la segunda parte de este trabajo de Tesis.

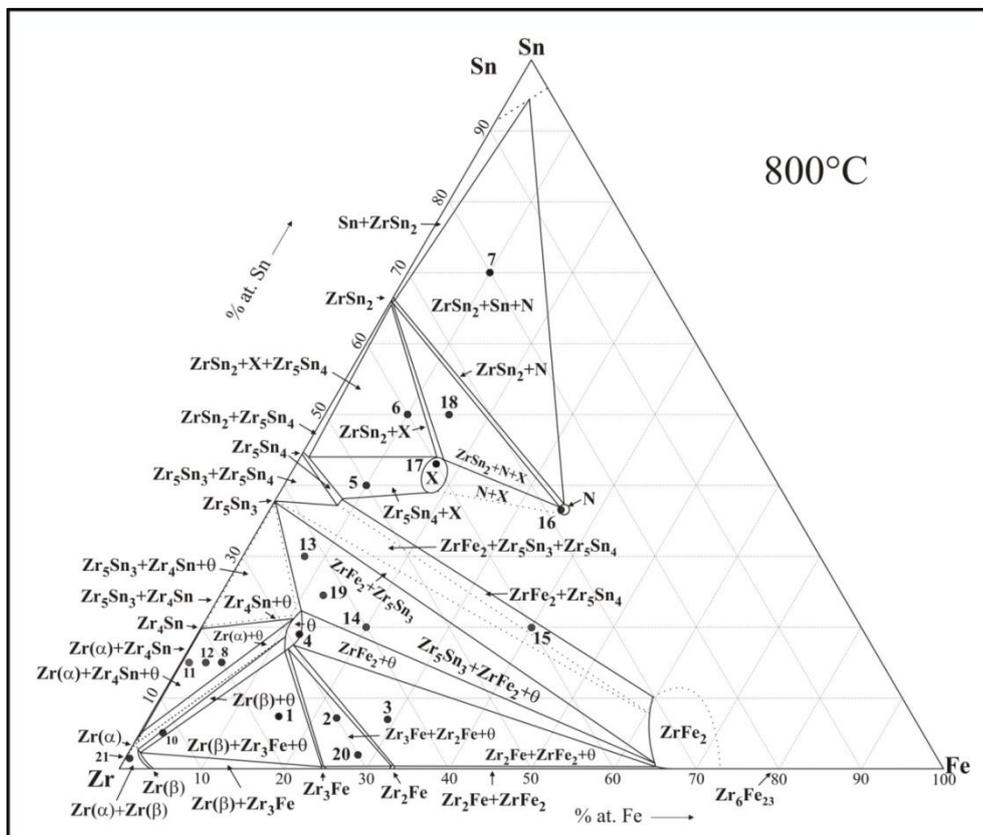


Figura 3-9: Diagrama de fases Fe-Sn-Zr. Nieva y Arias [2].



4. Procedimientos experimentales

En este capítulo se detallan las técnicas y los procedimientos experimentales seguidos para la determinación experimental de los diagramas de fases.

Para la realización del trabajo experimental se fabricaron una serie de aleaciones, de modo que sus composiciones se encuentren en la región rica en Fe del diagrama binario Zr-Fe, para la primera parte del trabajo, y que cubran la zona central y rica en hierro del triángulo de Gibbs del sistema Zr-Sn-Fe, para la segunda parte del trabajo.

Se describe la metodología y técnicas empleadas para la fabricación, la realización de los tratamientos térmicos, la caracterización de las muestras y el trazado de los diagramas de fases.

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

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

4.1 Diseño de la composición de las aleaciones

4.1.1 Primera parte:

Con el objeto de aportar al esclarecimiento de la región rica en Fe del diagrama binario Zr-Fe, de sumar datos experimentales al diagrama ternario Zr-Sn-Fe en la zona rica en Fe y de analizar la influencia del agregado del Sn en la estabilidad de la fase Zr_6Fe_{23} , a la temperatura de 1100°C, en la primera parte de este trabajo se diseñaron un total de tres aleaciones. Dos aleaciones binarias, una a la derecha de la composición estequiométrica de la fase Zr_6Fe_{23} (dentro del diagrama Fe- Zr) y otra con la composición estequiométrica de dicha fase. Y una aleación ternaria que se encuentra en la misma región del binario Zr-Fe pero contiene un pequeño porcentaje de estaño.

En la tabla 4-1 se exponen la denominación y composición nominal de las aleaciones diseñadas y fabricadas en la primera parte del trabajo.

Tabla 4-1. Denominación y composición química nominal de las aleaciones Ji.

Aleación	% peso			% atómico		
	Zr	Sn	Fe	Zr	Sn	Fe
J1	33,9	-	66,1	24,0	-	76,0
J2	29,9	-	70,1	20,7	-	79,3
J5	6,1	8,0	85,9	4,0	4,0	92,0

En la figura 4-4.a se observa sobre el diagrama de fases binario Zr-Fe de Arias, Granovsky y Abriata [26] la ubicación en composición y temperatura de las muestras binarias J1 y J2. En la figura 4-4.b se grafica una parte del triángulo de Gibbs (diagrama ternario) y se observa la aleación ternaria J5 dentro del mismo.

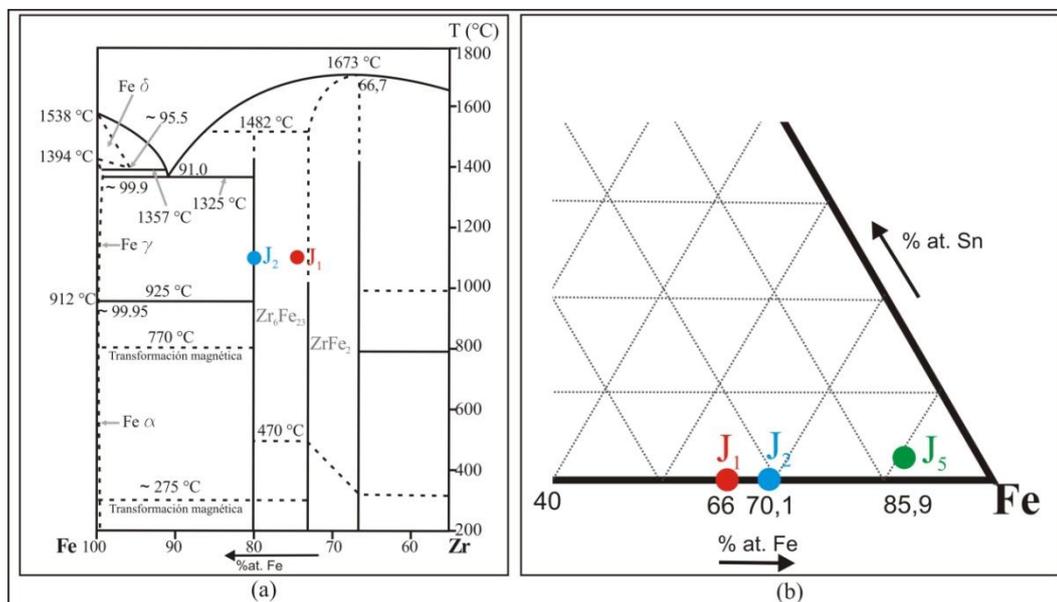


Figura 4-4: (a): Ubicación en el diagrama de fases de las aleaciones Ji. Se observa en una parte del diagrama binario Zr-Fe [26] la composición de J1 y J2 a 1100 °C (b): Se observan las tres aleaciones en un sector del triángulo de Gibbs.

4.1.2 Segunda parte:

En la segunda parte de este trabajo, se re-evalúa en forma experimental la región central y la región adyacente al binario Fe-Sn del triángulo de Gibbs del sistema a la temperatura de 800 °C, por lo que se diseñan ocho aleaciones que cubran las regiones antes mencionadas.

En la tabla 4-2 se indican las denominaciones y las composiciones en % atómico de las aleaciones fabricadas en la segunda parte del trabajo.

Tabla 4-2. Denominación y composición química nominal de las aleaciones Ai

Aleación	% atómico		
	Fe	Sn	Zr
A0	20	34	46
A1	40	28	32
A2	40	50	10
A3	55	30	15
A4	55	20	25
A5	65	20	15
A6	90	5	5
A7	87	3	10

En la figura 4-5 se indican las ubicaciones de las aleaciones diseñadas y fabricadas sobre el diagrama de fases de Nieva y Arias [2].

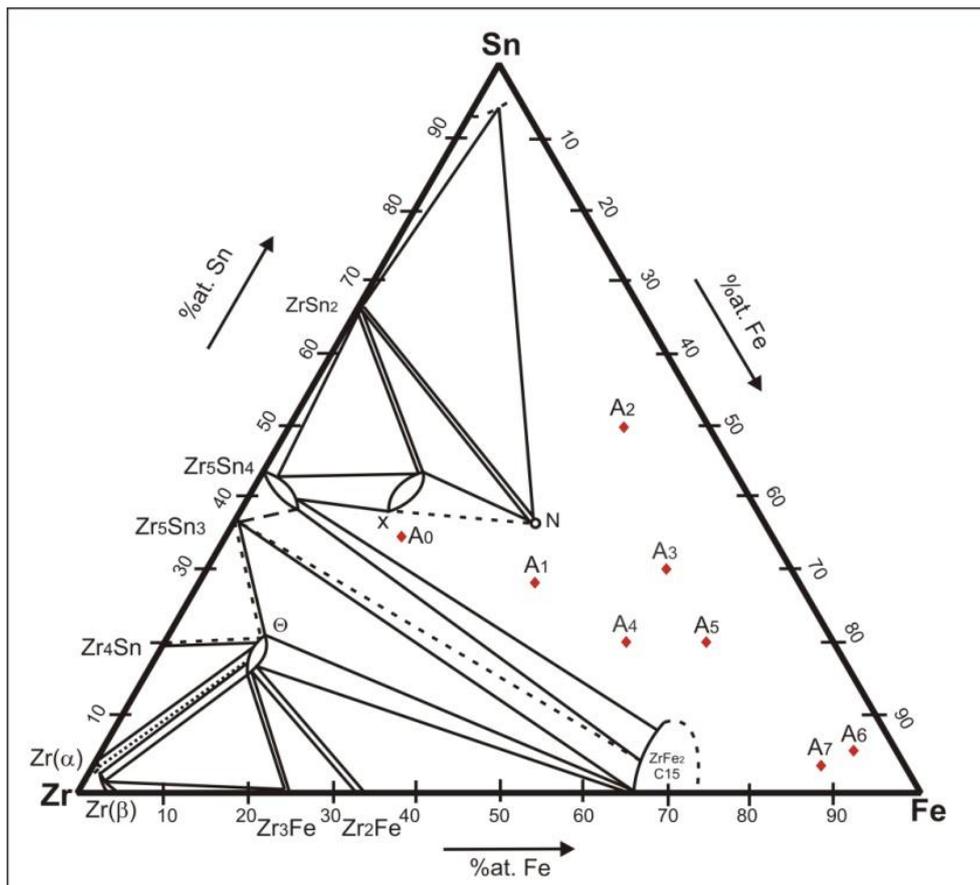


Figura 4-5: Ubicación en el diagrama de fases ternario de las aleaciones Ai. Corte isotérmico de 800 °C [2]



4.2 Fabricación de aleaciones. Elementos de partida

Los materiales de partida empleados, tanto en la primera como en la segunda parte de este trabajo fueron:

- Zr (99.9%, 600ppm en peso de Fe, 200ppm en peso de O)
- Sn (99.999% en peso)
- Fe (99.95 %, en peso)

El material puro se cortó en pequeños trozos, con cortadora de disco de diamante, se pulió mecánicamente y se desengrasó con éter, luego se pesó con una precisión de $\pm 10^{-4}$ g de acuerdo a las composiciones buscadas, fundiéndose botones de aproximadamente 12 g para las muestras binarias y de 8 g para las ternarias.

La fundición de las aleaciones se realizó en el Centro Atómico Constituyentes, en un horno de arco con electrodo de tungsteno no consumible y crisol de cobre refrigerado con agua, con presión de argón de alta pureza (99,999%). Con el objeto de homogeneizar las muestras se realizaron cuatro fusiones, cambiando de lado cada luego de cada fusión.

La secuencia de preparación de los materiales de partida se muestra en la figura 4-1. La figura 4-2.a muestra esquemáticamente el horno de arco la figura 4-2.b ilustra el proceso de fabricación.

A las aleaciones recién fundidas se las denomina *as cast*.



Figura 4-1: Secuencia de preparación de los materiales de partida. (a): Corte de los materiales de partida con cortadora con disco de diamante. (b): Limpieza con éter de los trozos recién cortados. (c): Pesada. Materiales constitutivos listos para fundir.

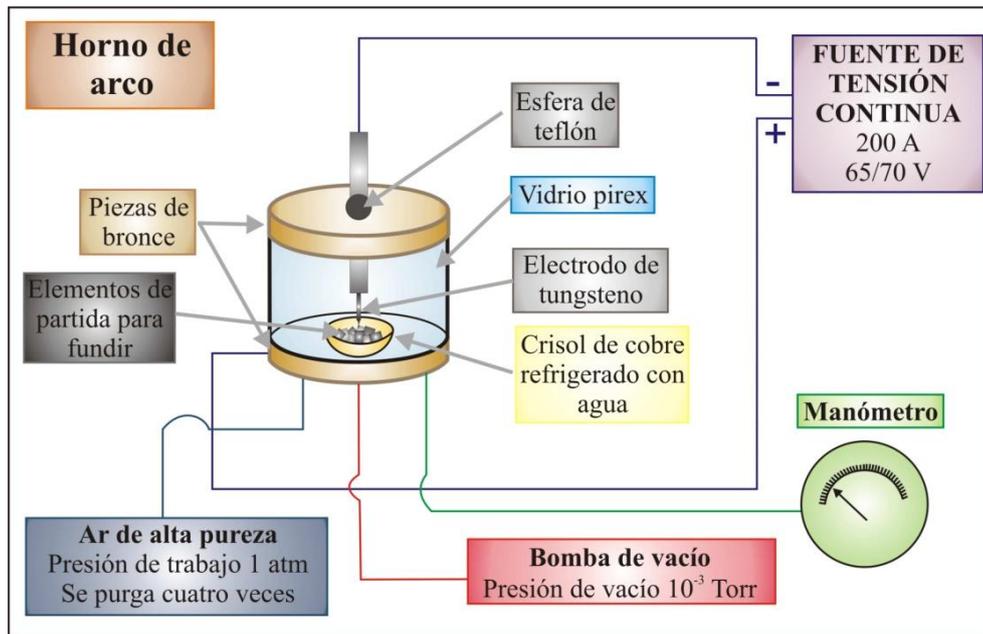
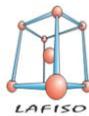


Figura 4-2.b: Esquema del horno de arco.



Figura 4-2.b: Proceso de fabricación de las aleaciones. Los materiales de partida se colocan dentro del horno de arco y se funden hasta obtener los botones.



4.3 Tratamiento térmico de las aleaciones

4.3.1 Primera parte:

Luego de fabricadas, en todas las aleaciones Ji se realizó el mismo tratamiento térmico (TT), 1100°C durante 1464 horas (2 meses). En la tabla 4-3 se exponen la denominación y el TT de estas muestras. A las muestras tratadas térmicamente se les agrega a su denominación un número que indica la temperatura del tratamiento térmico a que son sometidas.

Tabla 4-3. Denominación y TT para las muestras Ji

Muestra	TT 1100°C
	[horas]
J1-1100	1464
J2-1100	1464
J5-1100	1464

4.3.2 Segunda parte:

Luego de fabricadas, sobre las aleaciones Ai se realizaron los siguientes TT: en las muestras A1, A4, A5, A6 y A7 se realizó uno de 20578 horas (28 meses) a 800°C y en las muestras A0, A2 y A3 (aleaciones de mayor contenido de Sn) se realizó uno de 3058 horas (4 meses) a 800°C. En la tabla 4-4 se presenta la denominación y el tratamiento térmico a realizar sobre las aleaciones de la segunda parte de este trabajo. A las muestras tratadas térmicamente se les agrega a su denominación un número que indica la temperatura del tratamiento térmico a las que son sometidas.

Tabla 4-4. Denominación y tratamientos térmicos para las muestras Ai

Muestra	TT 800 °C
	[horas]
A0-800	3058
A1-800	20578
A2-800	3058
A3-800	3058
A4-800	20578
A5-800	20578
A6- 800	20578
A7- 800	20578

4.3.3 Preparación de las aleaciones para el tratamiento térmico

Para la realización de los tratamientos térmicos (tanto en la primera como en la segunda parte), las muestras fueron cuidadosamente limpiadas, envueltas en láminas de tantalio y colocadas en un tubo de vidrio de sílice previamente limpiado y secado en mufla. Los botones se envuelven en hojas de tantalio limpiado y desengrasado con cuidado debido a que el circonio a alta temperatura reacciona con el silicio de los tubos [17].

En la primera parte del trabajo, para el tratamiento térmico de las aleaciones Ji a 1100 °C, luego de hacer vacío mejor que 10^{-6} mbar, se purgó el tubo con argón de alta pureza y se selló manteniendo presión interna de argón de 200 mmHg.

En la segunda parte del trabajo, para el tratamiento térmico de las aleaciones Ai a 800 °C, luego de hacer vacío mejor que 10^{-6} mbar, se purgó el tubo con argón de alta pureza y se selló manteniendo presión interna de argón de 200 mmHg.

Para finalizar los tratamientos térmicos, el tubo fue retirado del horno y templado en agua sin rotura del sello. El proceso se muestra en la figura 4-3.

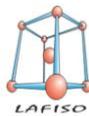


Figura 4-3: Secuencia de preparación de muestras para realizar tratamiento térmico. Se toman los botones, se cortan a la mitad, luego se envuelven en láminas de tantalio y finalmente se colocan dentro del tubo de vidrio de sílice y se sella.

4.4 Análisis y caracterización de las muestras - Preparación de las muestras para las diferentes técnicas de caracterización

Se utilizaron diferentes técnicas experimentales complementarias para el estudio de la microestructura y la identificación y determinación de las fases presentes en las muestras analizadas.

↳ Para el análisis metalográfico se utilizó un microscopio óptico y microscopio electrónico de barrido (MEB).



↳ Para el análisis de composición química de las fases presentes se utilizó una microsonda electrónica (ME) con espectrómetro WDS. Este sistema se denomina Microanálisis Dispersivo en Longitud de Onda, o WDS por sus siglas en inglés (*Wavelength Dispersive Spectroscopy*).

↳ Para el análisis cuali-cuantitativo de los compuestos químicos presentes en las muestras se utilizó un microscopio electrónico de barrido (MEB) con espectrómetro EDS. Se denomina en Microanálisis Dispersivo en Energía, o EDS por sus siglas en inglés (*Energy Dispersive Spectroscopy*).

↳ Para la determinación de las estructuras cristalinas y de los parámetros de red de los compuestos presentes se utilizó la técnica de difracción de rayos-X.

4.4.1 Observación metalográfica- Microscopía Óptica

El análisis microscópico permite definir claramente la microestructura de las muestras. Se puede conocer, entre otras cosas, la forma, el número y distribución de las fases y el tamaño de grano. Para realizar el análisis metalográfico se emplearon dos tipos de microscopios: microscopio óptico (OLYMPUS BX-60M – Laboratorio de Física del Sólido, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Tucumán) con diferentes accesorios (campo oscuro, polarización, regulación de la profundidad de foco). Las imágenes digitales se tomaron a través de un sistema de video SONY y una tarjeta de adquisición de imágenes digitales marca CORECO. El microscopio se muestra en la figura 4-6.

Para las observaciones metalográficas, tanto las muestras *as cast* (recién fundidas), como las tratadas térmicamente se pulieron en una primera etapa con papel de carburo de silicio y en la etapa final con pasta de diamante, hasta una granulometría de 0,25 μm . Posteriormente fueron atacadas químicamente con una solución acuosa de ácido nítrico y ácido fluorhídrico, y con nital¹ las aleaciones con mayor contenido de Fe. El proceso de pulido se ilustra en a figura 4-7.

¹ El Nital es una solución de alcohol y ácido nítrico comúnmente usada para ataque químico de metales. Es especialmente adecuado para revelar la microestructura.



Figura 4-6: Microscopio óptico OLYMPUS BX-60M.
Laboratorio de Física del Sólido de la UNT.

Preparación de las muestras para la observación metalográfica, para análisis EDAX y con microsonda. Etapa de corte y pulido. Luego del pulido se procede al ataque químico, si es necesario.

Se toma la muestra, se la parte por la mitad. Una mitad es analizada (as cast) y a la otra se le realiza TT.

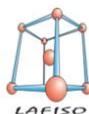
Apariencia de una muestra metálica luego de cortar con la sierra.

Proceso de pulido

	220	600	1200	2000	Pasta de diamante
Dirección del pulido					
	Alineación perpendicular a la dirección del pulido.	Alineación paralela a la dirección del pulido.	Alineación perpendicular a la dirección del pulido.	Alineación paralela a la dirección del pulido.	Alineación aleatoria para eliminar las líneas que pueden quedar.

Muestra J2 recién cortada. Luego pulida con 220 y pulida con pasta de diamante. Aspecto de la muestra en cada etapa.

Figura 4-7: Proceso de corte y pulido para el análisis de las aleaciones.



4.4.2 Observación metalográfica con microscopía electrónica – Microanálisis

4.4.2.1 Microscopio electrónico de barrido (MEB) con EDS

El microscopio electrónico de barrido (MEB) permite la visualización de las superficies de las muestras con una magnificación de hasta 50000X. Basa su funcionamiento en la generación de señales desde la superficie analizada al ser barrida por un haz de electrones de alta energía (10-50 KeV). Estas señales debidamente detectadas, amplificadas y procesadas modulan la intensidad del haz de un tubo de rayos catódicos. La señal detectada corresponde a los electrones secundarios emitidos por la superficie de la muestra. La variación de intensidad sobre la pantalla da una imagen de la topografía de la superficie analizada. Permite una gran profundidad de foco. El instrumento utilizado en este trabajo, permite también la identificación de especies químicas a través de los análisis de los rayos-X característicos emitidos por una muestra alcanzada por un haz de electrones de alta energía. En este caso la identificación se basa en la determinación de la energía de la radiación X emitida por la muestra. Se denomina en este caso Microanálisis Dispersivo en Energía, o EDS por sus siglas en inglés (*Energy Dispersive Spectroscopy*).

Los rayos-X emitidos son detectados por un sistema que produce pulsos de altura proporcional a la energía emitida, y luego de un adecuado tratamiento y procesamiento los datos son visualizados en un espectro que grafica la cantidad de pulsos en función de la energía característica de cada pulso. Con la medición adicional de la intensidad de los rayos-X característicos y a través de procesos de cálculo adecuados, también es posible analizar en forma cuantitativa la composición química de la zona analizada [9].

Electrones retrodifundidos. Los electrones incidentes pueden tener pocas interacciones elásticas con grandes ángulos de dispersión, lo que puede provocar que abandonen la muestra por la superficie irradiada. La fracción de electrones retrodifundidos, conocida como coeficiente de retrodispersión η , depende fuertemente del número atómico del material, creciendo desde menos del 10 % para el carbono hasta más de 50 % para el uranio. Esta dependencia se evidencia en un contraste de número atómico, de modo que la detección de esta señal puede brindar información acerca de la composición química de la región irradiada.

Mediante el mecanismo de barrido se consigue una imagen de electrones retrodifundidos, cuya resolución está limitada por el ensanchamiento natural del haz en el material irradiado, ya que los electrones que emergen tienen preferentemente energías muy próximas a la de incidencia.

Por convención, todos los electrones que emergen del material irradiado con energía menor que 50 eV son tenidos en cuenta como secundarios [41].



Figura 4-9: Microscopio electrónico de barrido. JEOL, Thermo. Laboratorio de Microscopía electrónica, UNSa.

4.4.2.2 Microsonda electrónica (ME)

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

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

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

Los electrones de una determinada energía penetran en regiones de aproximadamente igual masa en diferentes materiales. Esto es debido a que los electrones incidentes pierden su energía principalmente a través de su interacción con los electrones de los átomos del material, y el número de estos es aproximadamente proporcional a la masa atómica en el volumen de

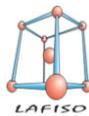
interacción. Este hecho provee las bases para cuantificar la concentración de una especie química en una muestra a partir de las intensidades de las líneas de rayos-X características, contrastadas con las intensidades tomadas de una muestra patrón de referencia.

Para realizar el análisis cuantitativo en las distintas aleaciones de Zr-Sn-Fe del presente trabajo se realizaron calibraciones previas del instrumento sobre patrones de alta pureza de los tres elementos químicos. La ME toma de la muestra la composición en porcentaje de peso de los elementos presentes dentro del volumen de la gota [8,38].

La Figura 4-10 muestra la Microsonda JEOL JXA-8230 (FaMAF, UNC) que se empleó para el estudio de las muestras Ai.



Figura 4-10: Microsonda JEOL JXA-8230. FaMAF, UNC.



4.4.2.3 Primera parte

En la primera parte del trabajo (estudio de las aleaciones Ji):

- La observación metalográfica se realizó con MEB (microscopio electrónico de barrido JEOL, Thermo (LASEM – Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis - Universidad Nacional de Salta). En modo de electrones retrodifundidos y electrones secundarios.
- El microanálisis semicuantitativo se realizó con EDS (microscopio electrónico de barrido JEOL, Thermo (LASEM – Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis - Universidad Nacional de Salta).
- El microanálisis cuantitativo se realizó con una microsonda analítica de electrones (ME - CAMECA SX-50) con 20 KV de voltaje acelerador (CAC- CNEA, Centro Atómico Constituyentes - Comisión Nacional de Energía Atómica)

4.4.2.4 Segunda parte

En la segunda parte del trabajo (estudio de las aleaciones Ai):

- La observación metalográfica se realizó con MEB (microscopio electrónico de barrido JEOL, Thermo (LASEM – Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis - Universidad Nacional de Salta). En modo de electrones retrodifundidos y electrones secundarios.
- El microanálisis semicuantitativo se realizó con EDS (FEI INSPECT S50) (CAE- CNEA, Centro Atómico Ezeiza- Comisión Nacional de Energía Atómica)
- El microanálisis cuantitativo se realizó con una microsonda electrónica con MEB-WDS (microsonda JEOL JXA-8230 (LAMARX – UNC, Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X, Universidad Nacional de Córdoba). El equipo se muestra en la figura 4-10.

Tanto en la primera como en la segunda parte del trabajo, las muestras *as cast* y las tratadas térmicamente fueron preparadas puliéndolas en una primera etapa con papel de carburo de silicio y en la etapa final con pasta de diamante, hasta una granulometría de 0,25 μ m. Posteriormente fueron atacadas químicamente con una solución acuosa de ácido nítrico y ácido fluorhídrico o con nital.

Para la asignación de las composiciones químicas de las fases identificadas se utilizó el método TALF (trazado automático de límites de fases) [39].

4.4.3 Técnica de difracción de RX

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

El sólido es un conjunto de átomos que forman una red tridimensional, y por lo tanto, al incidir en dicha red una radiación cuya longitud de onda sea comparable a la distancia interatómica² sucede el fenómeno de difracción.

Cuando la radiación incide en los átomos, éstos emiten dicha radiación mediante ondas esféricas. Estas ondas esféricas interfieren con las emitidas por los demás átomos y finalmente la radiación difracta en determinadas direcciones. Estas direcciones coinciden con la dirección de las reflexiones en los planos atómicos de la red y se pueden calcular utilizando la Ley de Bragg. Esta Ley expresa de manera sencilla las condiciones que se deben cumplir para producirse el fenómeno de la difracción en los cristales:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (4-1)$$

Donde:

- d_{hkl} es la distancia interplanar de una familia de planos,
- λ es la longitud de onda de la radiación incidente y
- θ es el ángulo en el que ha salido la radiación.

Los patrones de intensidad que se observan dependen del hecho de que el ángulo de dos haces cualesquiera reflejados de los planos discretos de los átomos de cristal salgan reflejados en fase, dando lugar a una interferencia constructiva que aumenta la intensidad de la señal, o que salgan reflejados fuera de fase, dando lugar a una interferencia destructiva de la señal. La figura 4-8 muestra la interferencia constructiva.

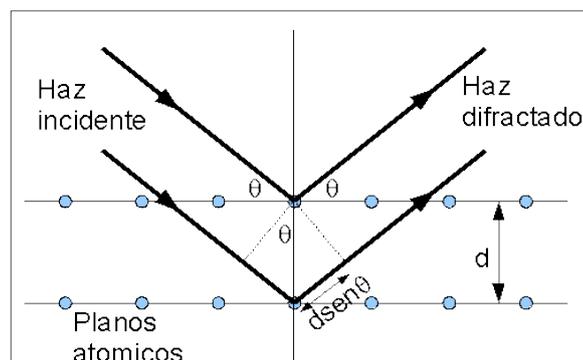


Figura 4-8: Difracción de RX. Se ilustran los planos cristalográficos, las posiciones de los átomos y los haces incidentes y reflejados.

² Los parámetros de red de los materiales suelen ser del orden de 10-100 Å y por lo tanto, es necesario utilizar una radiación con dicha longitud de onda para poder observar la difracción en muchos materiales.

No existen dos sustancias que tengan exactamente el mismo modelo de difracción, si se toma en cuenta tanto la dirección como la intensidad de todos los rayos difractados.

A través de este fenómeno se puede obtener información del objeto difractante, en este caso la red cristalina, lo que permite determinar la simetría de dicha red y, por tanto, la estructura cristalina de dichos materiales.

El funcionamiento del espectrógrafo de rayos-X se basa en obtener de la fuente de rayos-X. Un haz fino con la ayuda de un colimador de plomo que envía el haz directamente hacia la superficie de un cristal que forma cierto ángulo con el haz incidente de rayos-X, enviando el haz reflejado hacia un detector. El aparato se puede girar hasta obtener los ángulos en los cuales se miden los “picos” de mayor intensidad. La figura 4-9 muestra el esquema de un dispositivo para la medición de rayos-X [37].

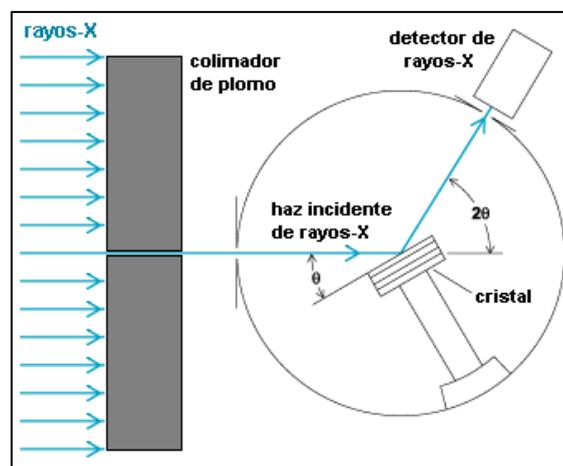


Figura 4-9: Esquema de un dispositivo para la medición de rayos-X.

4.4.3.1 Primera parte

Para la obtención de los diagramas de difracción de rayos-X de las aleaciones J_i , se irradió sobre una superficie pulida de cada muestra (hasta pasta de diamante de $1\mu\text{m}$, área expuesta a la radiación 150 mm^2 aproximadamente). Se utilizó un difractómetro con ánodo de cobre Bruker AXS D8 (5mA, 20KV) (CAE- CNEA, Centro Atómico Ezeiza- Comisión Nacional de Energía Atómica).

La identificación de las fases cristalinas y la medición de los parámetros de red se hicieron por medio del programa PowderCell2.3. Este programa, a través de una planilla de ingreso, permite introducir una serie de parámetros cristalográficos de los compuestos conocidos del sistema metalúrgico.

4.4.3.2 Segunda parte

Para las muestras A_i con tratamiento térmico de 3058 h, Se obtuvieron los diagramas de rayos-X utilizando el método de polvos usando un difractómetro Philips con ánodo de cobalto (40 mA,

40 kV) (UNC, Universidad Nacional de Córdoba). Las muestras analizadas consisten en policristales en forma de polvos, con tamaño de partícula lo suficientemente pequeño como para que exista un número grande de planos de difracción en el volumen irradiado.

El detector del instrumento “barrió”, para casi todas las muestras, un período angular preestablecido en 2θ de 20° a 120° . El material utilizado para su irradiación fue desprendido de las muestras a través de un limado muy fino con lima diamantada. El tamaño de las limaduras fue reducido en la mayoría de los casos con molienda en mortero de ágata.

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

La figura 4-10 muestra uno de los equipos de rayos-X que se emplearon en las diferentes mediciones.



Figura 4-10: Equipo de rayos-X Philips. FaMAF, UNC.

Para la obtención de los diagramas de difracción de rayos-X de las aleaciones A_i con tratamiento térmico de 20578 horas, se irradió sobre una superficie pulida de cada muestra (hasta pasta de diamante de $1\mu\text{m}$, área expuesta a la radiación 150 mm^2 aproximadamente). Se utilizó un difractómetro con ánodo de cobre Bruker AXS D8 (5mA, 20KV) (CAE- CNEA, Centro Atómico Ezeiza- Comisión Nacional de Energía Atómica).



5. Resultados y discusión

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

Los resultados se presentan en dos partes. La primera parte corresponde a las aleaciones J_i a 1100°C y la segunda parte a las aleaciones A_i a 800°C .

5.1 Primera Parte

5.1.1 Aleación binaria J1:

En la muestra J1 *as cast* se ha observado, en los difractogramas de RX, figura 5.1-1, la presencia de dos fases mayoritarias: la fase ZrFe_2 , fase de Laves C15 de simetría cúbica, y la fase que denominamos $\text{Fe}(\alpha)$, de simetría cúbica. Algunos picos de difracción muy minoritarios podrían estar indicando la existencia de una tercera fase, la correspondiente a la fase $\text{Zr}_6\text{Fe}_{23}$. Sin embargo, tanto la observación metalográfica como los resultados de microanálisis solo permiten distinguir las dos fases mayoritarias arriba mencionadas.

La comparación entre los difractogramas de esta misma aleación, recién fundida y luego tratada térmicamente, Figura 5.1-2, indican un claro crecimiento de la fase ZrFe_2 (C15) y una disminución de la presencia del $\text{Fe}(\alpha)$.

En el difratograma de esta aleación recién fundida se observan los picos de una tercera fase que denominamos ZrFe_2 (C36). Esta ha sido identificada como una fase de Laves de estructura cristalina hexagonal tipo MgNi_2 y ha sido informada en el binario Zr-Fe como existente entre los 1240 y 1345°C formada a partir de la reacción peritética: ZrFe_2 (C15) + L \rightleftharpoons ZrFe_2 (C36). La región de interés se muestra sobre el diagrama de Stein en la figura 5.1-3.

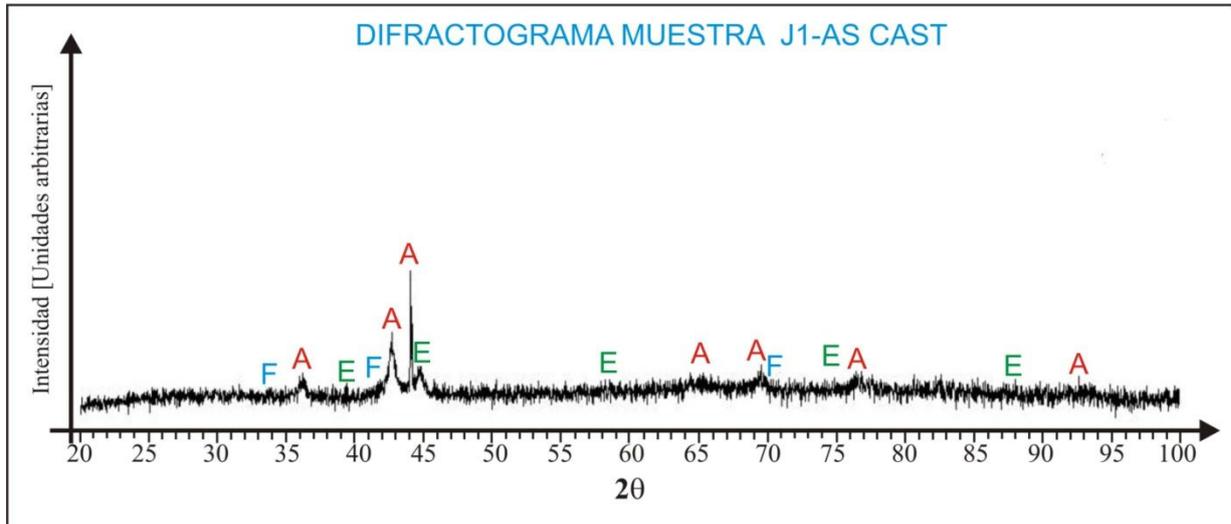


Figura 5.1-1: Diffractograma de la aleación J1 as cast (recién fundida). Se aprecia la presencia de las fases: A: Fase $ZrFe_2$ (C15); E: $Fe(\alpha)$. En forma minoritaria se presenta la fase F: $ZrFe_2$ (C36). No se observa la presencia de la fase Zr_6Fe_{23} .

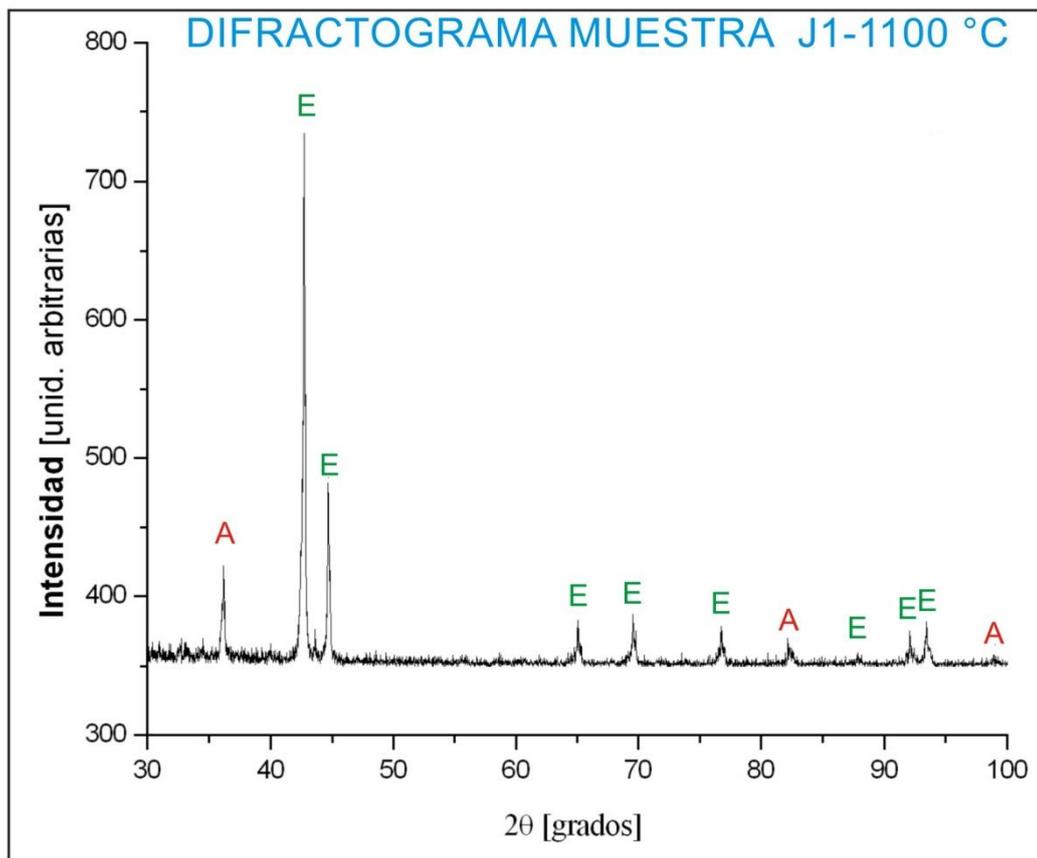


Figura 5.1-2: Diffractograma de la aleación J1 tratada térmicamente a 1100 °C. Se aprecia un crecimiento de A: Fase $ZrFe_2$ (C15); y la presencia de la fase E: $Fe(\alpha)$.

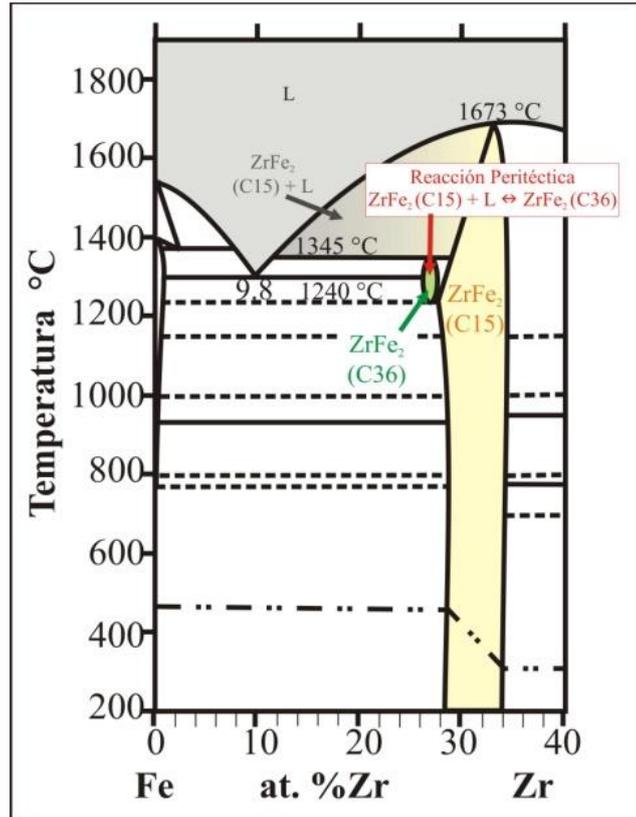


Figura 5.1-3: Diagrama de fases Fe-Zr de Stein [25]. Se indica coloreada la región de estudio en este trabajo. Se indican la fase $ZrFe_2$ (C15) en amarillo y la fase $ZrFe_2$ (C36) en verde. En rojo se indica la transformación peritética que forma la última fase mencionada.

La figura 5.1-4 muestra microfotografías de la muestra J1-1100 a diferentes aumentos (5X -50X). En ellas se observa la presencia de al menos dos fases.

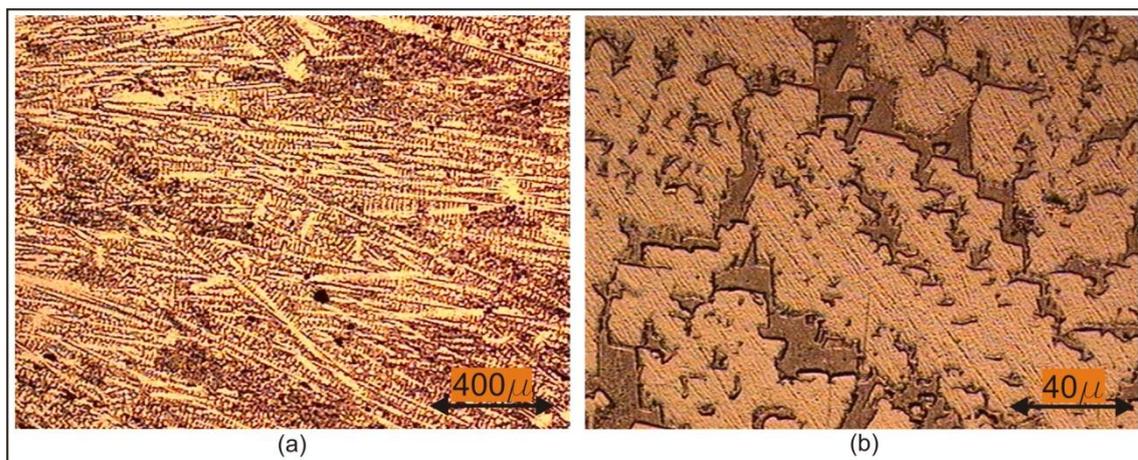


Figura 5.1-4: Metalografía de la aleación J1 recién fundida, tomadas con microscopio óptico. Se observa la existencia de al menos dos fases. (a): Fotomicrografía correspondiente a la muestra J1 *as cast* con ataque químico con nital. Tomada con un aumento de 12,5X. (b): Fotomicrografía correspondiente a la muestra J1 *as cast* con ataque químico con nital. Tomada con un aumento de 125X.

La figura 5.1-5 muestra una micrografía tomada con microscopio electrónico, representativa de las microestructuras de la aleación J1-1100. Se indica: A: fase $ZrFe_2$ (C15); E: fase $Fe(\alpha)$. Electrones secundarios.

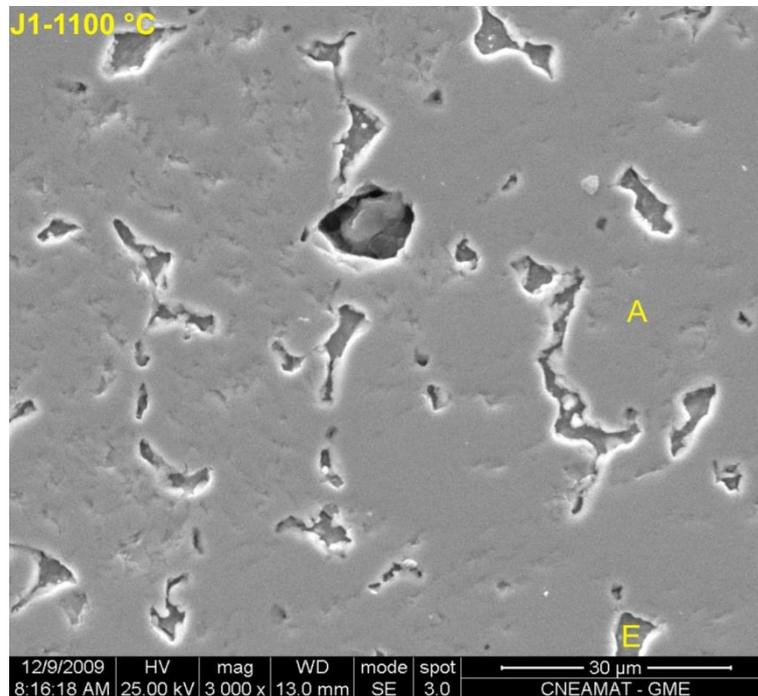


Figura 5.1-5: Micrografías tomadas con microscopio electrónico electrones secundarios, representativas de las microestructuras de la aleación J1-1100. Se indica: A: fase $ZrFe_2$ (C15); E: fase $Fe(\alpha)$.

5.1.2 Aleación binaria J2:

Por su parte, en la aleación J2, cuya composición se diseñó en base a la composición del compuesto Zr_6Fe_{23} , no pudo observarse la presencia de la fase Zr_6Fe_{23} . Tanto en la muestra recién fundida como en la muestra tratada térmicamente J2-1100 se observó la presencia de dos fases mayoritarias, las mismas observadas en la J1-1100: las fases cúbicas $ZrFe_2$ (C15) y $Fe(\alpha)$, con un crecimiento apreciable en las observaciones metalográficas de la primera respecto a la segunda entre la muestra recién fundida y la muestra tratada térmicamente. El difractograma de la muestra tratada térmicamente se muestra en la figura 5.1-6.

Con los resultados obtenidos no es posible asegurar la presencia de la fase Zr_6Fe_{23} .

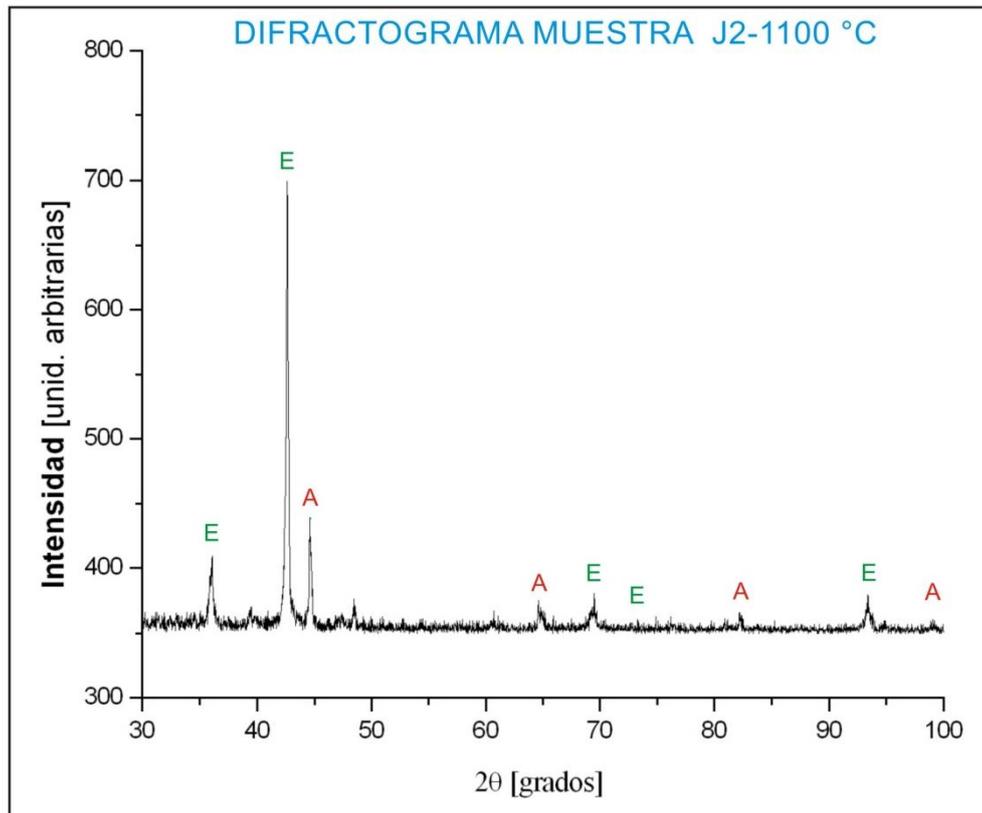


Figura 5.1-6: Diffractograma de la aleación J2 tratada térmicamente a 1100 °C. Se indica la presencia de las fases A: $ZrFe_2$ (C15) y E: $Fe(\alpha)$.

La figura 5.1-7 muestra microfotografías de la muestra J2 *as cast* a diferentes aumentos (12,5X - 25X). En ellas se observa la presencia de al menos dos fases.

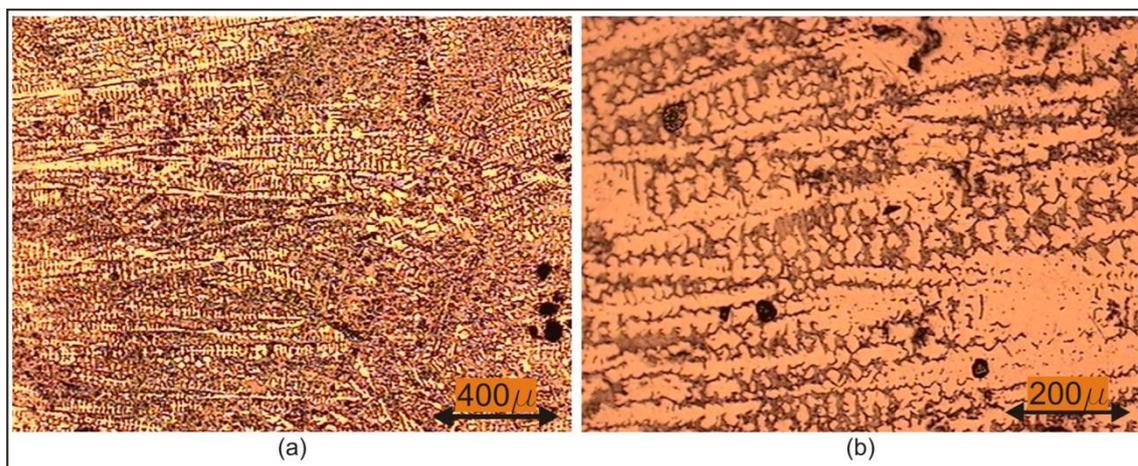


Figura 5.1-7: Metalografía de la aleación J2 recién fundida, tomadas con microscopio óptico. Se observa la existencia de al menos dos fases. (a): Fotomicrografía correspondiente a la muestra J2 *as cast* con ataque químico con nital. Tomada con un aumento de 12,5X. (b): Fotomicrografía correspondiente a la muestra J2 *as cast* con ataque químico con nital. Tomada con un aumento de 25X.

La figura 5.1-8 muestra una micrografía tomada con microscopio electrónico, representativa de la microestructura de la muestra J2-1100. Se indica: A: fase $ZrFe_2$ (C15); E: fase $Fe(\alpha)$. Electrones secundarios.

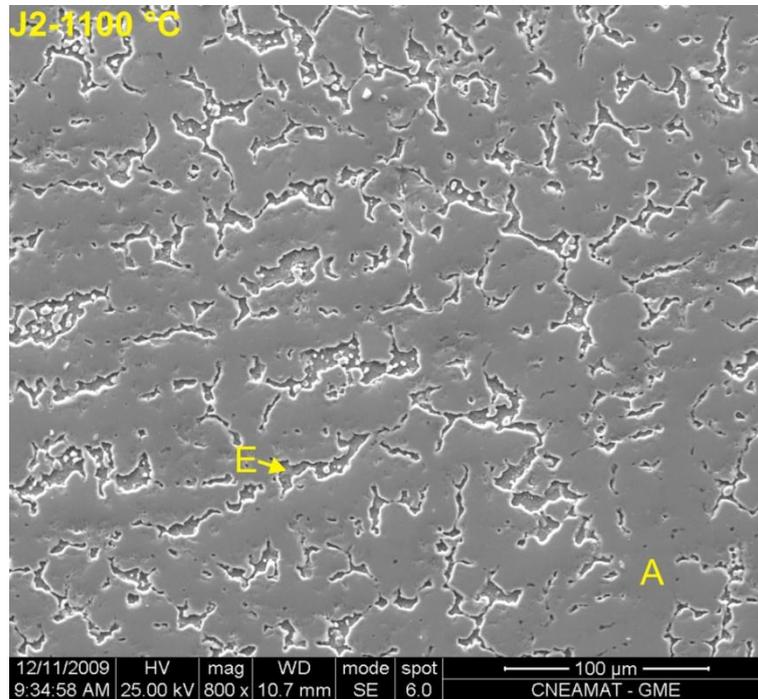


Figura 5.1-8: Micrografías tomadas con microscopio electrónico, electrones secundarios, representativas de las microestructuras de la aleación J2-1100. Se indica: A: fase $ZrFe_2$ (C15); E: fase $Fe(\alpha)$,

5.1.3 Aleación ternaria J5:

En la muestra J5-1100 se observa la presencia de sólo dos fases. La composición de las mismas está indicada en la tabla 5.1-11. Una de ellas es la fase cúbica identificada como $Fe(\alpha)$ con Sn en solución. La otra fase es una fase hexagonal, observada en el ternario en un trabajo anterior [32] a la temperatura de 800°C, aproximadamente en la misma composición, pero sin resolución de su estructura y denominada fase τ . En este trabajo se identifica como una fase de Laves con la misma estructura cristalina que la $ZrFe_2$ (C36). Se conserva la denominación de fase τ . Según lo observado en el presente trabajo y en [32] esta fase es estabilizada por el agregado de Sn, al menos entre las temperaturas comprendidas entre 800 °C y 1100 °C. Algo parecido ha sido observado en el sistema Zr-Sb-Fe en donde el agregado de Sb produce la aparición de una fase hexagonal que los autores denominan $Zr(Fe_{1-x}Sb_x)_2$ con parámetros de red $a=0.50847\text{nm}$ y $c=1.6659\text{ nm}$ a la temperatura de 800°C [40].

La figura 5.1-9 muestra el difractograma de la muestra J5 tratada térmicamente. Se indican las fases identificadas.

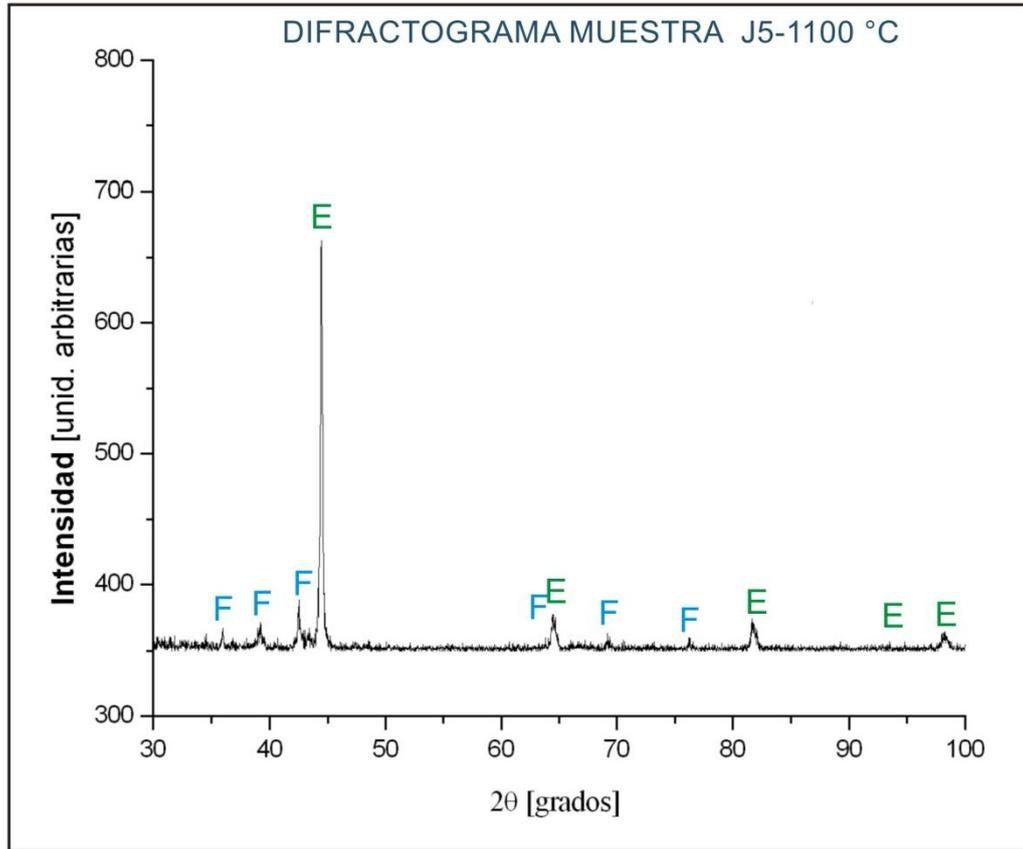


Figura 5.1-9: Difractograma de la aleación J5 tratada térmicamente a 1100 °C. Se indica la presencia de las fases E: Fe(α) y F: ZrFe₂ (C36)

La figura 5.1-10 muestra microfotografías de la aleación J5-1100 a diferentes aumentos (50X - 250X). En ellas se observa la presencia de al menos dos fases.

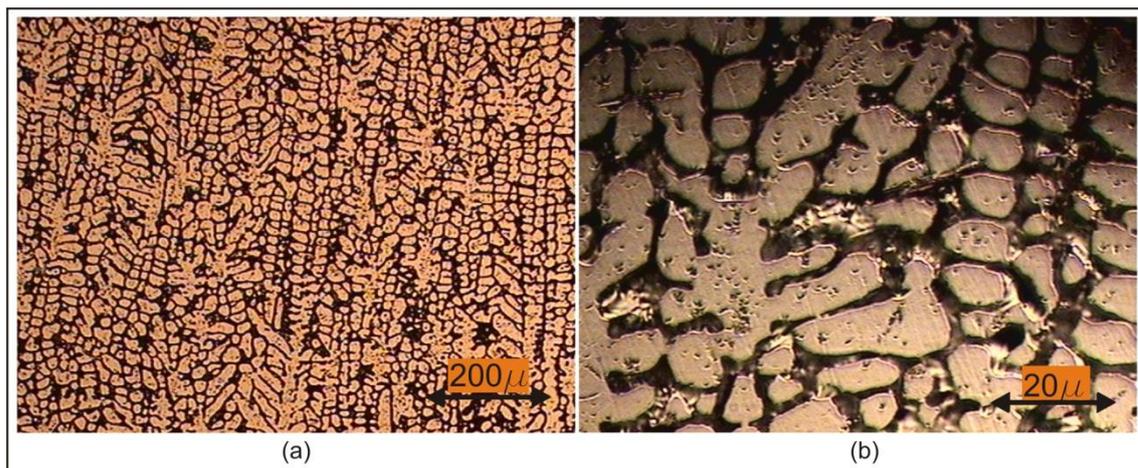


Figura 5.1-10: Metalografía de la aleación J5 recién fundida, tomadas con microscopio óptico. Se observa la existencia de al menos tres fases. (a): Fotomicrografía correspondiente a la muestra J5 *as cast* con ataque químico con nital. Tomada con un aumento de 50X. (b): Fotomicrografía correspondiente a la muestra J1 *as cast* con ataque químico con nital. Tomada con un aumento de 250X.

La figura 5.1-11 contiene una micrografía tomada con microscopio electrónico, representativa de la microestructura de la aleación J5-1100. Se indica: E: Fe(α) y F: ZrFe₂ (C36). Electrones secundarios.

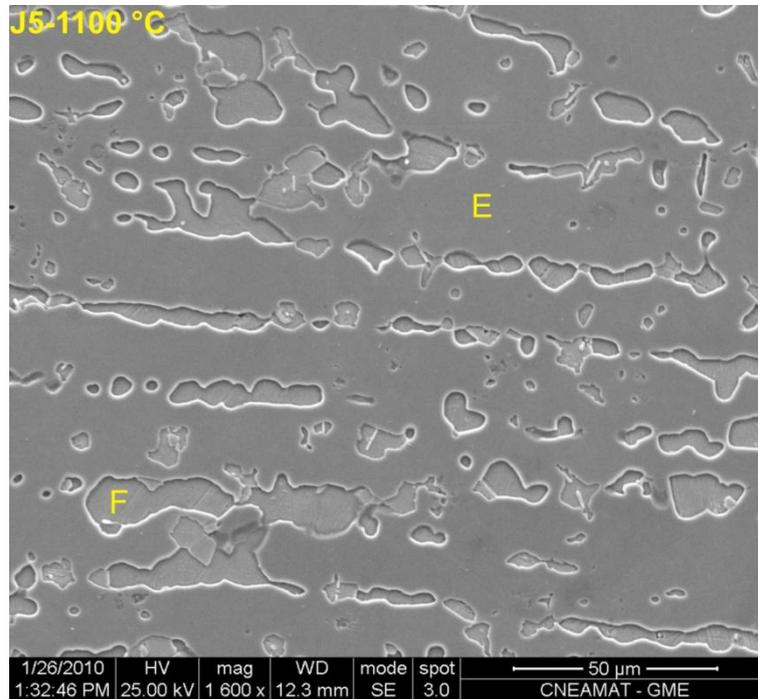


Figura 5.1-11: Micrografías tomadas con microscopio electrónico, electrones secundarios, representativas de las microestructuras de la aleación J5-1100. Se indica: E: Fe(α) y F: ZrFe₂ (C36).

En la figura 5.1-12 se observan los puntos de composición medidos por la MAE volcados directamente sobre el sector del triángulo de Gibbs bajo estudio. Para el análisis y determinación de las fases presentes se empleó el método TALF [39]. En la figura se observa que la composición de la aleación J5 se encuentra sobre la línea de correspondencia (*tie line*) entre las dos fases identificadas, las cuales están en los extremos de la línea experimental. Se indican en la misma figura, y sólo como referencia, la composición de la fase Zr₆Fe₂₃ y el límite pobre en Zr de la fase ZrFe₂ sobre el lado del binario Zr-Fe.

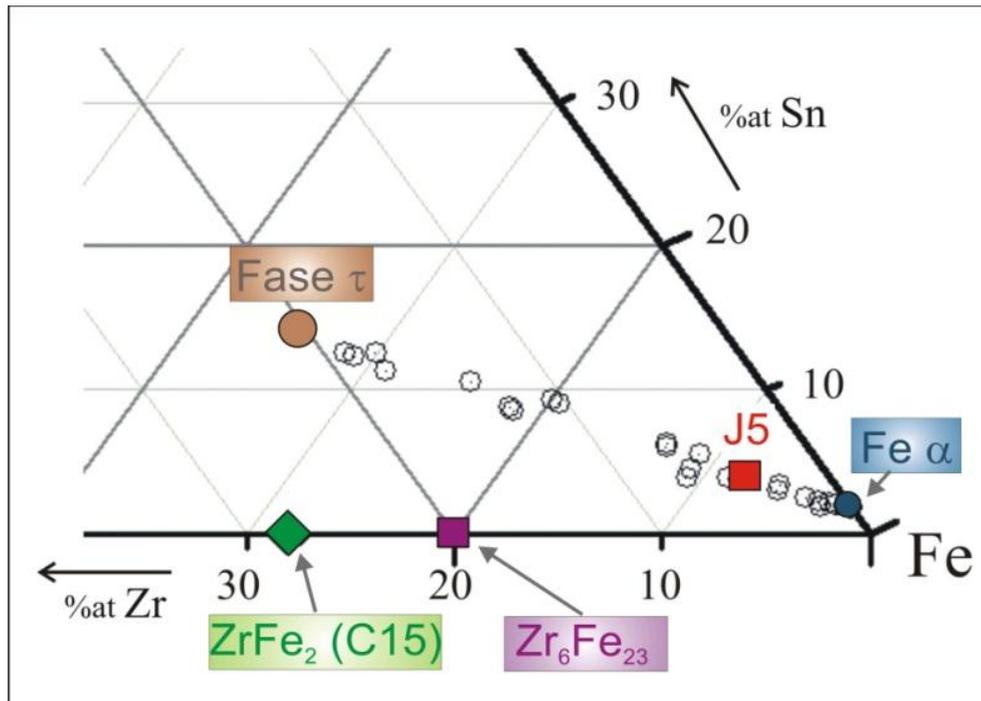


Figura 5.1-12: Corte isotérmico de 1100°C. Se indican sobre el diagrama ternario: la composición de la aleación J5, la composición de las fases identificadas (Fase τ y $\text{Fe}(\alpha)$) y sólo como referencia, la composición de los compuestos ZrFe_2 (C15) (extremo rico en Fe) y $\text{Zr}_6\text{Fe}_{23}$.

En la siguiente tabla se presenta un resumen de los resultados obtenidos en la primera parte de este trabajo. Se indican en la misma: las principales fases identificadas en cada aleación tratada térmicamente, su estructura cristalina y parámetros de red medidos y su composición química (medida con microanálisis, valor medio y desviación estándar en los casos en que fue posible hacerlo).

Tabla 5-1.1 Fases mayoritarias identificadas en las aleaciones tratadas térmicamente. Estructura y composición.

Muestra	Fase	Estructura		Parámetro de red [10^{-10}m]	Composición [%at]		
		Simetría	Tipo		Zr	Sn	Fe
J1-1100 binaria	ZrFe_2	Cúbica	MgCu_2	$a=7.030$	27.9 ± 0.3	-	72.1 ± 0.3
	$\text{Fe}(\alpha)$	Cúbica	W	$a=2.870$	0.2	-	99.8
J2-1100 binaria	ZrFe_2	Cúbica	MgCu_2	$a=7.032$	28.3 ± 0.4	-	71.7 ± 0.4
	$\text{Fe}(\alpha)$	Cúbica	W	$a=2.870$	0.1	-	99.9
J5-1100 ternaria	Fase τ	Hexagonal	MgNi_2	$a=5.002$ $c=16.200$	65.7	14.2	20.1
	$\text{Fe}(\alpha)$	Cúbica	W	$a=2.882$	0.1 ± 0.1	1.9 ± 0.1	98.0 ± 0.1

5.2 Segunda Parte

En la figura 5.2-1 se indica la ubicación de las aleaciones Ai dentro del diagrama ternario Zr-Sn-Fe [2]. Se parte de este diagrama para trazar los nuevos límites de fases.

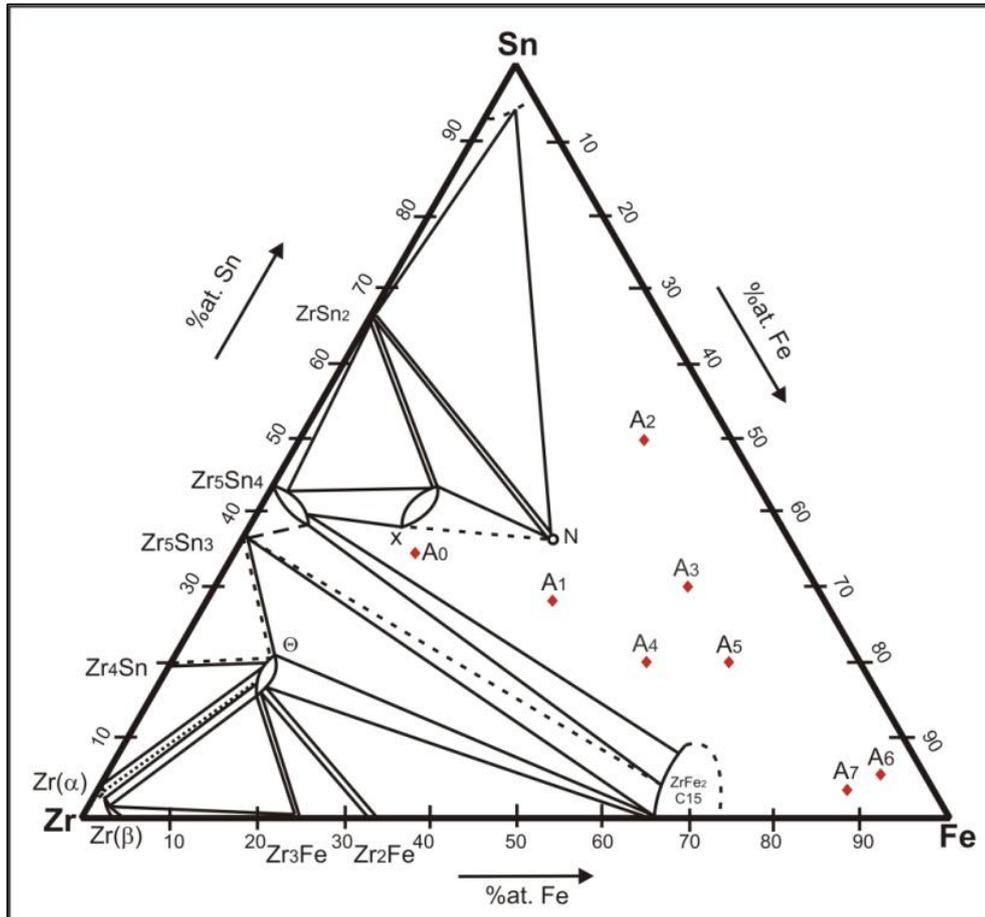


Figura 5.2-1: Ubicación en el diagrama de fases ternario de las aleaciones Ai. Corte isotérmico de 800 °C [2].

5.2.1 Aleación A0:

En la zona central y cercana a las fases X y Zr_5Sn_4 se encuentra la aleación A0. Es la aleación con mayor contenido de Zr. La figura 5.2-2 muestra dos imágenes metalográficas, tomadas con el microscopio óptico con aumento 50X y 250X, de la aleación recién fundida, donde se observa la presencia de al menos dos fases.

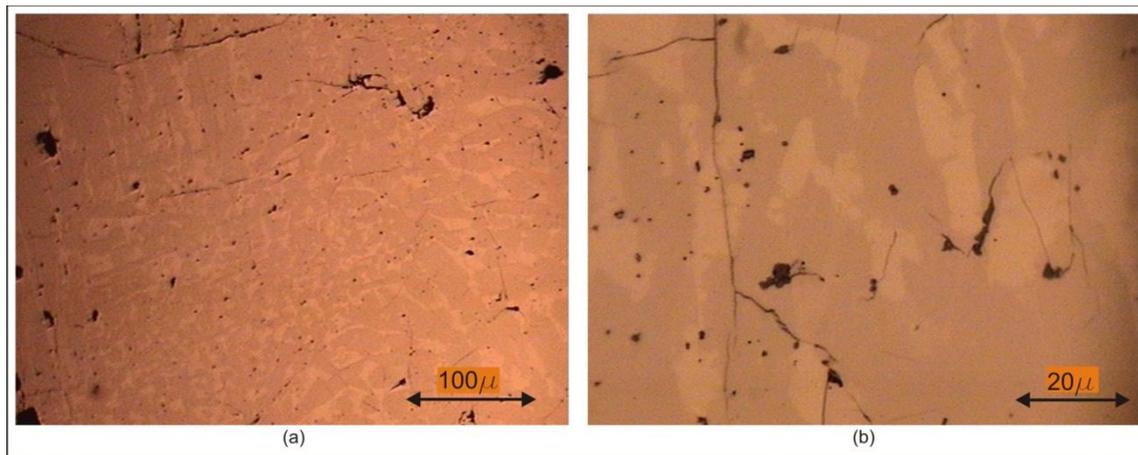


Figura 5.2-2: Metalografía de la aleación A0 recién fundida. Se observa la presencia de al menos dos fases. (a): Fotomicrografía correspondiente a la aleación A0 *as cast* con ataque químico con nital. Tomada con un aumento de 50X. (b): Fotomicrografía correspondiente a la aleación A0 *as cast* con ataque químico con nital. Tomada con un aumento de 250X.

La figura 5.2-3 muestra una secuencia de tres micrografías, tomadas con MEB, en el mismo sector de la aleación a diferentes aumentos. Se observa la presencia de al menos cuatro fases.

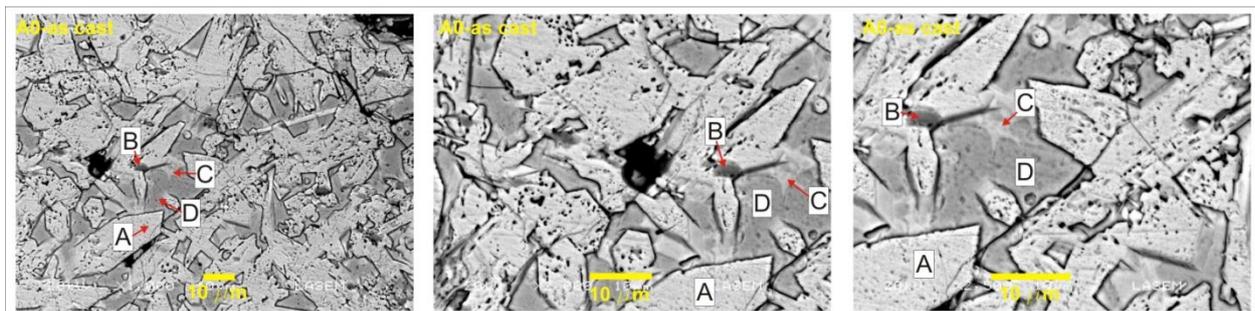


Figura 5.2-3: Metalografía de la aleación A0 recién fundida, imágenes tomadas con MEB. Electrones retrodifundidos. Se observa la presencia de al menos cuatro fases. A: Fase $ZrFe_2$ (C15); B: Fase: X'; C: Fase N. D: Fase Y.

La aleación A0, luego del tratamiento térmico, sufrió un rápido proceso de degradación en su exposición al medio ambiente. Por lo tanto no fue posible su completa caracterización. Este efecto también fue observado por MacPherson y Hansen [41] en aleaciones binarias de composición cercana al compuesto Zr_5Sn_3 , y por Nieva [1] en aleaciones ternarias con composiciones cercanas al compuesto Zr_5Sn_4 . Los análisis mediante EDS revelan una notable oxidación de la aleación.

La figura 5.2-4 muestra el difractograma de la aleación A0 tratada térmicamente a 800 °C. Se identifica la presencia de tres fases cristalinas: la fase $ZrFe_2$ (C15) de estructura cúbica del tipo $MgCu_2$, la fase Zr_5Sn_4 de estructura hexagonal tipo Ti_5Ga_4 y una tercera fase denominada X'. Respecto a esta última, cabe acotar que en 2010 Savidan [33] encontró que a 900 °C la fase X mencionada por Nieva y Arias [2] eran en realidad dos fases de composiciones y estructuras cristalinas muy similares y las denominó X' y X''. Se considera entonces que la aleación A0-800 se encuentra dentro del triángulo de compatibilidad de las fases Zr_5Sn_4 , la fase X' y la fase $ZrFe_2$ (C15) (figura 5.2-5). Si bien la estructura cristalina de la fase X' aún no está resuelta,

Savidan [33] informa en una tabla los valores de d (espaciados cristalográficos, en Å) para esta fase, lo que permite identificarla en el difractograma Figura 5.2-4.

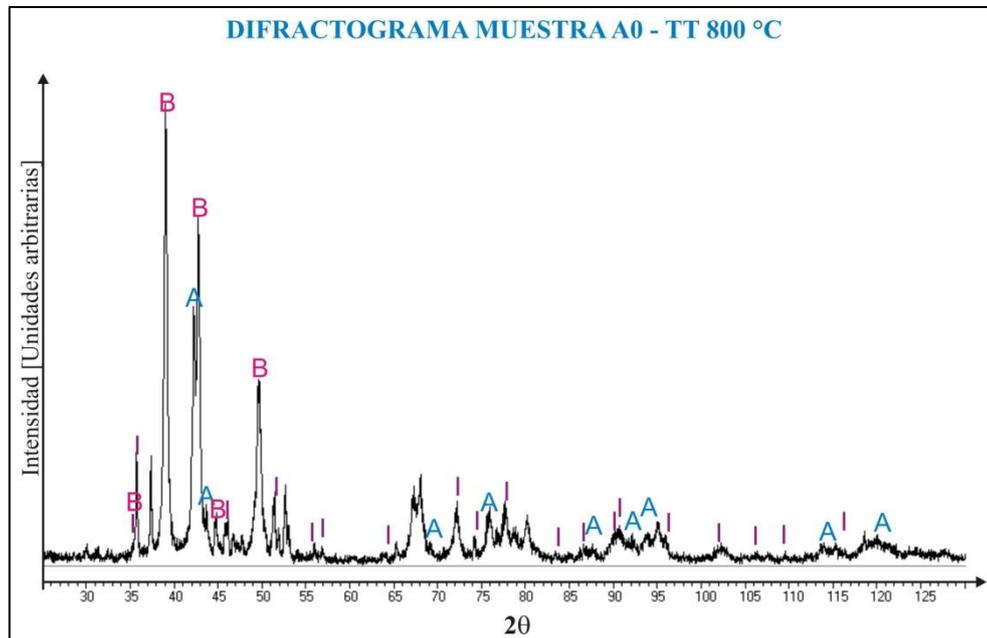


Figura 5.2-4: Difractograma de la aleación A0 tratada térmicamente a 800 °C.
Fases identificadas: A: Fase $ZrFe_2$ -C15; B: Fase X' ; I: Fase Zr_3Sn_4

5.2.2 Aleación A1:

En la zona central del diagrama, donde se encuentra la aleación A1, a 800°C se observa la existencia de tres fases. Dos fases ternarias, la fase N [35] con estructura tipo $Sc_3Mn_2Ga_6$ y la fase X' , y una fase con la estructura de $ZrFe_2$ (C15), cúbica del tipo $MgCu_2$. En la figura 5.2-6 se muestra una imagen con la microestructura típica de esta aleación.

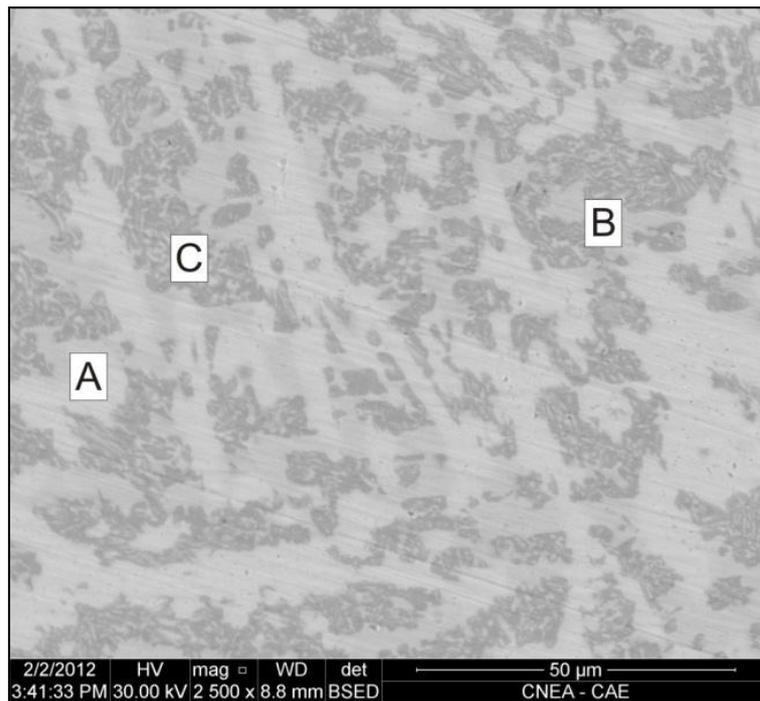


Figura 5.2-6. Micrografía de MEB de aleación A1 TT a 800°C. Electrones retrodifundidos. Fases identificadas: A: Fase $ZrFe_2$ -C15; B: Fase X'; C: Fase N.

La figura 5.2-7 muestra el difractograma de la aleación A1 tratada térmicamente a 800 °C. Se identifica la presencia de las fases: N, la fase X' y la fase $ZrFe_2$ (C15).

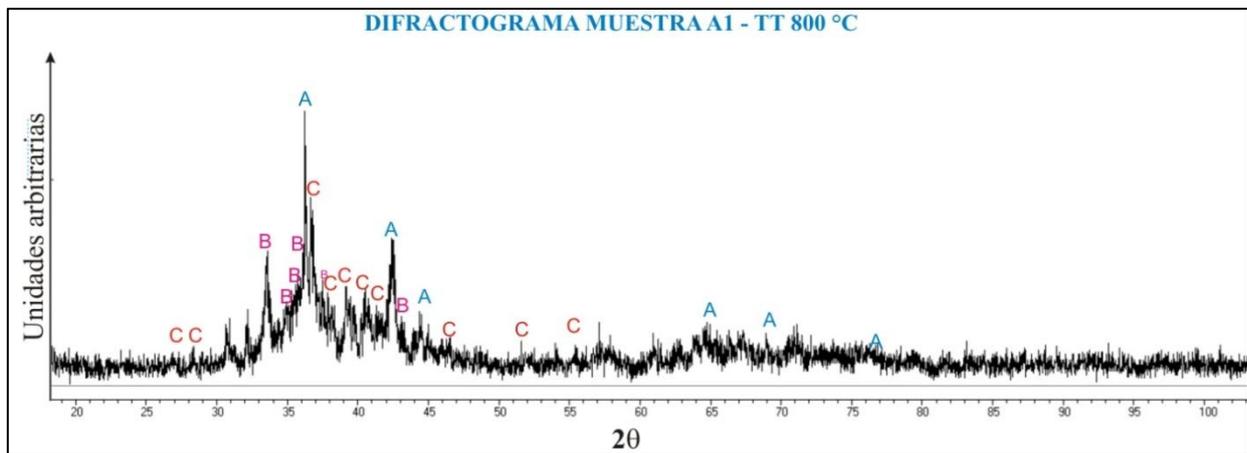


Figura 5.2-7: Difractograma de la muestra A1-800 °C. Fases identificadas: A: Fase $ZrFe_2$ (C15); B: Fase X'; C: Fase N.

La figura 5.2-8 muestra sobre el triángulo de Gibbs los valores obtenidos con ME para la aleación A1-800. Entre las composiciones medidas y asignadas a cada una de las tres fases se trazan las líneas de correspondencia que se proponen en este trabajo como lados del triángulo de compatibilidad. Se indica también la composición de la aleación en el diagrama.

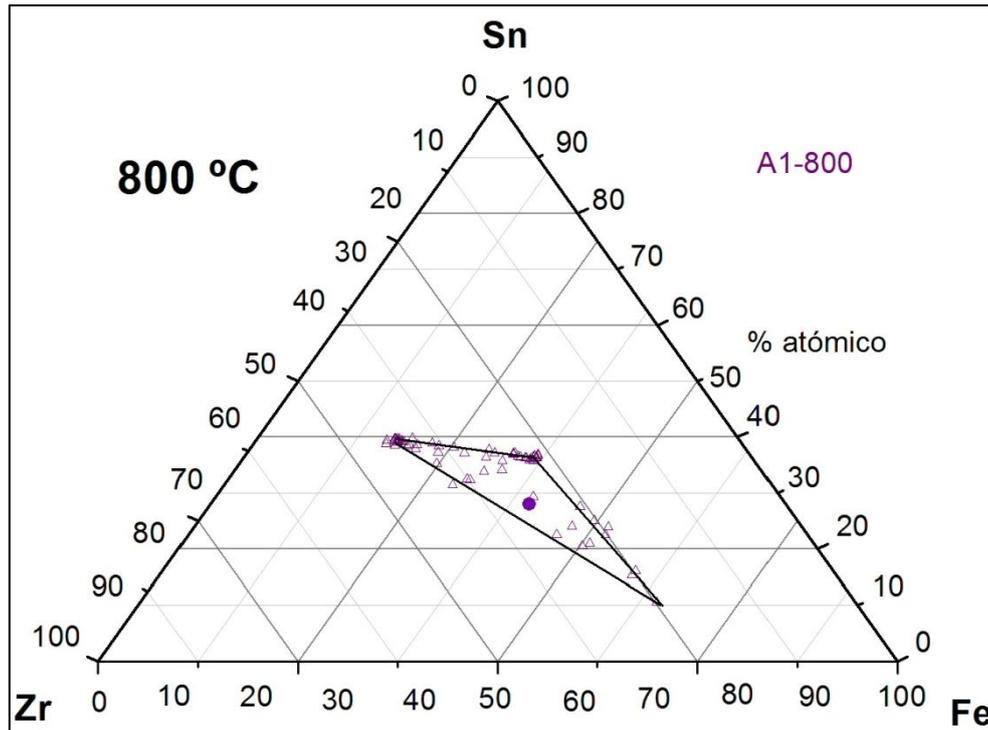


Figura 5.2-8: Mediciones con ME de la aleación A1-800 (triángulo vacío violeta). Sobre los valores medidos se trazan las líneas de correspondencia que se proponen en este trabajo. Composición de la aleación A1 (círculo violeta lleno).

La figura 5.2-9 muestra el triángulo de compatibilidad donde se encuentra la aleación A1-800 °C en el diagrama de fases usado como referencia a 800 °C que se propone en este trabajo. De acuerdo a los resultados obtenidos para el triángulo de compatibilidad de la aleación A1 y de los resultados de rayos-X de la aleación A0, se puede inferir que dicha aleación se encuentra dentro del triángulo de compatibilidad que se indica en la figura 5.2-9.

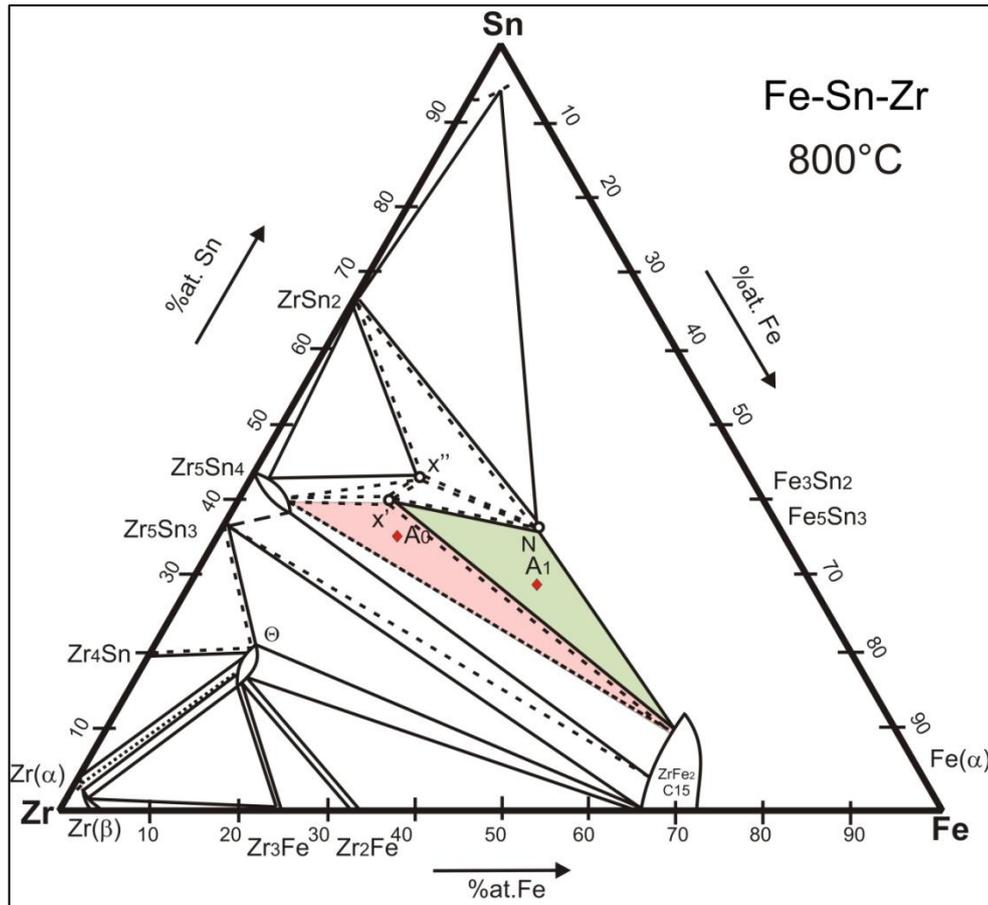


Figura 5.2-9: Triángulo de compatibilidad donde se encuentra la aleación A1-800.

5.2.3 Aleación A2:

En la aleación de mayor contenido de Sn, la aleación A2, a 800°C se observa la presencia de tres fases. Ver figuras 5.2-10 y 5.2-11 Ellas son: la fase Sn con poco Fe y Zr en solución, la fase N y la fase Fe_6Sn_6Zr (reportada a 900 °C en el mismo sistema [1]). En el difractograma de la figura 5.2-12 se indican los picos de las fases cristalinas identificadas en la aleación A2-800.

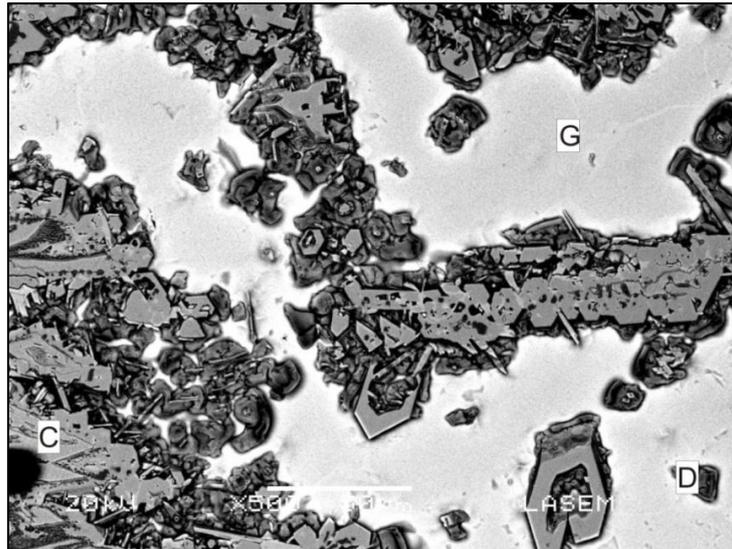


Figura 5.2-10: Micrografía de MEB de la aleación A2 as cast. Electrones retrodifundidos. Fases identificadas: C: Fase N; G: fase Sn; H: Fase Fe₆Sn₆Zr..

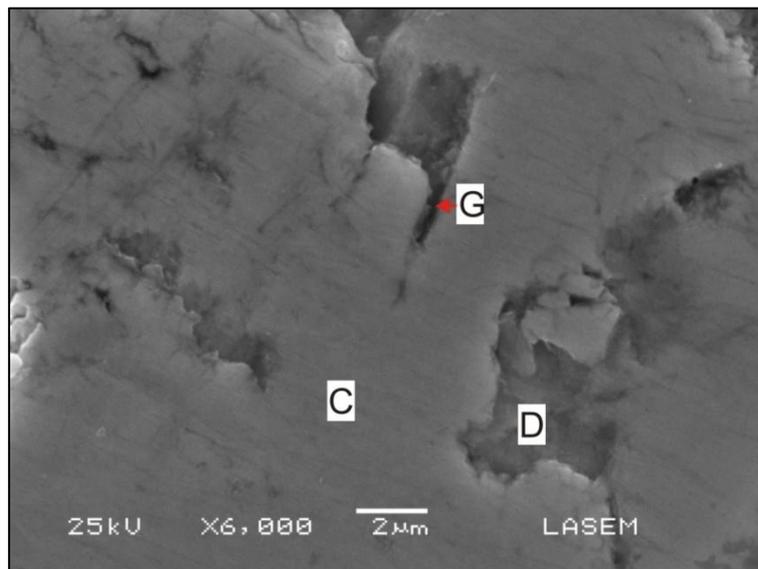


Figura 5.2-11: Micrografía de MEB de la aleación A2 TT a 800°C. Electrones secundarios. Fases identificadas: C: Fase N; G: Sn; H: Fase Fe₆Sn₆Zr.

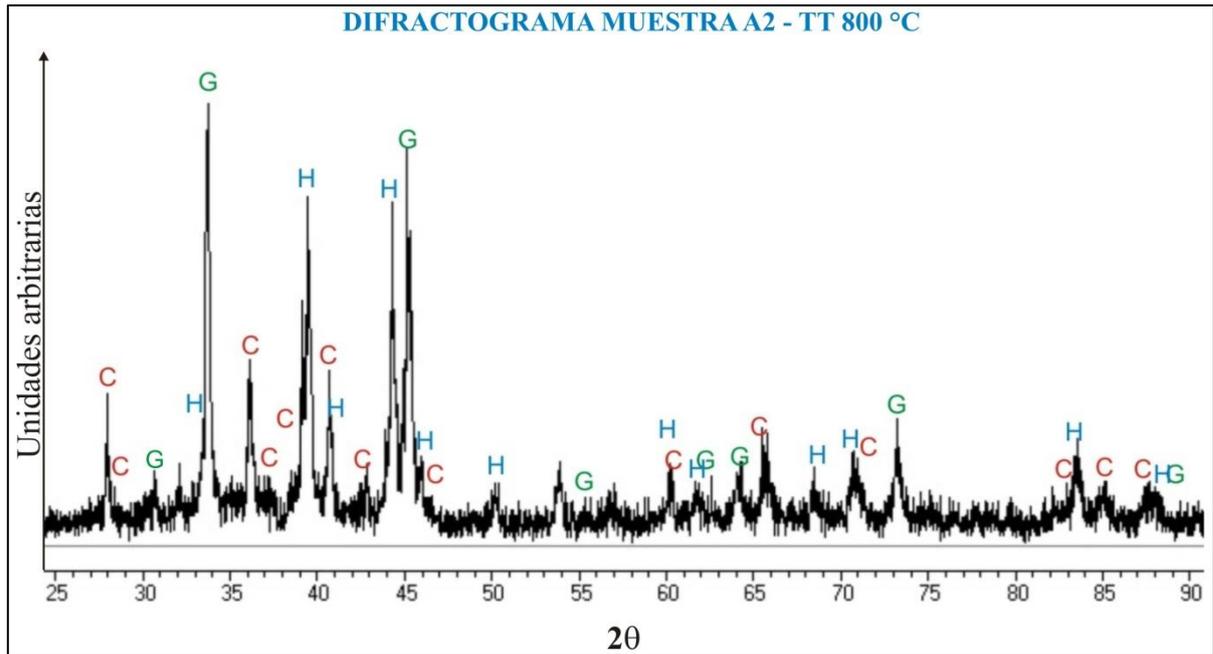


Figura 5.2-12: Diagrama de rayos-X de la aleación A2 TT a 800°C.
Fases identificadas: C: Fase N; G: fase Sn; H: Fase Fe₆Sn₆Zr.

La figura 5.2-13 muestra sobre el diagrama de fases los valores obtenidos con EDS y ME para la aleación A2-800. Sobre los valores medidos se trazan las líneas de correspondencia que se proponen en este trabajo. Se indica también la composición de la aleación en el diagrama.

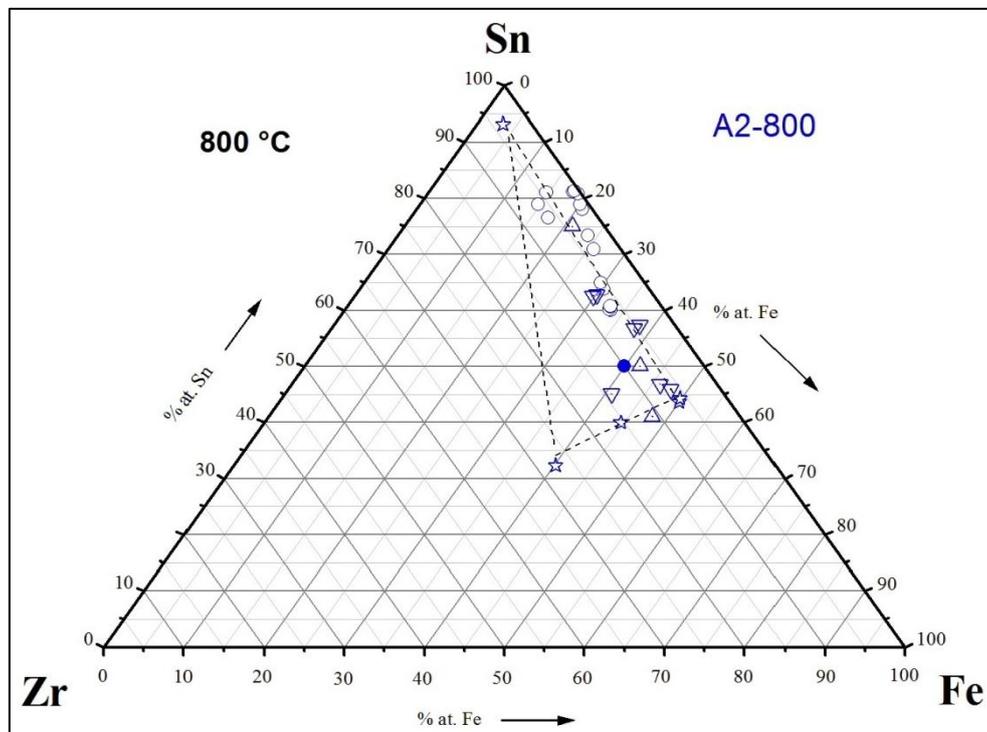


Figura 5.2-13: Mediciones con EDS y ME de la aleación A2-800. Sobre los valores medidos se trazan las líneas de correspondencia que se proponen en este trabajo. Composición de la aleación A2 (círculo azul lleno). Mediciones en distintas sesiones de EDS: triángulos y estrellas. Mediciones ME: círculos

La figura 5.2-14 muestra el triángulo de compatibilidad donde puede encontrarse la aleación A2-800 °C, que se propone en este trabajo.

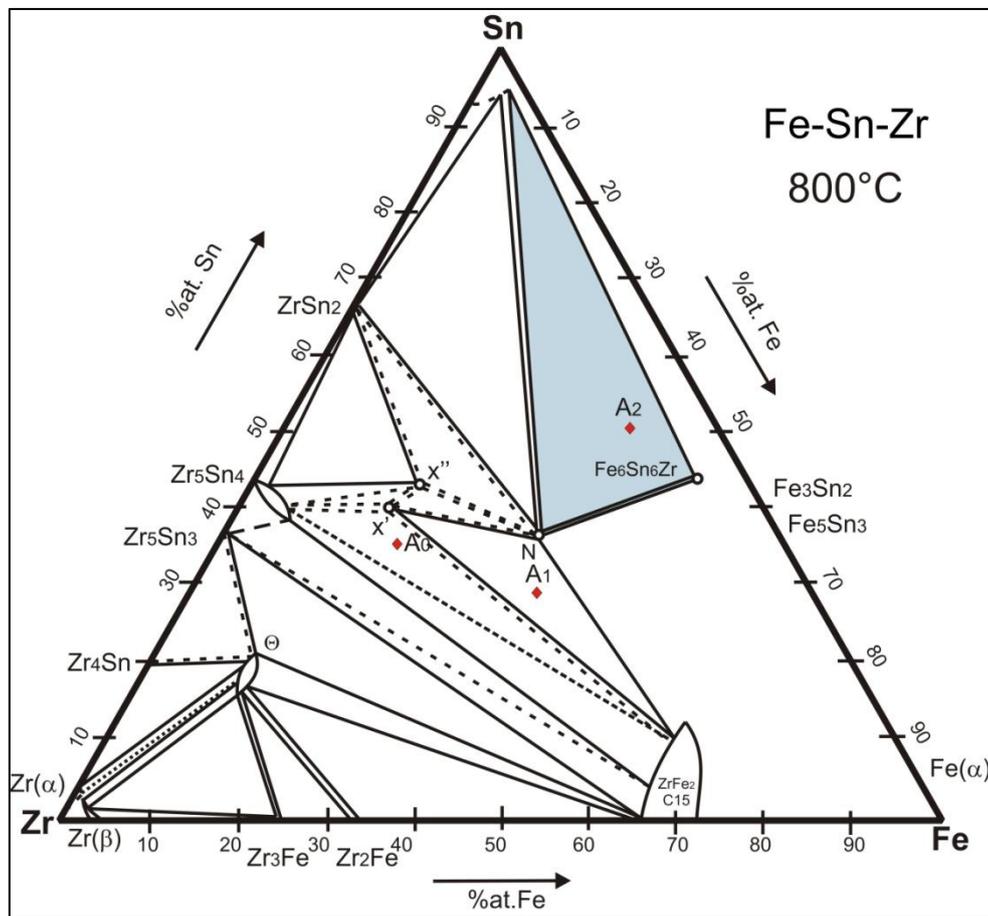


Figura 5.2-14: Triángulo de compatibilidad donde se encuentra la aleación A2-800 °C.

5.2.4 Aleación A3:

La aleación A3 tratada térmicamente a 800°C se encuentra en un campo de tres fases: la fase N, la fase $\text{Fe}_6\text{Sn}_6\text{Zr}$ y la fase Y (reportada a 900°C en el mismo sistema [1] y de estructura cristalina aún no resuelta). En la figura 5.2-15 se muestra una imagen con la microestructura típica de esta aleación.

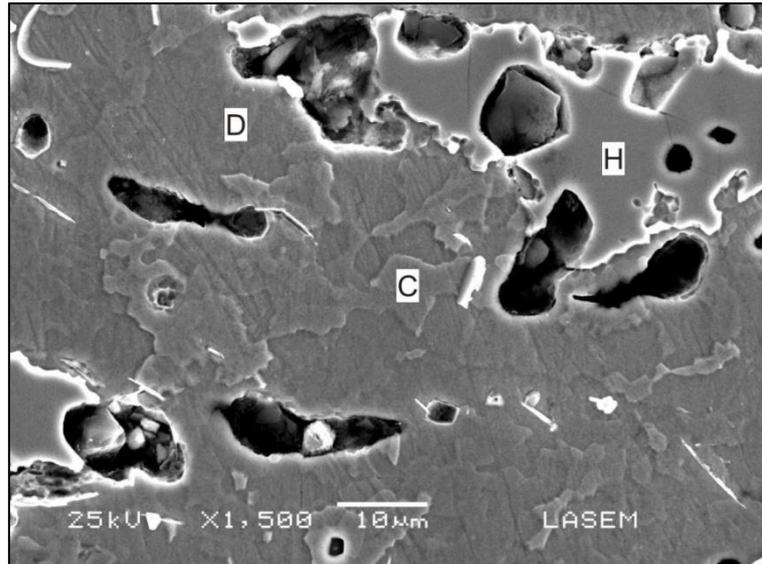


Figura 5.2-15 Micrografía de MEB de la aleación A3 TT a 800°C. Electrones secundarios. Fases identificadas: C: Fase N; D: fase Y; H: Fase Fe_6Sn_6Zr .

En la figura 5.2-16 se muestra el difractograma de esta aleación con los picos de las fases cristalinas identificadas.

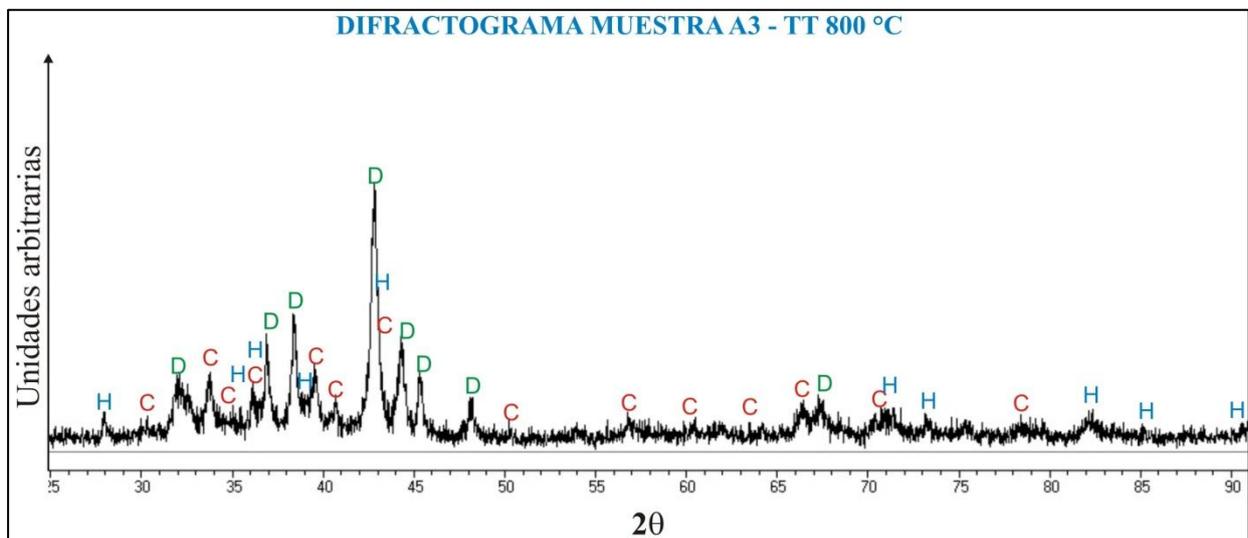


Figura 5.2-16. Diagrama de rayos-X de la aleación A3 TT a 800°C. Fases identificadas: C: Fase N; D: Fase Y; H: Fase Fe_6Sn_6Zr .

La figura 5.2-17 muestra sobre el diagrama de fases los valores obtenidos con EDS y ME para la aleación A3-800. Sobre los valores medidos se trazan las líneas de correspondencia que se proponen en este trabajo. Se indica también la composición de la aleación en el diagrama.

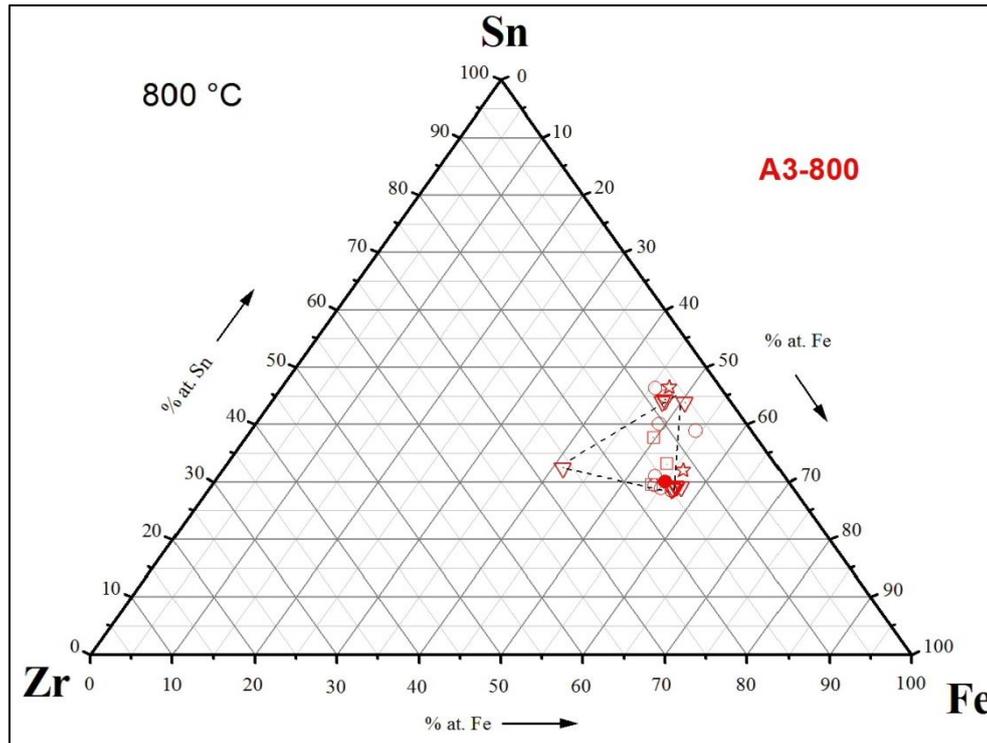


Figura 5.2-17: Mediciones con EDS y ME de la aleación A3-800. Sobre los valores medidos se trazan las líneas de correspondencia que se proponen en este trabajo. Composición de la aleación A3 (círculo rojo lleno). Mediciones en distintas sesiones de EDS: triángulos, cuadrados y estrellas. Mediciones ME: círculos

La figura 5.2-18 muestra la propuesta al triángulo de compatibilidad donde puede encontrarse la aleación A3-800 °C.

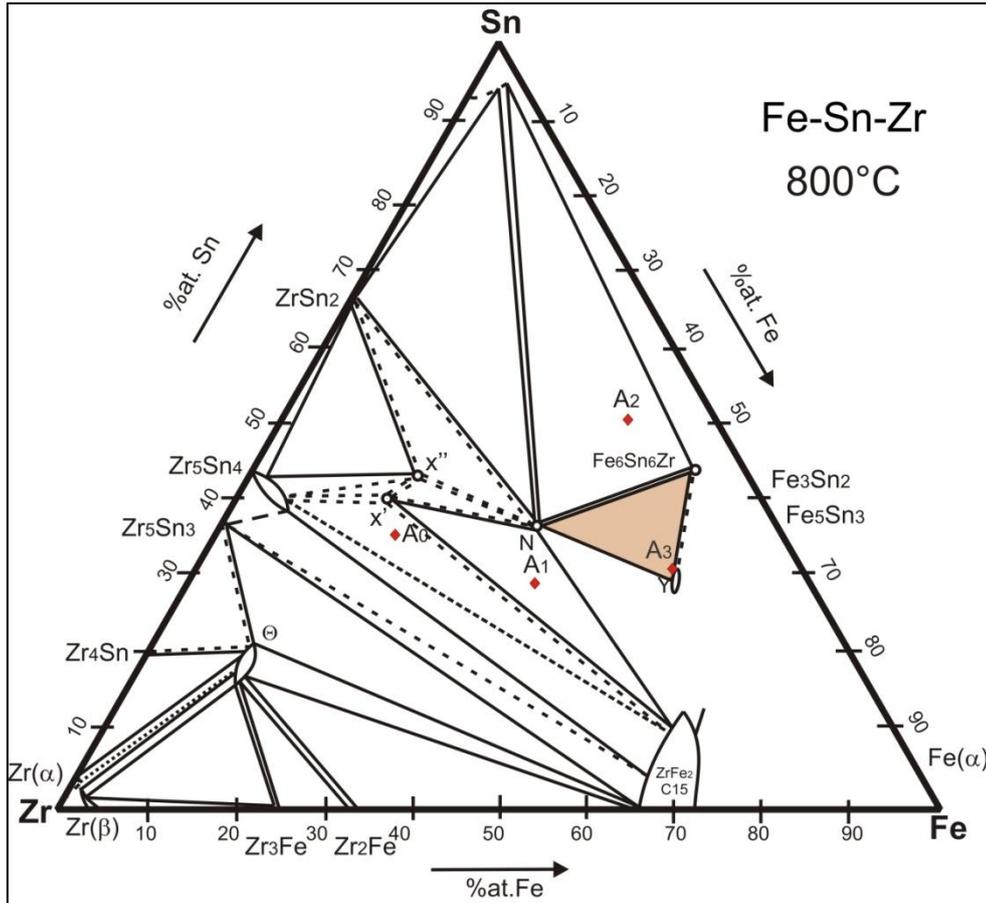


Figura 5.2-18: Triángulo de compatibilidad donde se encuentra la aleación A3-800.

5.2.5 Aleación A4:

La aleación A4 tratada térmicamente a 800°C se encuentra en un campo de dos fases, la fase N y la fase cúbica $ZrFe_2$ -C15. En la micrografía de la figura 5.2-19 se muestra el aspecto de las dos fases identificadas.

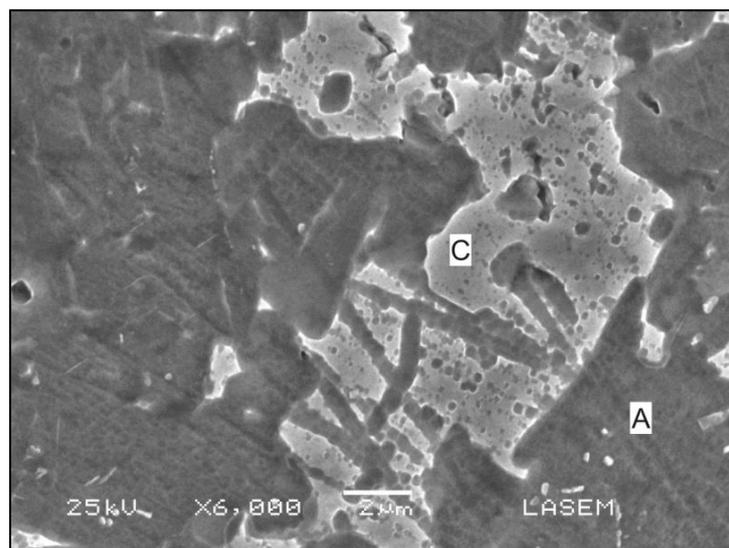


Figura 5.2-19. Micrografía de MEB de aleación A4 TT a 800°C. Electrones secundarios. Fases identificadas: A: $ZrFe_2$ -C15; C: Fase N.

En la figura 5.2-20 se muestra el difractograma de esta aleación con los picos de las fases cristalinas identificadas en A4-800.

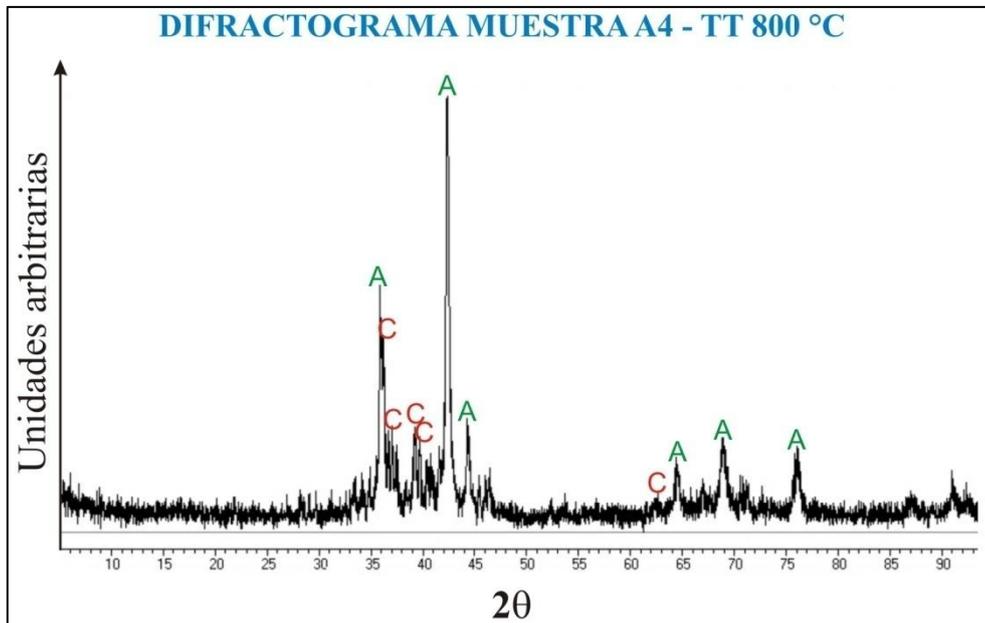


Figura 5.2-20. Diagrama de rayos-X de la aleación A4 TT a 800°C.
Fases identificadas: A: ZrFe₂-C15; C: Fase N.

La figura 5.2-21 muestra sobre el diagrama de fases los valores obtenidos con ME para la aleación A4-800. Sobre los valores medidos se trazan las líneas de correspondencia que se proponen en este trabajo. Se indica también la composición de la aleación en el diagrama.

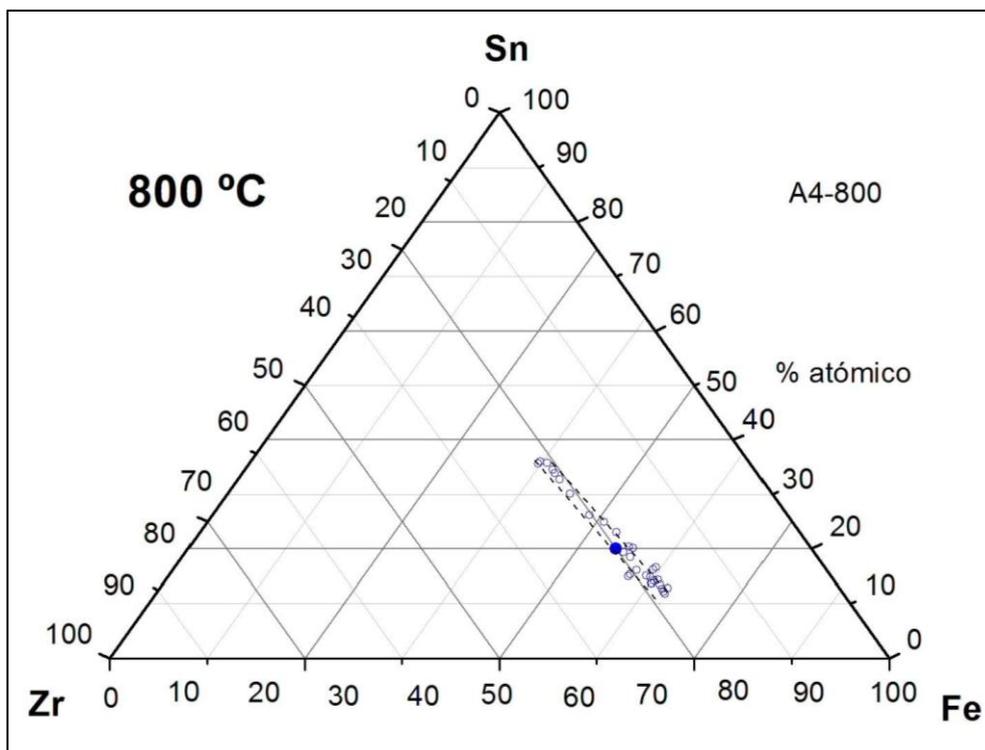


Figura 5.2-21: Mediciones con microsonda de la aleación A4-800. Sobre los valores medidos se trazan las líneas de correspondencia que se proponen en este trabajo

Composición de la aleación A4 (círculo azul lleno). Mediciones ME: círculos vacíos.

La figura 5.2-22 muestra la propuesta al triángulo de compatibilidad donde puede encontrarse la aleación A4-800 °C.

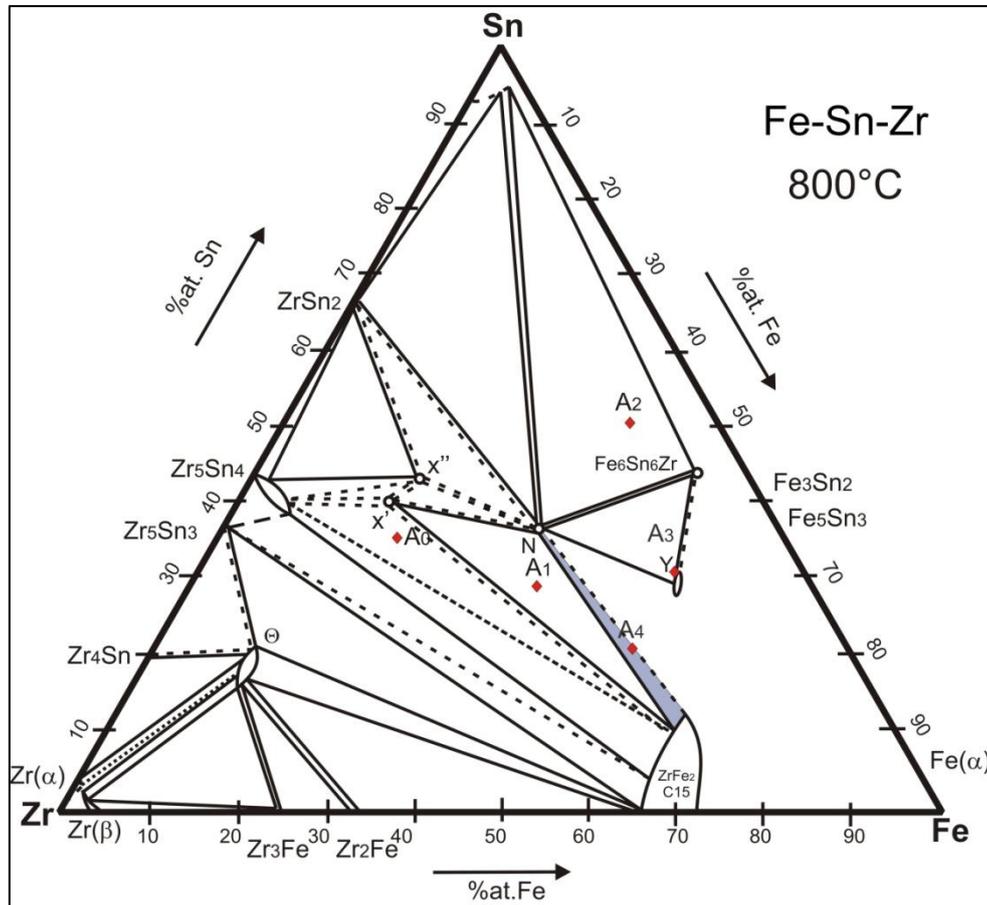


Figura 5.2-22: Triángulo de compatibilidad donde se encuentra la aleación A4-800

5.2.6 Aleación A5:

En la aleación A5 TT a 800°C se observa la existencia de tres fases principales: la fase Fe(α), la fase ternaria Y y la fase ternaria hexagonal ZrFe₂(C36). Esta última ha sido observada en la primera parte del trabajo, en la aleación J5.

En la figura 5.2-23 se muestra una micrografía de la aleación a 800 °C con el aspecto típico de su microestructura.

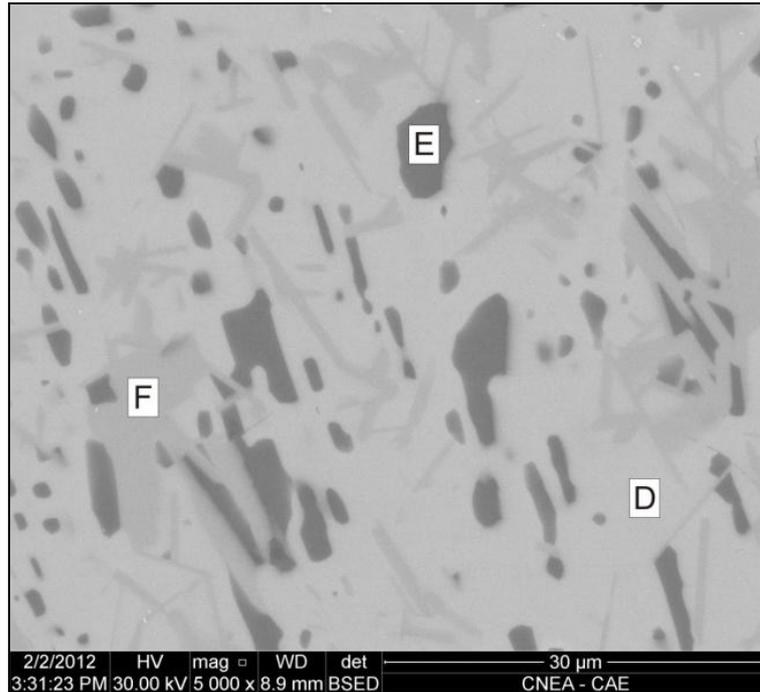


Figura 5.2-23. Micrografía de MEB de aleación A5 TT a 800°C. Electrones retrodifundidos. Fases identificadas: D: Fase: Y; E: Fe (α); F: Fase: ZrFe₂ (C36).

La figura 5.2-24 representa el difractograma de la aleación A5 en donde se indican los picos de las fases cristalinas identificadas.

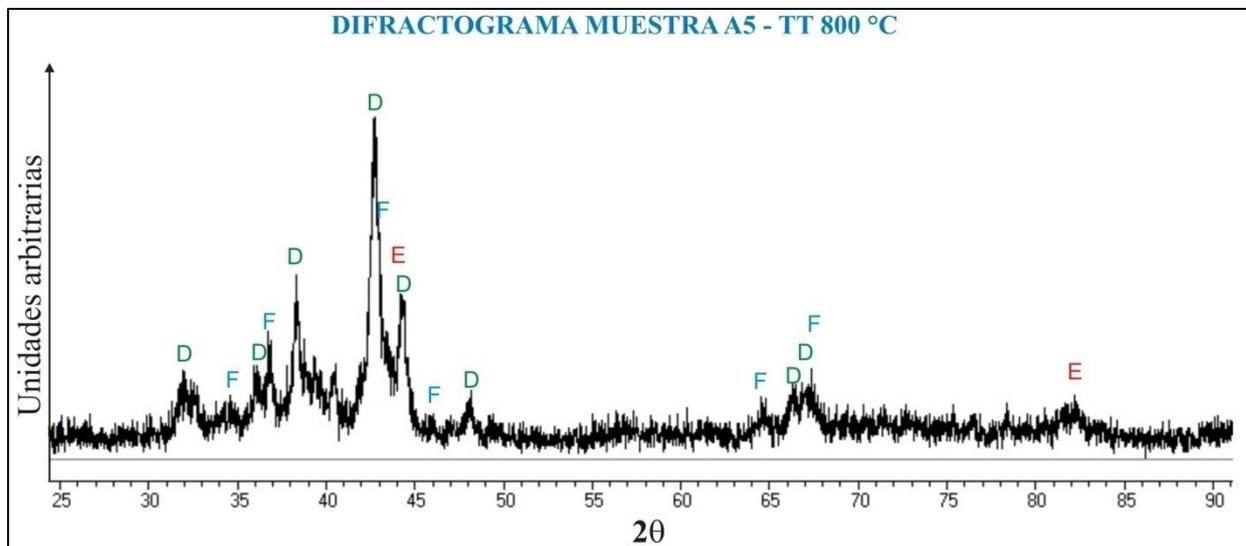


Figura 5.2-24. Diagrama de rayos-X de la aleación A5 TT a 800°C. Fases identificadas: D: Fase Y; E: Fases Fe(α); F: Fase ZrFe₂-C36.

La figura 5.2-25 muestra sobre el diagrama de fases los valores obtenidos con microsonda para la aleación A5-800. Se trazan las líneas de correspondencia que se proponen en este trabajo. Se indica también la composición de la aleación en el diagrama

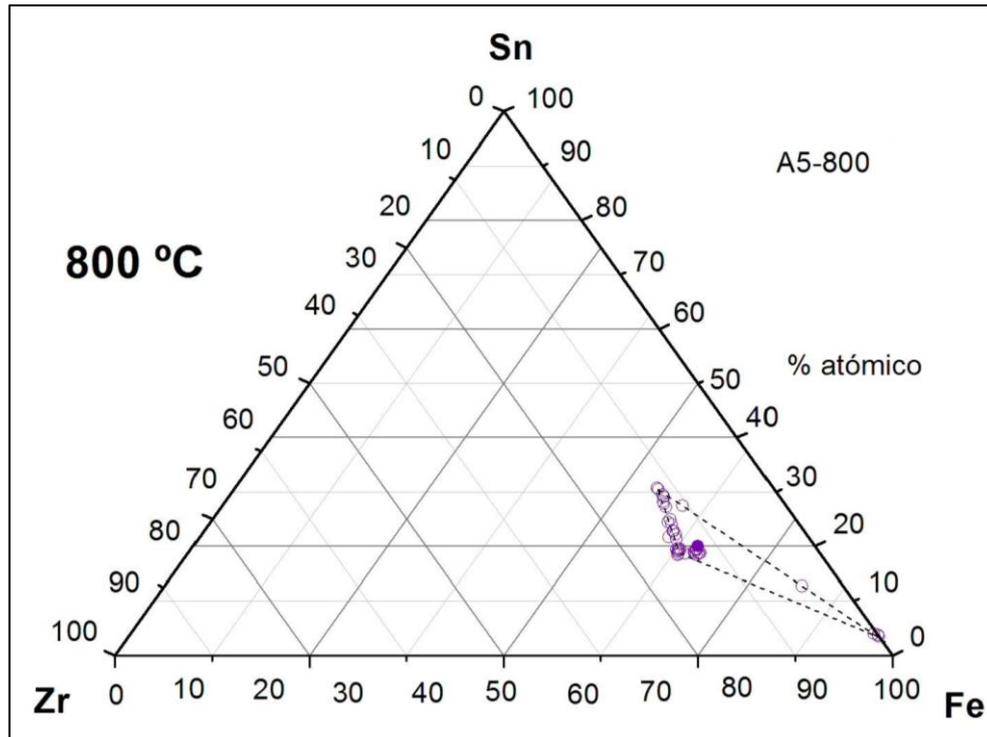


Figura 5.2-25: Mediciones con microsonda de la aleación A5-800. Sobre los valores medidos se trazan las líneas de correspondencia que se proponen en este trabajo. Composición de la aleación A5 (círculo violeta lleno). Mediciones ME: círculos vacíos.

La figura 5.2-26 muestra la propuesta al triángulo de compatibilidad donde puede encontrarse la aleación A5-800 °C.

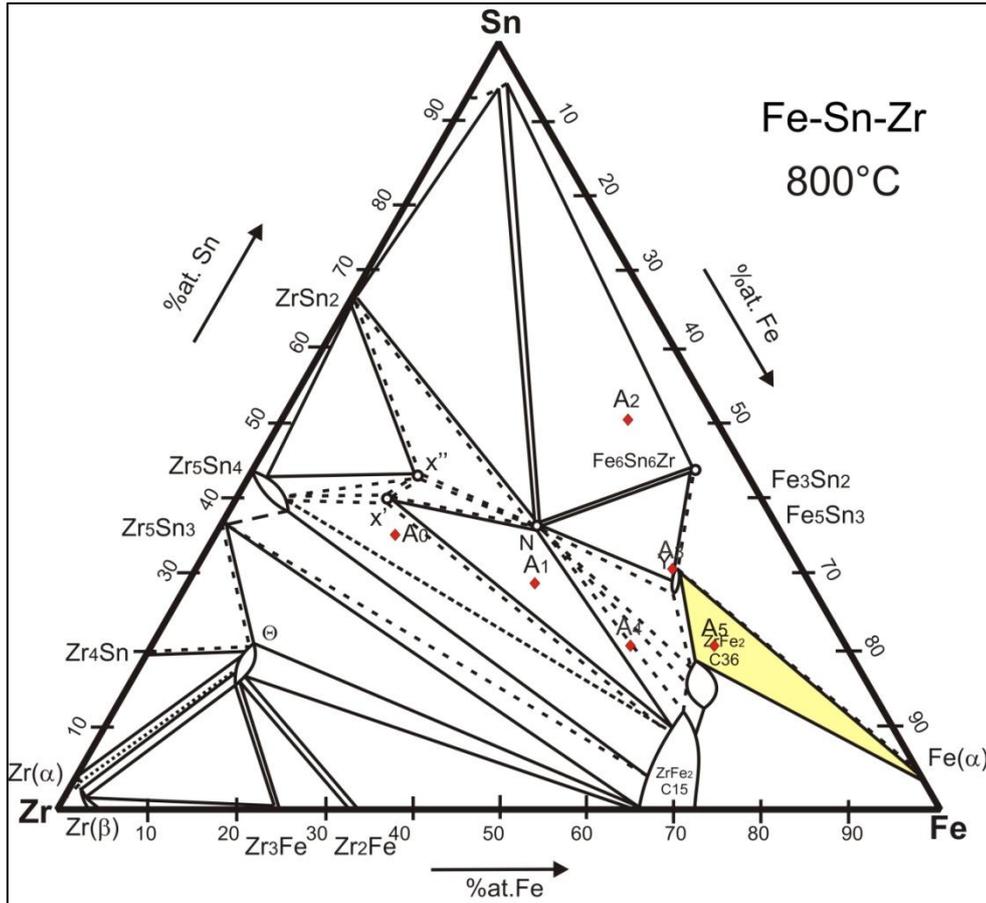


Figura 5.2-26: Triángulo de compatibilidad donde se encuentra la aleación A5-800

5.2.7 Aleación A6:

La aleación A6 tratada térmicamente a 800°C se encuentra en un campo de dos fases: la fase Fe(α) y la fase ternaria hexagonal ZrFe₂ (C36). La micrografía de la figura 5.2-27 muestra la microestructura típica de la aleación.

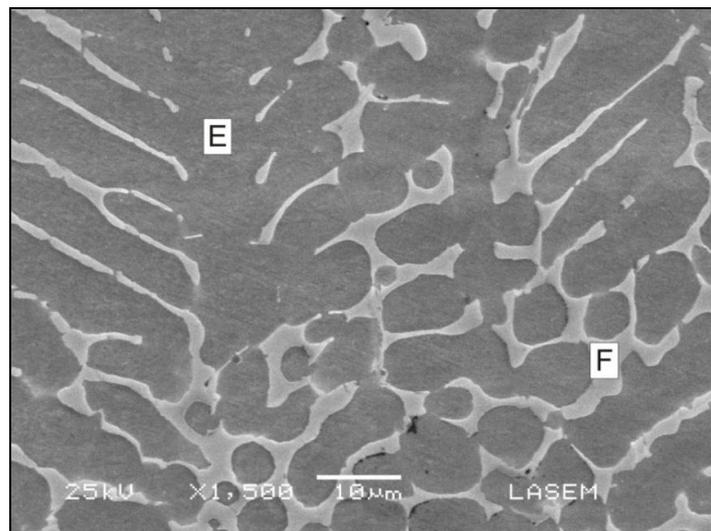


Figura 5.2-27. Micrografía de MEB de la aleación A6 TT a 800°C. Electrones secundarios.

Fases identificadas: E: Fase Fe (α); F: Fase ZrFe₂-C36.

La figura 5.2-28 presenta el difractograma de la muestra A6. Se indican los picos de las fases cristalinas identificadas.

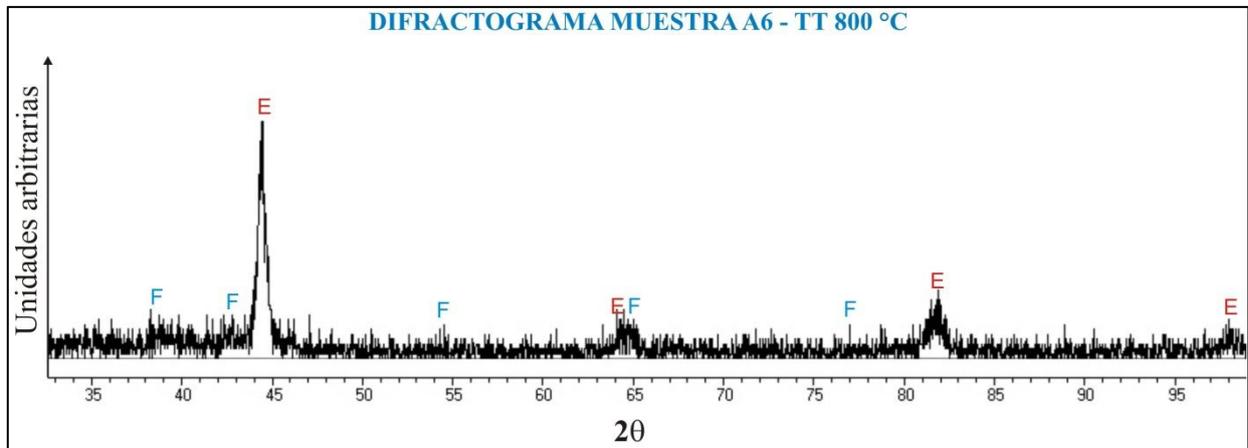


Figura 5.2-28. Diagrama de rayos-X de la aleación A6 TT a 800°C.
Fases identificadas: E: Fases Fe(α); F: Fase ZrFe₂-C36.

La figura 5.2-29 muestra sobre el diagrama de fases los valores obtenidos con EDS y ME para la aleación A6-800. Se trazan las líneas de correspondencia que se proponen en este trabajo. Se indica también la composición de la aleación en el diagrama

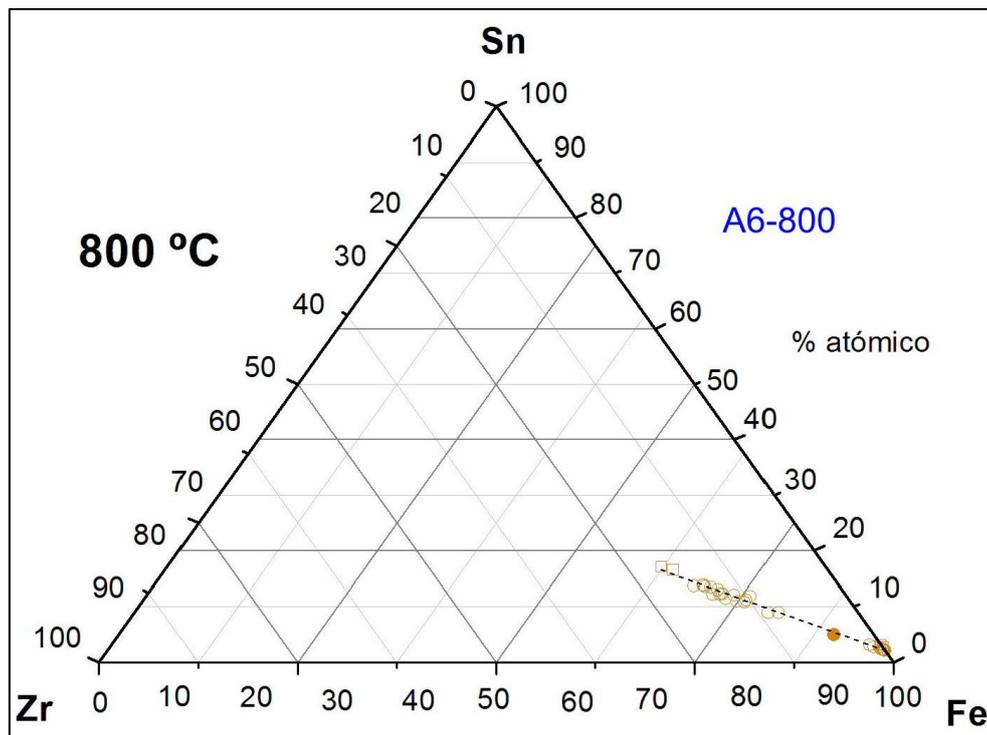


Figura 5.2-29: Mediciones con microsonda de la aleación A6-800. Sobre los valores medidos se trazan las líneas de correspondencia que se proponen en este trabajo. Composición de la aleación A6 (círculo marrón lleno). Mediciones ME: círculos vacíos.

La figura 5.2-30 muestra la propuesta al triángulo de compatibilidad donde puede encontrarse la aleación A6-800 °C

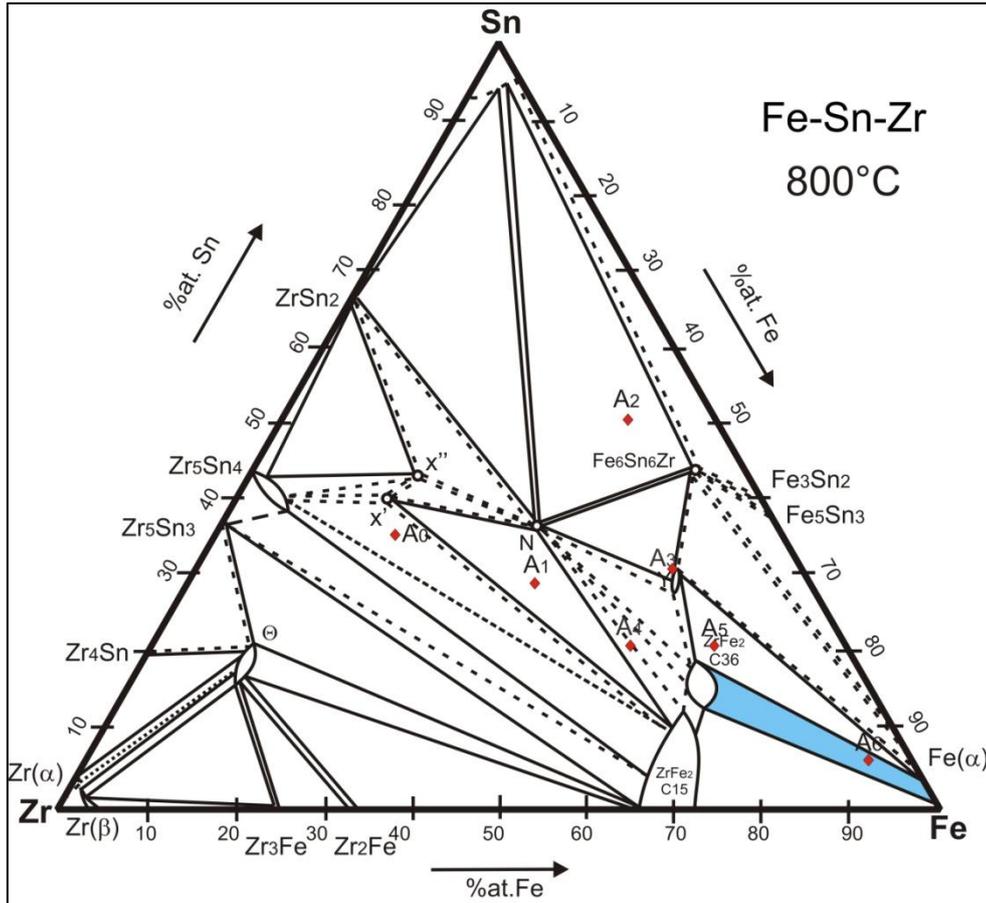


Figura 5.2-30: Triángulo de compatibilidad donde se encuentra la aleación A5-800

5.2.8 Aleación A7:

La aleación A7 tratada térmicamente a 800°C se encuentra en otro campo de dos fases: la fase Fe(α) y la fase cúbica ZrFe₂-C15. La micrografía de la figura 5.2-31 muestra la microestructura típica de la aleación.

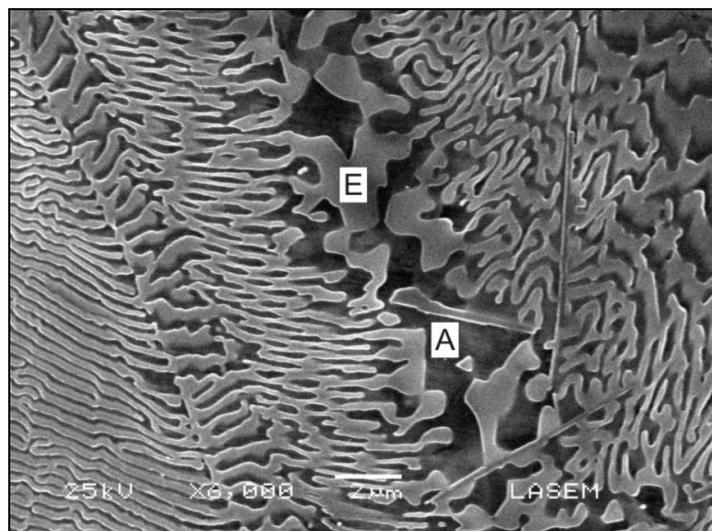


Figura 5.2-31. Micrografía de MEB de la aleación A7 TT a 800°C. Electrones secundarios. Fases identificadas: A: Fase ZrFe₂-C15; E: Fase Fe(α).

La figura 5.2-32 presenta el difractograma de la muestra A7. Se indican los picos de las fases cristalinas identificadas.

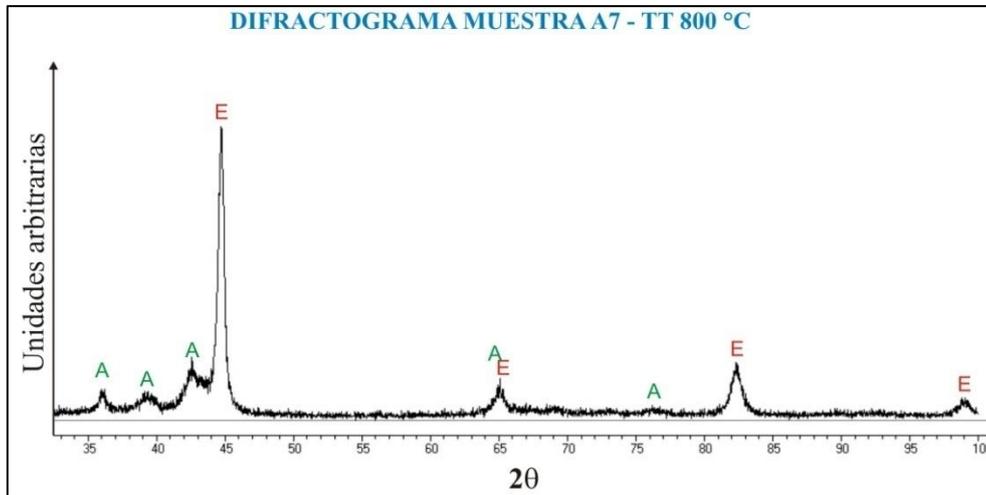


Figura 5.2-32. Diagrama de rayos-X de la aleación A7 TT a 800°C.
Fases identificadas: A: Fase $ZrFe_2C_{15}$; E: Fase $Fe(\alpha)$.

La figura 5.2-33 muestra sobre el diagrama de fases los valores obtenidos con EDS y ME para la aleación A7-800. Se trazan las líneas de correspondencia que se proponen en este trabajo. Se indica también la composición de la aleación en el diagrama

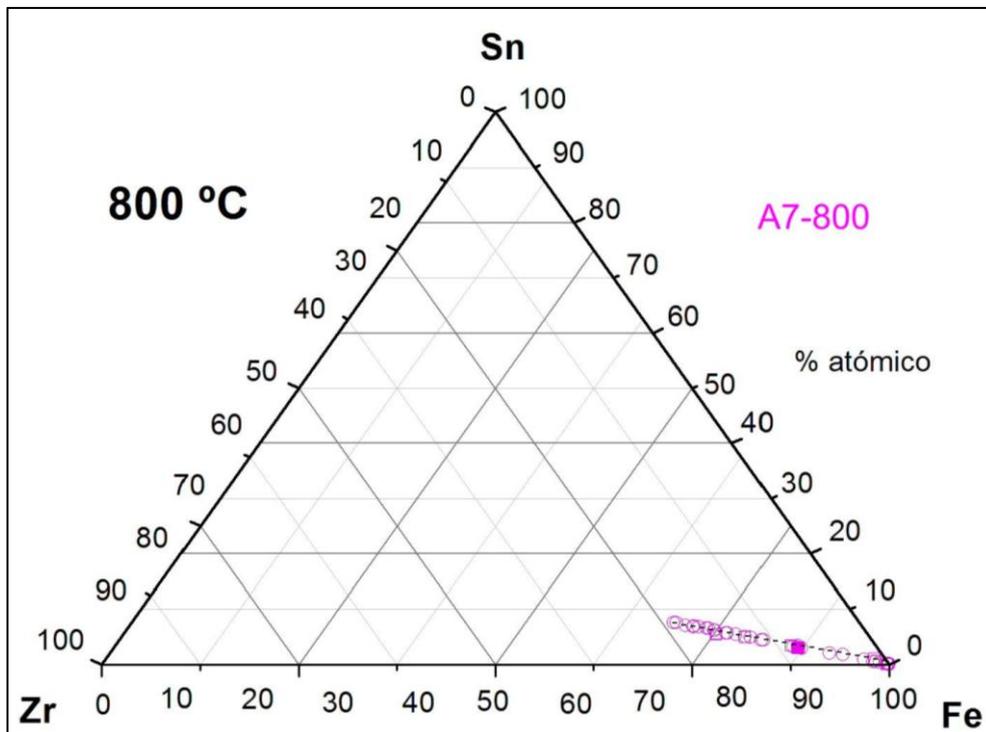


Figura 5.2-33: Mediciones con EDS y ME de la aleación A7-800. Sobre los valores medidos se trazan las líneas de correspondencia que se proponen en este trabajo.
Composición de la aleación A7 (círculo rosa lleno). Mediciones ME: círculos vacíos.

La figura 5.2-34 muestra la propuesta al triángulo de compatibilidad donde se encuentra la aleación A7-800 °C

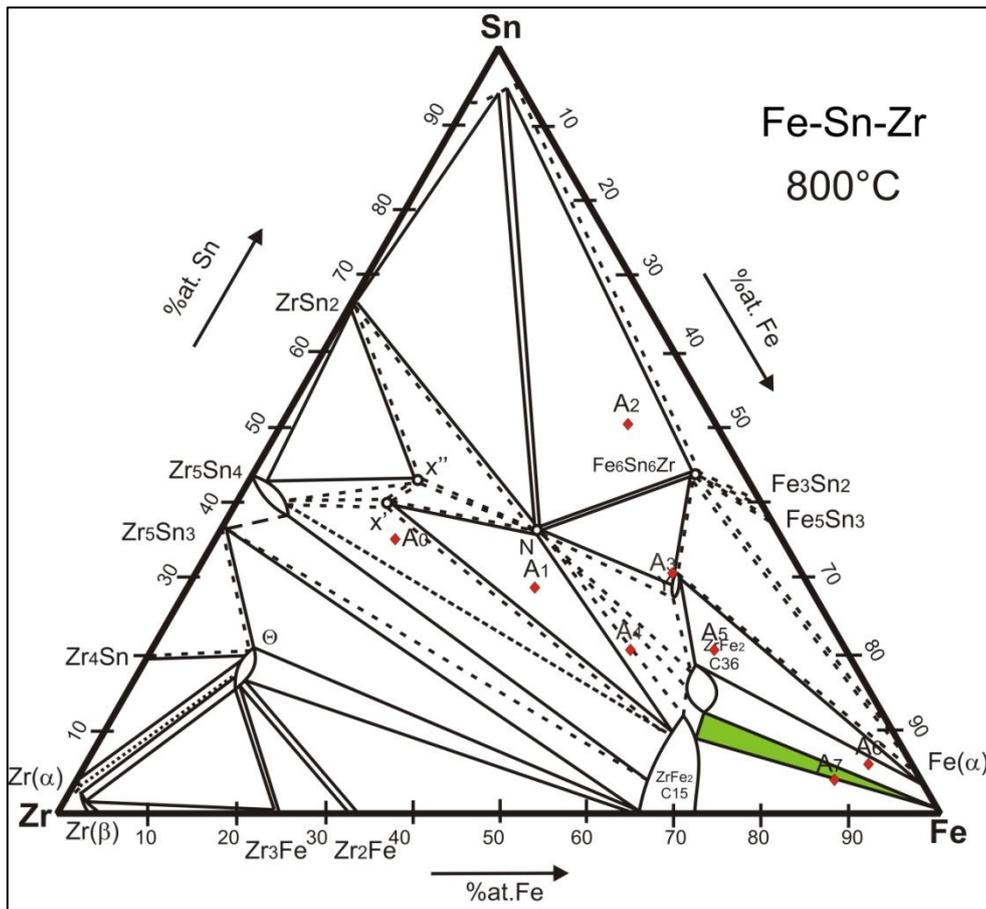


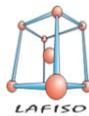
Figura 5.2-34: Triángulo de compatibilidad donde se encuentra la aleación A7-800

5.2.9 Resumen de resultados

La tabla 5.2-1 muestra las fases identificadas, con estructura cristalina y composiciones medidas de las aleaciones tratadas térmicamente a 800 °C. La estructura cristalina se obtuvo de los resultados de rayos X y las composiciones químicas de las mediciones con microsonda (excepto las de A2 y A3 que se midieron con EDS).

Tabla 5.2-1. Fases identificadas, estructura cristalina y composiciones medidas de las aleaciones TT a 800°C. En los casos en que se pudo hacer estadística la desviación estándar es menor a 0.3% at.

Aleación	TT 800 °C [horas]	Fases identificadas			Composición (%at.)		
		Fase	Estructura Cristalina		Fe	Sn	Zr
			Simetría	Tipo			
A0	3058	Zr ₅ Sn ₄	Hexagonal	Ti ₅ Ga ₄	-	-	-
		X'	n.d.	-	-	-	-
		ZrFe ₂ -C15	Cúbica	MgCu ₂	-	-	-
A1	20578	ZrFe ₂ -C15	Cúbica	MgCu ₂	65.3	10.1	24.6
		N	Ortorrónica	Sc ₃ Mn ₂ Ga ₆	36.5	36.4	27.1
		X'	n.d.	-	17.6	39.7	42.7
A2	3058	Sn (β)	Tetragonal	Sn β	3.2	93.2	3.6
		Fe ₆ Sn ₆ Zr	Hexagonal	MgFe ₆ Ge ₆	49.8	44.3	5.9
		N	Ortorrónica	Sc ₃ Mn ₂ Ga ₆	34.9	37.0	28.1
A3	3058	Fe ₆ Sn ₆ Zr	Hexagonal	MgFe ₆ Ge ₆	47.9	44.3	7.8
		Y	n.d.	-	56.8	28.7	14.5
		N	Ortorrónica	Sc ₃ Mn ₂ Ga ₆	35.7	36.3	28.0
A4	20578	ZrFe ₂ -C15	Cúbica	MgCu ₂	65.4	11.9	22.7
		N	Ortorrónica	Sc ₃ Mn ₂ Ga ₆	37.1	35.8	27.1
A5	20578	ZrFe ₂ -C36	Hexagonal	MgNi ₂	63.3	18.7	18.0
		Y	n.d.	-	54.6	30.6	14.8
		Fe (α)	Cúbica	W	96.5	3.2	0.3
A6	20578	Fe (α)	Cúbica	W	97.7	2.1	0.2
		ZrFe ₂ -C36	Hexagonal	MgNi ₂	68.0	13.8	18.2
A7	20578	Fe (α)	Cúbica	W	99.5	0.3	0.2
		ZrFe ₂ -C15	Cúbica	MgCu ₂	68.7	7.7	23.6



6- Conclusiones

En este capítulo se detallan las conclusiones de los trabajos realizados y los resultados obtenidos.

6.1 Primera parte

De acuerdo a los datos experimentales obtenidos, no se ha observado la presencia de la fase Zr_6Fe_{23} en las aleaciones binarias y ternarias tratadas térmicamente.

Se ha confirmado la existencia de una nueva fase ternaria τ en el sistema ternario Zr-Sn-Fe, de composición aproximada $Zr_{66}Sn_{14}Fe_{20}$. Es una fase de Laves $ZrFe_2$ (C36) de estructura cristalina hexagonal tipo $MgNi_2$, estabilizada a $1100^\circ C$ por el agregado de Sn.

6.2 Segunda Parte

De acuerdo a los datos experimentales obtenidos y a partir del diagrama de fases del sistema Fe-Sn-Zr propuesto por Nieva y Arias a $800^\circ C$ [2] se trazan los límites de equilibrio de fases en las regiones bajo estudio. También se tuvieron en cuenta los diagramas binarios Fe-Zr y Fe-Sn [26, 6] y los resultados de Nieva y col. de [42]. Se informa de la existencia de al menos cinco nuevas fases ternarias en la región bajo estudio a esta temperatura: la fase X', la fase Y, la fase Fe_6Sn_6Zr , la fase $ZrFe_2$ -C36 y la fase X''. Además de la fase N ya antes reportada [5]. La fase X'' se agrega tomando en cuenta el diagrama de fases de Savidan *et al* [33] del mismo sistema a $900^\circ C$. La región adyacente al binario Fe-Sn se completa a partir del diagrama binario de Okamoto [6].

Se delimitan los límites de fases y se identifican campos de existencia de una, dos y tres fases, como se muestra en la figura 1-6.:

- La muestra **A0-800** dentro del triángulo de compatibilidad de las fases Zr_5Sn_4 , la fase X' y la fase $ZrFe_2$ -C15 (se tiene en cuenta lo observado a $900^\circ C$ [42]).
- La muestra **A1-800** dentro del triángulo de compatibilidad de las fases X', N y la fase $ZrFe_2$ -C15.
- La muestra **A2-800** en el campo de tres fases: Sn + N + Fe_6Sn_6Zr .
- La muestra **A3-800** dentro del campo de tres fases: Y + N + Fe_6Sn_6Zr .
- La muestra **A4-800** en el campo de dos fases: N + $ZrFe_2$ (C15).
- La muestra **A5-800** en el campo de tres fases: Y + $ZrFe_2$ (C36) + Fe(α).
- La muestra **A6-800** dentro del campo de dos fases: $ZrFe_2$ (C36) + Fe(α).
- La muestra **A7-800** dentro del campo de dos fases: $ZrFe_2$ (C15) + Fe(α).

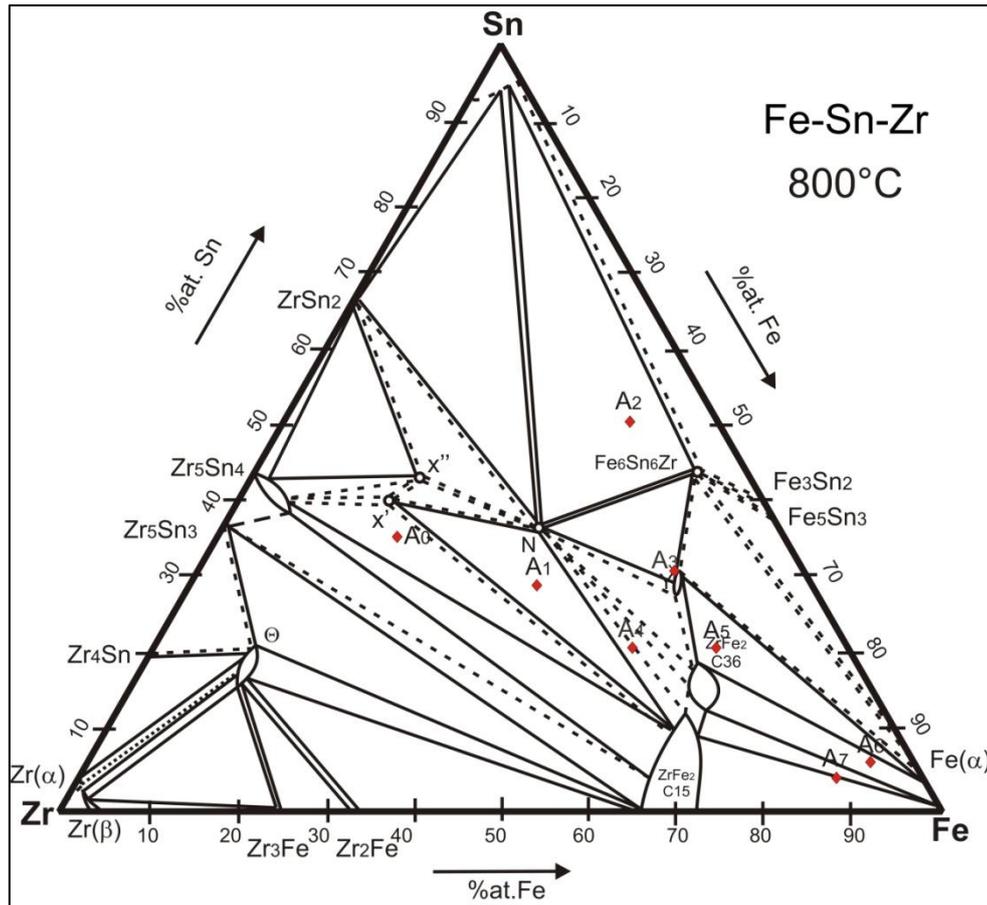


Figura 6-1. Muestras fabricadas. Límites de fases.
Campos de existencia de una, dos y tres fases

En la figura 6-2 se presenta la nueva propuesta del diagrama de fases correspondiente al corte isotérmico de 800°C dentro del triángulo de Gibbs.

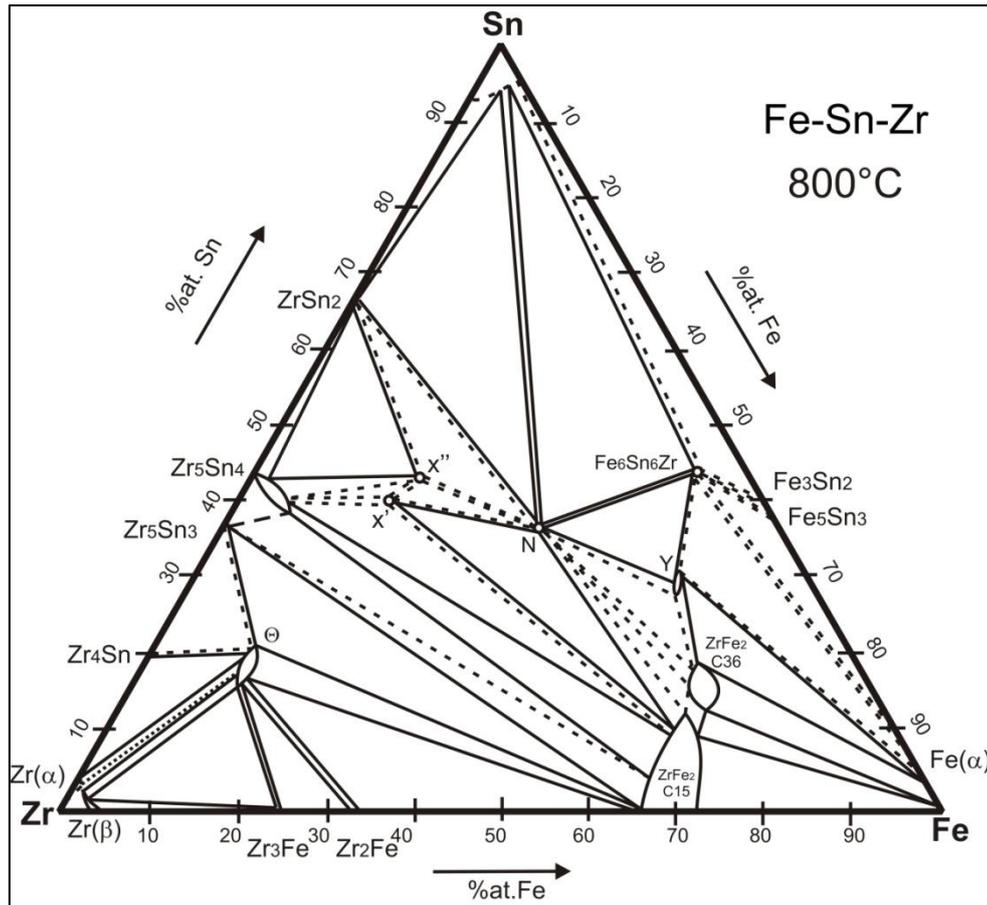
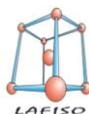
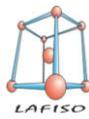


Figura 6-2. Diagrama de fases Fe-Sn-Zr propuesto para el corte isotérmico de 800°C.
Límites de fases: (—) medidos, (---) probables.

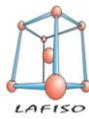


8- Referencias

- [1]: Nieva, N. **Fases y transformaciones de fases asociadas al sistema Zr-Sn-Fe**. Tesis para optar al título de Doctor en Ciencia y Tecnología, Mención Materiales. Universidad Nacional de General San Martín. Comisión Nacional de Energía Atómica. Instituto de Tecnología “Prof. Jorge A. Sabato” (2003)
- [2]: Nieva and Arias. **Experimental partial phase diagram of the Zr–Sn–Fe system**. Journal of Nuclear Materials. Vol. 359 (1-2) (2006), p. 29-40.
- [3]: Hume-Rothery, W., Christian, J.W., Pearson, W.B. **Metallurgical Equilibrium Diagrams**, Ed. The Institute of Physics, London (1952).
- [4]: Zhao, Ji Cheng. **Methods for Phase Diagram Determination**. Ed. By J.-C. Zhao. GE Global Research, USA (2007)
- [5]: Porter, David A. Easterling, K. E. **Phase Transformation in metals and alloys**. Published by Chapman L Hall, 2-6 Borndary Row, London (1996)
- [6]: Okamoto, H., **Fe-Sn (Iron-Tin)**, Phase Diagrams of Binary Iron Alloys, Ed. H. Okamoto, ASM Int. Materials Park, 385, (1993).
- [7]: **Comisión Nacional de Energía Atómica**. <http://www.cnea.gov.ar>
- [8]: Tanweer Alama, Mohd. Kaleem Khana, Manabendra Pathaka, K. Ravib, Ritu Singhb, S.K. Gupta. **A review on the clad failure studies**. Nuclear Engineering and Design 241 (2011) 3658–3677
- [9]: Avner, H. **Introducción a la Metalurgia Física**. Segunda edición. Mc Graw Hill (1988)
- [10]: Callister, William D. **Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales**. Ed. Reverté (2000)
- [11]: Granovsky, M. S. **Fases precipitadas en Zircaloy-4. Fases de laves**. Tesis para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas. Universidad Nacional de La Plata. (1993)
- [12]: Ferrero, Lisandro. **Diagramas de Fases**. Departamento de tecnología. Universidad Nacional de Lujan (2012)
- [13]: ASM Metals HandBook. **Alloy phase diagram**. Volumen 3 - 10 edición (1992)
- [14]: Cahn, Robert W. Haasen Peter. **Physical Metallurgy**. Volume I. Ed. Elsevier Science (1996)
- [15]: Ipsen, Herbert. **Phasendiagramme Einleitung**. Institut für Anorganische Chemie/ Materialchemie. Universität Wien. Austria (2013) <http://homepage.univie.ac.at/herbert.ipser/>
- [16]: Mesa, José Luis. **Diagramas de fases**. Tema 4. Materiales inorgánicos avanzados. Ingeniería química. Universidad del País Vasco (2013)
- [17]: Roberti, L. A. **Sistema Circonio-Estaño. Diagrama de Fases y Transformaciones Asociadas**. Tesis presentada para optar al Título de Doctor en Ciencias Físicas. Universidad de Buenos Aires (1992)
- [18]: Alekseeva, Z. M. and Korotkova, M. V. **The Fe-Zr phase diagram**; Russian Metallurgy. Vol. 4 (1989), p. 197-203.



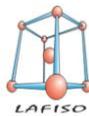
- [19]: Liu, Y., Allen, S. M. and Livingston, J. D. **An investigation of Fe₃Zr phase**. Scripta Metallurgica et Materialia. Vol. 32 (8) (1995), p. 1129-1132.
- [20]: Servant, C., Gueneau C.; Ansara, I. **Experimental and thermodynamic assessment of the Fe-Zr system**. Journal of Alloys and Compounds. Vol. 220 (1995), p. 19-26.
- [21]: Abriata, J.P., Bolcich, J.C., Arias, D.E. **The Sn-Zr (Tin-Zirconium) System**, Bull. Alloy Phase Diagrams, 4, 2, 147, (1983).
- [22]: Granovsky, M. S. and Arias, D. **Intermetallic phases in the iron-rich region of the Zr-Fe phase diagram**. Journal of Nuclear Materials. Vol. 229 (1996), p. 29-35.
- [23]: Abraham, D. P., Richardson, J. W. Jr and McDeavitt, S. M. **Formation of the Fe₂₃Zr₆ phase in an Fe-Zr alloy**. Scripta Materialia. Vol. 37 (2) (1997), p. 239-244.
- [24]: Kumar, L., Ramanujan, R. V., Tewari, R., Mukhopadhyay, P. and Banerjee, S. **Active eutectoid decomposition in Zr-3 wt.% Fe**. Scripta Materialia. Vol. 40 (6) (1999), p. 723-728.
- [25]: Stein, F., Sauthoff, G. and Palm, M. **Experimental determination of intermetallic phases, phase equilibria, and invariant reaction temperatures in the Fe-Zr system**; Journal of Phase Equilibria, Vol. 23 (6) (2002), p. 480-494.
- [26]: Arias, D., Granovsky, M.S. and Abriata, J.P. **Fe-Zr (Iron-Zirconium)**. Phase Diagrams of Binary Iron Alloys. Ed. H. Okamoto. ASM Int. Materials Park, 1993, p. 467-472.
- [27]: Rossteutscher, W., Schubert, K., **Strukturuntersuchungen in Einigen T⁴⁻⁵-B⁴⁻⁵-Systemen**, Z. Metallkd, 56, 11, 813, (1965).
- [28]: Kwon, Y., Corbett, J.D. **The Zirconium-Tin System, with Particular Attention to the Zr₅Sn₃-Zr₅Sn₄ Region and Zr₄Sn**, Chem. of Materials, 2, 27, (1990).
- [29]: Tanner, L.E. and Levinson, D.W. **The system zirconium-iron-tin**. Transactions of the ASM. Vol. 52 (1960), p. 1115-1136.
- [30]: Korotkova, N.V. **The zirconium corner of the phase diagram Zr-Sn-Fe**. Russ. Metall, Vol. 5 (1990), p. 201-208.
- [31]: Kudryatsev, D.L. and Tregubov, I.A. **Esquina del circonio del diagrama de estado y propiedades de las aleaciones del sistema circonio-hierro-estaño**. Física y Química de Aleaciones de Circonio [en ruso]. Academia de Ciencias de la URSS, Moscú, 1968, p. 133-138.
- [32]: Raghavan, V. **The Fe-Sn-Zr (Iron-Tin-Zirconium)**. Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys, part 6. Ed. Indian Institute of Metals, Calcuta, 1992, p. 1199-1204.
- [33]: Savidan, J.-C., Joubert, J.-M., Toffolon-Masclat, C. **An experimental study of the Fe-Sn-Zr ternary system at 900 °C**. Intermetallics 18 2224-2228. (2010)
- [34]: Raghavan, V. **Fe-Sn-Zr (Iron-Tin-Zirconium)**. Journal of Phase Equilibria and Diffusion 32. 379-380. (2011)
- [35]: Nieva, N., Arias D. **A new ternary compound in the Zr-Sn-Fe system**. Journal of Nuclear Materials 277 (2000) 120-122.
- [36]: Nieva, N., Arias, D. **New Results In The Experimental Study Of The Zr-Sn-Fe Phase Diagram. 800 And 900 °C Isothermal Sections**. CALPHAD XXXIII (2004).
- [37]: Cullity, B.D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2 Ed. Addison-Wesley P.C. (1987).



- [38]: Reed, S.J.B. **Electron Microprobe Analysis**. 2 Ed., Cambridge University Press, Cambridge, (1993).
- [39]: Nieva, N., Canay, M. y Arias, D. **Método para el trazado de diagramas de fases de sistemas ternarios a partir de mediciones de microsonda analítica de electrones. Método TALF: Trazado Automático de Límites de Fases**. Anales Jornadas SAM CONAMET/ Simposio materia, 2003, p. 373-376.
- [40]: Melynk, G., Leithe-Jasper, A., Rogi, P. and Skolozdra, R. **The Antimony-Iron-Zirconium (Sb-Fe-Zr) System**. Journal of Phase Equilibria. Vol. 20 (5) (1999), p. 497-507.
- [41]: Gustavo Castellano. **Caracterización de materiales mediante fotones y electrones - Apuntes de clase, Fluorescencia de rayos X – Universidad Nacional de Córdoba** (2009)
- [42]: N. Nieva, A. Gómez, D. Arias, **Diagrama de fases del sistema Zr-Sn-Fe. Nuevos resultados experimentales**, Actas CONAMET/SAM. p. 541. (2004)
- [43]: McPherson, D.J., Hansen, M., **The System Zirconium-Tin**. Trans. Am Soc Met, Vol. 45, p. 915. (1953)

8.1 Trabajos presentados en el marco de estos estudios

- [A]: N. Nicolás, M.J. Jiménez, A. Gómez, C. Corvalán Moya, D. Arias. **Diagrama de fases Fe-Sn-Zr. Nuevos resultados experimentales**. 12° Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales. CONAMET/SAM 2012. Valparaiso, Chile. 2012.
- [B]: N.Nieva, J.Jiménez, A.Gómez, D.Arias y M.S.Granovsky. **Diagrama de fases experimental circonio-hierro en la zona rica en hierro. Efecto del agregado de estaño**. 95ª Reunión Nacional de la AFA- Malargüe, Mendoza. 2010.
- [C]: M. J. Jiménez, C. Corvalán Moya, D. Arias, N. Nieva. **Diagrama de fases experimental hierro-estaño-circonio**. Primer Encuentro Científico de Investigadores de la FaCET- ECI-FaCET 12. San Miguel de Tucumán, 2012.
- [D]: Jiménez, M.J., Gómez, A.G. **Diagrama de fases Fe-Sn-Zr. Nuevos resultados experimentales. Corte isotérmico de 800 °C**. Quintas Jornadas de Jóvenes Investigadores de la UNT. San Miguel de Tucumán. 2012.
- [E]: Jiménez, M.J., Gómez, A.G. **Diagrama de fases Fe-Sn-Zr. Nuevos resultados experimentales. Corte isotérmico de 800 °C**. XX Jornadas de Jóvenes Investigadores de la Asociación de Universidades del Grupo Montevideo. Curitiba, Brasil. 2012.
- [F]: N.Nieva, J.Jiménez, A.Gómez, D.Arias y M.S.Granovsky. **Diagrama de Fases Experimental Zr-Fe y Zr-Sn-Fe de la zona rica en fe a la temperatura de 1100°C**. IBEROMET XI- X CONAMET/SAM 2010. Viña del Mar, Chile.
- [G]: M.J. Jiménez, N. Nicolás, A. Gómez, C. Corvalán Moya, D. Arias. **Diagramas de fases Fe-Zr y Fe-Sn-Zr en la zona rica en hierro a 1100°C y 800°C. Nuevos resultados experimentales**. 98° Reunión Nacional de Física. AFA 2013.



9- Agradecimientos

Quizás esta no se la forma en la que se estile escribir los agradecimientos. Tampoco sé hasta dónde me llevará este relato. Pero qué más da. Es mi tesis y puedo darme el gusto.

Si estoy escribiendo esto es porque llegué al final de un camino. Y llegué indudablemente porque tengo atrás a mucha gente que me empuja. En especial a mis padres, que llenaron mi casa de libros y nunca coartaron mis inquietudes, ya sean políticas, científicas, religiosas o del índole más remoto. Siempre estuvieron presentes y si estoy aquí escribiendo es por ellos. Jamás me dijeron que *no* podía hacerlo.

Está también mi tía Clara. Su apoyo económico y emocional fue también fundamental para mi desarrollo.

Mis abuelos, que demostraron su amor constante y el convencimiento de que efectivamente, podía hacerlo. Aún cuando ni yo lo creía. También mis tíos y hermanos. La familia es el cimiento con el que se construye una vida.

El camino de la física es largo, pedregoso y muy fino. A veces uno se da vuelta para respirar un poco y se cae. La carrera me hizo derramar muchas lágrimas. Pero esas lágrimas terminaron fortaleciéndome. También tuve muchas satisfacciones.

Elegí la física porque quería encontrar a mi hermano. Cuando mi hermano murió, mi mamá nos llevó a la vereda de mi casa y en una noche de invierno, fría y despejada, nos señaló una estrella y nos dijo que nuestro hermano viviría ahí. Esa frase me acompañó toda la vida y por eso quería ser astrofísica.

Y lo encontré.

Lo encontré en esa estrella que es la pasión por los materiales. Cuando conocí al profesor Nieva quería ser astrofísica, pero terminé descubriendo el mundo de los materiales nucleares y me di cuenta que había seguido mi estrella. No importaba cuán difícil sería el camino. Lo iba a conseguir porque era lo que amaba y me hacía respirar cuando las cosas se ponían duras.

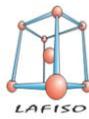
¡Hasta conseguí un tío que no se va a librar de mí! Horacio siempre me brindó su cariño y me ayudó en lo que pudo.

El profesor Nieva y todos los profesores del LaFíSo me extendieron sus brazos, no solo en lo profesional, sino también en el aspecto humano. A veces los días pasan y uno no puede agradecerles lo suficiente. Pero el sentimiento está. Está, es fuerte y rebasa de gratitud, como a Adrián Gómez, que realizó muchos de las mediciones que fueron de mucha utilidad en este trabajo.

Y en el camino me encontré con mis compañeros. Y hay un nombre que resalta. Es Victoria. Si tuviese la oportunidad de mirarme en un espejo y ver a otra persona, me gustaría ver a Victoria. Fue una buena compañera, una buena amiga y por sobre todas las cosas es una buena persona. Gracias por estar a mi lado.

Quizás la persona que más sepa de mí día a día en la facultad sea Mauro. Él fue la esponja que absorbió lo bueno y lo malo de mi camino en la física y por eso le agradezco infinitamente.

Estoy escribiendo esto porque el Estado Argentino me ofreció la posibilidad de acceder a la educación pública y gratuita de excelencia. Estoy agradecida por eso.



Agradecimientos

Tengo miedo de exponer esta tesis frente a las personas que estoy mencionando en este escrito. Es probable que la emoción que sienta me invada y me ponga a llorar. Si eso pasa quiero que sepan que cada lágrima es una muestra de cuán agradecida estoy con todos ustedes por estar conmigo, por ayudarme, por empujarme, por las palabras de aliento, por el apoyo económico y espiritual.

Nuestro vocabulario es muy rico, pero debería existir una palabra que supere al GRACIAS que en este momento les estoy dando.

María Julia Jiménez
Marzo de 2015.-