

Tesis Doctoral

Doctorado en Ciencias Exactas e Ingeniería

Determinación de Diagramas de Fases de Aleaciones Ternarias de Base Zr

Tesista: Ing. Constanza Arreguez

Director: Prof. Dr. Ing. Nicolás Nieva

San Miguel de Tucumán – Argentina

Noviembre de 2020



Tesis Doctoral

Doctorado en Ciencias Exactas e Ingeniería

Determinación de Diagramas de Fases de Aleaciones Ternarias de Base Zr

Tesista

Ing. Constanza Arreguez

Director

Prof. Dr. Ing. Nicolás Nieva

Comisión de Supervisión

Dra. Silvia Pérez de Heluani

Dr. Julián Fernández

Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología
Universidad Nacional de Tucumán

Noviembre de 2020

A la Universidad Pública, Gratuita y Laica

Agradecimientos

Esta tesis es el resultado de largos años de trabajo y aprendizaje que no hubiera podido acometer sin la ayuda de mi Director, el Dr. Nicolás Nieva, por su constante apoyo y la confianza que depositó en mí, que fueron vitales para encauzar mi carrera académica y proseguir mi tesis de doctorado, junto a sus valiosas sugerencias y sus rigurosas correcciones.

Quiero expresar también mi agradecimiento a todos los profesionales del Laboratorio de Física del Sólido, por despertar en mí el interés por la investigación y en especial al Ing. Rodrigo Tolosa por sus valiosas contribuciones y por todos los ratos de distensión y buen humor en las horas de trabajo.

Hago extensivo el agradecimiento a todos mis profesores de la UNT y del Instituto Sabato, que sin saberlo, aportaron desde diferentes ópticas e intensidades en esta tesis.

También a mis compañeros de la Dirección de Mantenimiento Técnico Hospitalario del Si.Pro.Sa., en especial a mis colegas de Electromedicina y a los ingenieros Daniel Dahrouge y Julio Escalante, que siempre me animaron a seguir adelante con mi formación profesional.

Les ofrezco este trabajo a mi mamá Norma, a mis hermanas Mariana y Ale y a Daniel, y a mi papá Oscar, con quienes día a día comparto el reto de transformar el mundo por un lugar más justo y solidario. Vivimos intensamente distintas etapas, las superamos y aprendimos y, hoy festejando esta tesis, no dudo en reconocerles que les debo todo lo que soy.

También a Marcos por su amor. Por enseñarme a valorar el presente y a olvidarnos del tiempo en las montañas y en el mar.

Finalmente a la otra familia, que son mis amigos, que tanto apoyo me han prestado y con tanto interés e incluso preocupación han seguido la evolución de este documento: Jorge, Lucila, Ester, Juanjo, Carlos, Gachi, Fernanda y Beto. También a Ana y a Laura, que a pesar de su juventud el destino les arrebató la vida.

Ha sido un largo camino recorrido. El suficiente para haber acumulado un bagaje importante de agradecimientos, que será imposible corresponder por completo.

Las palabras nunca serán suficientes para testimoniar mi aprecio y mi reconocimiento.

A ustedes, Gracias!

Índice de Contenidos

Resumen	1
Abstract	2
Introducción	3
CAPÍTULO 1: Antecedentes	12
1.1. Elementos constitutivos de los sistemas ternarios Fe-Sn-Zr, Nb-Sn-Zr y Fe-Nb-Zr	12
1.1.1. Circonio (Zr)	12
1.1.2. Hierro (Fe)	15
1.1.3. Estaño (Sn)	17
1.1.4. Niobio (Nb)	19
1.2. Sistemas binarios	20
1.2.1. Sistema Nb-Zr	20
1.2.2. Sistema Fe-Zr	22
1.2.3. Sistema Sn-Zr	27
1.2.4. Sistema Fe-Nb	30
1.2.5. Sistema Nb-Sn	33
1.2.6. Sistema Fe-Sn	35
1.3. Estructuras cristalinas de compuestos binarios de interés	37
1.3.1. $ZrFe_2$ (C15)	37
1.3.2. $ZrFe_2$ (C36)	38
1.3.3. Zr_4Sn	39
1.3.4. Zr_5Sn_3	40
1.3.5. Nb_3Sn	41
1.4. Diagramas ternarios	42
1.4.1. Sistema Fe-Sn-Zr	42
1.4.2. Sistema Nb-Sn-Zr	45
1.4.3. Sistema Fe-Nb-Zr	47
1.5. Estructuras cristalinas de los compuestos ternarios de interés	50
1.5.1. Fase N	51
1.5.2. $ZrFe_6Sn_6$	52

CAPÍTULO 2: Materiales, métodos y técnicas experimentales	54
2.1. Diseño y fabricación de las aleaciones	54
2.2. Tratamientos térmicos	60
2.3. Preparación de las muestras para su análisis	62
2.4. Análisis y caracterización de las muestras	63
2.4.1. Difracción de rayos X	64
2.4.2. Microsonda electrónica	67
2.4.3. Microscopio óptico	71
2.4.4. Microscopio electrónico de barrido	72
2.4.5. Método de Rietveld	75
2.5. Trazado del diagrama de fases	75
 CAPÍTULO 3: Resultados y Discusión	 77
3.1. Sistema Ternario Fe-Sn-Zr a 800 °C	77
3.1.1. Aleación A1	77
3.1.2. Aleación A2	79
3.1.3. Aleación A3	80
3.1.4. Aleación A4	81
3.1.5. Aleación A5	82
3.1.6. Aleación A6	83
3.1.7. Aleación A7	84
3.1.8. Resumen del Sistema Ternario Fe-Sn-Zr a 800 °C	86
3.2. Sistema Ternario Nb-Sn-Zr a 950 °C	90
3.2.1. Aleación C1	90
3.2.2. Aleación C2	93
3.2.3. Aleación C3	94
3.2.4. Aleación C4	97
3.2.5. Aleación C5	99
3.2.6. Aleación C6	101
3.2.7. Resumen del Sistema Ternario Nb-Sn-Zr a 950 °C	103
3.3. Sistema Ternario Fe-Nb-Zr a 800 °C	108
3.3.1. Aleaciones M1, M2 y M3	108
3.3.2. Aleación M4	111
3.3.3. Resumen del Sistema Ternario Fe-Nb-Zr a 800 °C	113
 CAPÍTULO 4: Conclusiones y Diagramas Ternarios Resultantes	 117
4.1. Sistema Ternario Fe-Sn-Zr a 800 °C	117
4.2. Sistema Ternario Nb-Sn-Zr a 950 °C	118
4.3. Sistema Ternario Fe-Nb-Zr a 800 °C	119
4.4. Proyecciones y continuidad para este trabajo	120

Índice de Contenidos

ANEXO A	121
A.1. Definiciones relacionadas a diagramas de fases	121
A.2. Cristalografía de las estructuras	131
ANEXO B	135
B.1. Método de Rietveld	135
REFERENCIAS	142
Trabajos Publicados y Presentaciones en Congresos	149

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos del estudio experimental de los diagramas de fases ternarios de los sistemas hierro-estaño-circonio (Fe-Sn-Zr) a 800 °C, niobio-estaño-hierro (Nb-Sn-Fe) a 950 °C y hierro-niobio-circonio (Fe-Nb-Zr) a 800 °C.

En metalurgia, para la determinación de las propiedades mecánicas, de las microestructuras finales y otras propiedades en los materiales sometidos a diferentes tratamientos térmicos, es común la utilización de diagramas de fases como herramientas que aportan información al mismo tiempo que facilitan la elección de los materiales para una determinada aplicación tecnológica.

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.

En este trabajo se analizan las fases presentes y sus relaciones de equilibrio, partiendo del conocimiento de los diagramas binarios Fe-Zr, Sn-Zr, Nb-Zr, Fe-Sn, Fe-Nb y Nb-Sn y del conocimiento de los diagramas ternarios correspondientes a los sistemas de interés.

Para realizar el trabajo experimental se diseñó y fabricó un conjunto de aleaciones ternarias las cuales se examinaron con distintas técnicas complementarias: microanálisis cuantitativo con microsonda electrónica, microanálisis cualitativo con microscopio electrónico de barrido y espectrometría EDS, difracción de rayos X y observación metalográfica (con microscopía óptica y electrónica).

Se exponen finalmente los diagramas de fases resultantes para cada uno de los sistemas, aportando a los cortes isotérmicos propuestos por estudios anteriores. Se informa y discute sobre las fases binarias y ternarias encontradas.

Abstract

This work presents results obtained from the experimental investigation of ternary phase diagram of iron-tin-zirconium (Fe-Sn-Zr) at 800 °C, niobium-tin-iron (Nb-Sn-Fe) at 950 °C, and iron-niobium-zirconium (Fe-Nb-Zr) at 800 °C systems.

In metallurgy, for the determination of mechanical properties of final microstructures and other properties in materials under different heat treatments, it is common to use phase diagrams as tools to provide information and to simultaneously facilitate the choice of materials for a given technological application.

Phase diagrams represent relationships between structure, composition and amounts of phases in equilibrium. Although in any real system departures from equilibrium may occur, the knowledge about equilibrium state is the starting point to understand most processes.

In this work we analyze the present phases and their equilibrium relationships, based on the knowledge of Fe-Zr, Sn-Zr, Nb-Zr, Fe-Sn, Fe-Nb and Nb-Sn binary diagrams and the ternary diagrams corresponding to the systems of interest.

For the experimental work, a set of ternary alloys were designed and manufactured and then examined with different complementary techniques: quantitative analysis with electron microprobe, qualitative microanalysis with scanning electron microscopy and EDS spectrometry, X-ray diffraction and metallographic observation (with optical and electronic microscopy).

The resulting phase diagrams for each of the systems are finally presented, contributing to the isothermal cuts proposed by previous studies. The binary and ternary phases found are informed and discussed.

Introducción

La República Argentina es uno de los pocos países en proceso de desarrollo que ha alcanzado un considerable grado de avance en el campo nuclear. Se trata del resultado de siete décadas de un esfuerzo sostenido, llevado a cabo por científicos y técnicos argentinos, bajo la conducción esencialmente, de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), una entidad creada al efecto en 1950.

El caso de Argentina no fue el típico de la mayoría de los Estados en desarrollo que, si deciden emprender el camino de la actividad nuclear, suelen recibir el aporte foráneo a través del suministro de instalaciones y equipos completos, diseñados y fabricados en el país proveedor.

Tradicionalmente y dentro de los límites de sus posibilidades, el país prefirió desarrollar su propia tecnología a adquirirla por la compra en el extranjero. Así, cuando sus capacidades científicas, tecnológicas e industriales lo permitieron, la Argentina, utilizando su propio potencial, realizó por sí misma las obras programadas o, en aquellos casos en que ineludiblemente debió recurrir a celebrar contratos comerciales con empresas extranjeras, participó activamente en las obras.

Como ejemplos se pueden citar la construcción de reactores experimentales de investigación y producción, el dominio de diversas tecnologías del ciclo del combustible nuclear y todo lo relacionado con la producción y las aplicaciones de los radioisótopos y las radiaciones ionizantes.

Este trabajo se inscribe en el campo de investigación de la tecnología nuclear, y está enfocado al estudio de los materiales que contienen al combustible nuclear dentro de los reactores.

Para obtener un óptimo rendimiento en servicio de los materiales utilizados en los dispositivos que trabajan sometidos a altas temperaturas, como el caso de los reactores nucleares, es importante el conocimiento de las propiedades de esos

materiales, en particular su respuesta a exigencias termomecánicas y a la corrosión. Para comprender e intentar mejorar estas propiedades es fundamental estudiar los diagramas de fases asociados a dichos materiales y las transformaciones de fases involucradas.

Las aleaciones de base circonio se utilizan en forma creciente como materiales resistentes a la corrosión, para la fabricación de equipos para la industria de procesos químicos y como materiales estructurales y de contención para las pastillas de combustible de óxido de uranio en los reactores nucleares de potencia.

El elemento circonio (símbolo químico Zr) fue descubierto por el químico alemán Martin Heinrich Klaproth en 1789, aunque nunca logró obtenerlo en estado puro. Con el correr del tiempo fueron sucediéndose diversos métodos, logrando obtenerse Zr metálico de muy baja pureza. Recién en 1925 Anton Eduard van Arkel y Jan Hendrik de Boer lograron obtener una barra de Zr metálico de alta pureza a partir de un proceso de reducción con elementos iodados. El método de reducción y purificación actual es el denominado proceso Kroll¹ desarrollado en 1947 por la US Bureau of Mine [1985Nor].

El Zr metálico comercial obtenido por el proceso Kroll suele poseer entre 1% y 3% en peso de hafnio (símbolo químico Hf). Al poseer propiedades químicas muy similares no suele ser importante este contenido de Hf en aplicaciones no nucleares. Sin embargo ambos elementos poseen características opuestas en cuanto a la absorción de neutrones, siendo el Zr transparente a los mismos. Para su aplicación nuclear, al producto obtenido del proceso Kroll debe realizársele un proceso complementario para disminuir el contenido de Hf.

El período de desarrollo de los procesos para la obtención de Zr metálico de alta pureza coincide con el inicio de los estudios orientados en la obtención de materiales

¹ El llamado proceso Kroll es el más utilizado para la obtención de circonio. Se trata de un proceso de cloración reductiva en la que a partir de la preparación del cloruro de circonio se pasa a una segunda fase de reducción utilizando magnesio, para obtener circonio y cloruro de magnesio.

estructurales para componentes nucleares. Los desarrollos de las principales aleaciones de base Zr aplicadas al área nuclear datan de fines de la década de 1950 y comienzo de la década de 1960. Una fuerte motivación en el estudio de estas aleaciones fue el desarrollo de las centrales nucleares tipo CANDU (Canadian Deuterium Uranium) por parte de Atomic Energy of Canada (AECL) a mediados de la década de 1960 [1981Rob]. La particularidad de estos reactores es la utilización de uranio natural para los combustibles (es decir, con la proporción natural de uranio fisionable). En este sentido, la economía neutrónica pasó a ser un aspecto clave en el buen funcionamiento del reactor, siendo las aleaciones de base Zr las más eficientes.

El Zr es particularmente útil para estas aplicaciones por fácil disponibilidad, buena ductilidad, resistencia a daños por radiación, baja sección eficaz de captura de neutrones térmicos y excelente resistencia a la corrosión en agua caliente presurizada (hasta 350 °C). La resistencia a la corrosión y los cambios en las propiedades mecánicas dependen en particular de la estructura, la composición y la morfología de las partículas de constituyentes intermetálicos formados en la aleación.

Si durante el funcionamiento estos equipos presentaran fallas, se producirían grandes pérdidas económicas y los dejaría fuera de servicio. Se ha probado que estos sistemas aleados con metales de transición (Nb, W, Cr, Fe, Cu, etc.) mejoran las propiedades antes mencionadas [2001Ari, 2006Bay].

En los reactores de tipo CANDU se emplean como material constitutivo de los tubos de presión las aleaciones de Zr-2,5 Nb, como en el caso de la Central Nuclear Embalse. Así comenzaron a estudiarse las aleaciones de Zr-Nb con otros elementos. Por ejemplo, la aleación M5TM [2000Mar] es principalmente una aleación Zr-1Nb-1Fe, que se recoce entre 1000 y 1200 °C, y se la extruye para formar los tubos a temperaturas que van entre 600 y 800 °C.

Las aleaciones E635 [2003Nik, 2010Shi] y ZIRLO (Westinghouse Electric Corp. Trade mark) (Zr-1%Nb-1%Sn-0,1%Fe-0,1%O) contienen además Fe y Sn [1989Sab, 1994Mar, 1997Kut, 1999Muk, 1999Saw, 2000Can, 2000Muk, 2002Kap]. En estas aleaciones se identificaron varios tipos de precipitados intermetálicos, entre ellos precipitados de

Zr-Nb-Fe [1990Woo, 1996Shi, 2002Tof, 2004Bar]. Para el caso del ZIRLO, el trabajo de [2005Wen], que estudió mezclas base de esta aleación, encontró que aquellas tratadas a 800 °C mostraban una mejor resistencia a la corrosión. Mientras que [2000Can] en su trabajo, encontró que a 961 °C se produce la transformación de fases $Zr(\alpha) + Zr(\beta) \rightarrow Zr(\beta)$, estabilizando la fase Zr (β) con Sn.

En reactores PWR² el Zircaloy-4 (Zr-1,3%Sn-0,2%Fe-0,1%Cr-0,1%O) es una de las aleaciones utilizadas para fabricar vainas para elementos combustibles. Para esta aleación se estableció un rango de temperaturas de recristalización desde 550 °C hasta por arriba de los 700 °C, donde culmina la etapa de recristalización. Estas temperaturas pueden cambiar algo, de acuerdo con la composición exacta del Zircaloy-4 a tratar y el grado del proceso de enfriamiento.

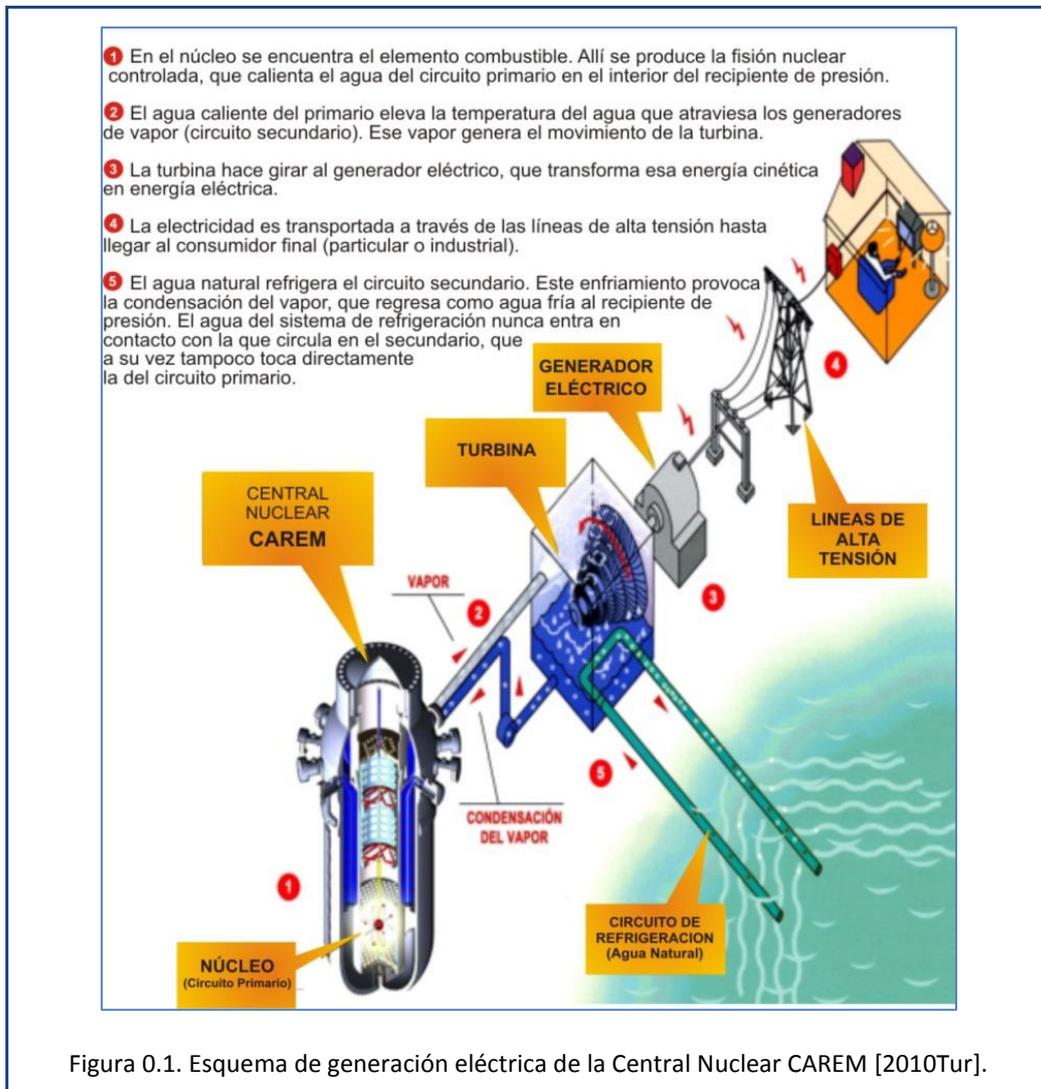
A partir de diversos estudios y con 70 años de experiencia en el área nuclear, en nuestro país desde hace más de un cuarto de siglo CNEA viene trabajando en la primera central nucleoelectrónica totalmente diseñada en el país, conocida como CAREM (Central Argentina de Elementos Modulares) [2010Tur]. Se trata de un reactor tipo PWR diseñado en sintonía con la tendencia mundial que se está aplicando a los nuevos reactores PWR que se construyen en la actualidad.

Dado que el nivel de quemado del combustible CAREM³ no supera los 30.000 MWd/tU⁴, no se requiere una aleación que soporte niveles de quemado altos (>50.000

² Un reactor de agua a presión (por sus siglas en inglés PWR: Pressurized Water Reactor), es un tipo de reactor nuclear que usa agua como refrigerante y moderador de neutrones. En un PWR, el circuito primario de refrigeración está presurizado con el fin de evitar que el agua alcance su punto de ebullición, de aquí el nombre de este tipo de reactores. El PWR 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 (los PWR producen típicamente entre 900 y 1500 MWe), y varios cientos más que se usan para propulsión naval. El PWR fue diseñado originalmente por el Bettis Atomic Power Laboratory para ser utilizado como planta de energía en un submarino nuclear. También, algunos PWR pequeños han sido utilizados para calefacción en regiones polares.

³ El núcleo del reactor CAREM contiene 61 elementos combustibles, usando agua liviana como moderador. Cada uno de esos elementos, diseñados íntegramente por CNEA, se compone por más de 100 barras con uranio de bajo enriquecimiento (en porcentajes de entre 1,8 y 3,1%), además de algunos materiales absorbentes que ayudan a mantener controlado el proceso de fisión [2010Tur].

MWd/tU) como el M5 o el ZIRLO, típicos de los PWR de alta potencia. En la Figura 0.1 se presenta un esquema de la generación eléctrica de la Central Nuclear CAREM.



⁴ La medida más utilizada de consumo de combustible es la liberación de energía de fisión por unidad de masa de combustible. Por lo tanto, la quema de combustible del combustible nuclear normalmente tiene unidades de megawatt-día por tonelada métrica (MWd/tU), donde la tonelada se refiere a una tonelada métrica de uranio metálico. En este campo, el megawatt-día se refiere a la potencia térmica del reactor, no a la fracción que se convierte en electricidad. En cuanto a la fisión, la fisión de 1 g de U-235 produce aproximadamente 1 MWd de energía térmica [2000Lam].

Argentina cuenta con tres centrales nucleares de potencia [2018Jen], que aportan el 6% de la energía total producida en el país, con capacidad para cumplir con los requerimientos de 3 a 4 millones de personas. Dichas centrales son:

- Atucha I: Esta central pertenece al tipo de reactores PHWR⁵ y aporta energía desde 1974, siendo la primera central nuclear de América Latina. Está situada en el partido de Zárate en Buenos Aires. Actualmente cuenta con una potencia eléctrica de 362 MW y emplea como combustible mezcla de uranio natural (0,72%) y uranio levemente enriquecido al 0,85%.
- Embalse: Esta central pertenece al tipo de centrales CANDU, y fue la segunda en construirse de nuestro país. Se encuentra situada en la costa sur del Embalse del Río Tercero, provincia de Córdoba. Cuenta con una potencia eléctrica de 648 MW, y la energía aportada se entrega a la red nacional, es decir, al Sistema Argentino de Interconexión (SADI).
- Atucha II: Esta central comenzó a construirse en 1982 y recién en 2014 se conectó al SADI. Está situada en el mismo complejo que la Central Nuclear Atucha I, y cuenta con una potencia de 745 MW. Se trata de una central moderna que cuenta con sistemas de seguridad actualizados, defensa en profundidad con barreras sucesivas, esfera de contención y un programa de vigilancia en servicio.

Las vainas de los reactores son estructuras cerradas herméticamente donde se aloja el material combustible y hacen de primera barrera tanto de la radiación como de los productos radiactivos. Dos de los parámetros más importantes en el diseño de las vainas son las propiedades mecánicas y la microestructura finales. Estos parámetros están directamente relacionados con la secuencia de laminación y los tratamientos térmicos realizados a lo largo del proceso de fabricación y deben ajustarse dependiendo del tipo de reactor y sus condiciones de operación.

⁵ Reactor presurizado de agua pesada (por sus siglas en inglés PHWR: Pressurized Heavy Water Reactor).

Para la determinación de estas y otras propiedades en los materiales sometidos a diferentes tratamientos térmicos es común la utilización de diagramas de fases, como herramientas que aportan información al mismo tiempo que facilitan la elección de los materiales para una determinada aplicación tecnológica.

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

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

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

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

En este sentido, para una correcta, segura y eficiente utilización del producto, es necesario conocer las temperaturas asociadas a las transformaciones de fases para

poder elegir las variables termomecánicas vinculadas a los procesos de fabricación y condiciones de funcionamiento de los mismos.

Por otro lado, las revisiones críticas de los diagramas de fases basadas en resultados experimentales, los análisis de los antecedentes en el sistema de interés, y la comparación con sistemas similares, resultan en una actualización permanente del conocimiento de los mismos. El análisis de los resultados en conjunto permite formular criterios o propuestas de cambios en los métodos de fabricación, y avanzar en el diseño de nuevas aleaciones.

Existe mucha información sobre los diagramas de fases binarios de los elementos constituyentes de la aleación tipo ZIRLO; sin embargo la información acerca de los diagramas de fases ternarios de los principales componentes de la aleación (Fe-Sn-Zr, Nb-Sn-Zr, Fe-Nb-Zr) es incompleta y a veces escasa.

Con el propósito de contribuir al área científico-tecnológica de la industria nuclear, la labor del presente trabajo estuvo abocada al estudio de los sistemas ternarios Nb-Sn-Zr a 950°C, Fe-Sn-Zr a 800°C y Fe-Nb-Zr a 800°C, en especial a la identificación y caracterización de fases intermetálicas y sus campos asociados en los diagramas de fases correspondientes.

Este trabajo está diagramado en 4 capítulos, a saber:

Capítulo 1 – Antecedentes: Elementos constitutivos; Diagramas binarios; Estructuras cristalinas de compuestos binarios de interés; Diagramas ternarios; Estructuras cristalinas de compuestos ternarios de interés.

Capítulo 2 – Materiales, métodos y técnicas experimentales: Preparación de las aleaciones y técnicas experimentales; Análisis y caracterización de las muestras; Método de Rietveld; Trazado del diagrama de fases.

Capítulo 3 – Resultados y discusión: Presentación de los resultados obtenidos mediante las diversas técnicas de caracterización para cada una de las aleaciones estudiadas; Diagramas de Fases resultantes.

Capítulo 4 – Conclusiones y diagramas ternarios resultantes: Enumeración de las principales conclusiones obtenidas del presente trabajo.

Capítulo 1: Antecedentes

En el Anexo A se puede consultar una serie de definiciones y conceptos referidos a los diagramas de fases binarios y ternarios.

1.1. Elementos constitutivos de los sistemas ternarios Fe-Sn-Zr, Nb-Sn-Zr y Fe-Nb-Zr

1.1.1. Circonio (Zr)

Es un elemento de transición que pertenece al grupo IVB de la tabla periódica. Su número atómico es 40 y su peso atómico 91,22 g/mol. Su temperatura de fusión a presión atmosférica es 1855 °C.

El Zr es uno de los elementos más abundantes y está ampliamente distribuido en la corteza terrestre. Es muy reactivo químicamente y sólo se halla combinado. En la mayor parte de las reacciones se enlaza con oxígeno en preferencia sobre otros elementos, encontrándose en la corteza terrestre sólo como el óxido ZrO_2 .

Algunas de sus aplicaciones más comunes son:

- Material estructural en la industria nuclear.
- Aleado con níquel se utiliza en aquellos procesos industriales en que se trabaja con sustancias corrosivas, ya que esta aleación es muy resistente frente a ácidos y bases.
- El óxido de circonio se usa para fabricar crisoles de laboratorio, recubrimiento de hornos metalúrgicos y en la industria del vidrio, ya que presenta buenas propiedades como material refractario.

La industria nuclear consume más del 90% de la producción mundial de circonio [2005Bro]. Esto se debe principalmente a que es un elemento que combina una muy buena resistencia mecánica con una baja sección de captura de neutrones térmicos.

En la Tabla 1.1 se comparan la resistencia mecánica y la sección eficaz¹ para neutrones térmicos para distintos elementos.

Tabla 1.1. Resistencia mecánica y sección eficaz macroscópica para distintos elementos [1985Nor].

Metal Base	Resistencia Mecánica a 300°C ^(a) [MPa]	Sección Eficaz Macroscópica para Neutrones Térmicos ^(b) [cm ² /cm ³]
Circonio	900	0,01
Hierro	1100	0,17
Níquel	1100	0,31
Titanio	1000	0,26
Aluminio	90	0,014
Magnesio	90	0,005
Berilio	180 - 350 ^(c)	0,001 ^(c)

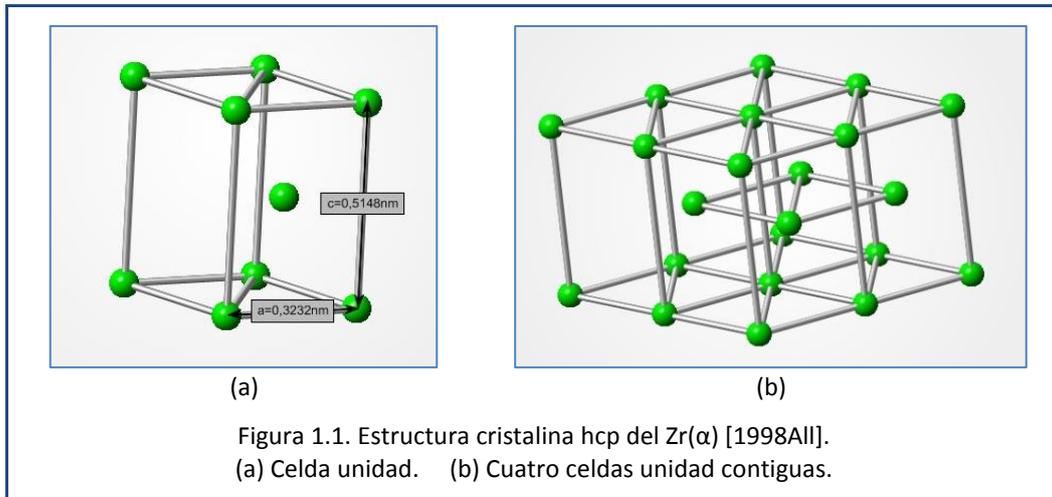
(a) Valor aproximado para aleaciones de alta resistencia mecánica.

(b) Valor probable para aleaciones de alta resistencia mecánica minimizando la absorción neutrónica.

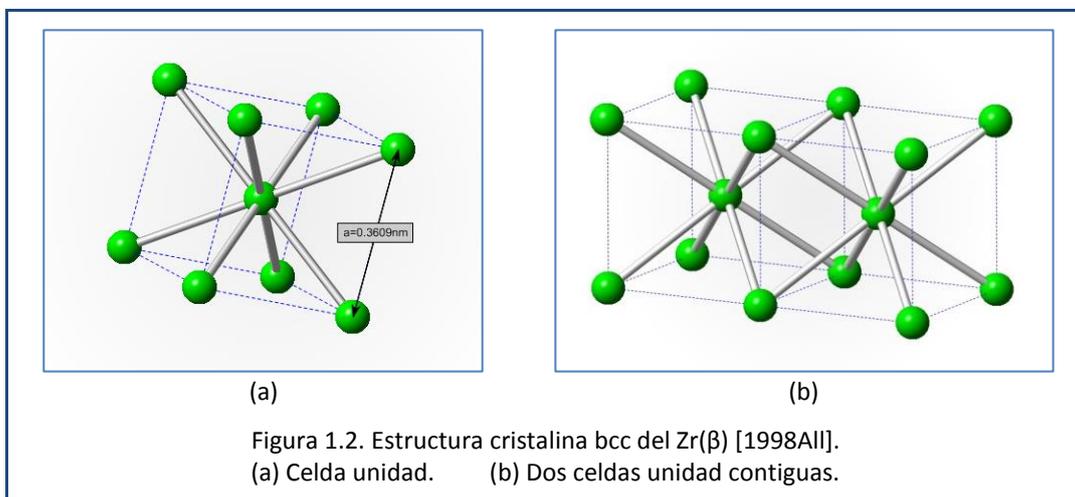
(c) Berilio puro.

El Zr presenta una transformación alotrópica a 863 °C. Por debajo de esta temperatura tiene una estructura cristalina hexagonal compacta (hcp, por sus siglas en inglés) tipo magnesio (símbolo químico Mg), con parámetros de red $a = 3,232 \text{ \AA}$ y $c = 5,148 \text{ \AA}$, denominada Zr(α). En la Figura 1.1 se muestran representaciones de la estructura cristalina del Zr(α).

¹ La sección eficaz es una magnitud escalar que mide la probabilidad de interacción de las partículas lanzadas contra un centro dispersor. En las reacciones nucleares este concepto es de especial interés, ya que una menor sección eficaz de captura para neutrones térmicos, permite que más neutrones puedan provocar la fisión de los núcleos fisionables y continuar la reacción en cadena, en lugar de ser capturados por los núcleos del material no fisionable.



Por arriba de 863 °C tiene una estructura cúbica centrada el cuerpo (bcc, por sus siglas en inglés) tipo tungsteno (símbolo químico W), con parámetro de red $a = 3,609 \text{ \AA}$ denominada Zr(β). En la Figura 1.2 se muestran representaciones de la estructura cristalina bcc del Zr(β).



En la Tabla 1.2 se muestran las composiciones de diferentes aleaciones tecnológicas de base circonio, comúnmente utilizadas en la industria nuclear.

Tabla 1.2. Composiciones de diferentes aleaciones de base circonio [2004Cox, 2015Ati].

Aleaciones de base Zr	Composiciones [%wt]						
	Sn	Nb	Fe	Cr	Ni	O	Hf
Zircaloy 2	1,2 - 1,7		0,07 - 0,20	0,05 - 0,15	0,03 - 0,08	0,14	< 0,01
Zircaloy 4	1,2 - 1,7		0,18 - 0,24	0,07 - 0,13			< 0,01
Zr-Nb (Grade R60904)	0,005	2,4 - 2,8	< 0,15	0,01	0,007		< 0,005
ZIRLO (EE.UU.)	0,7 - 1,5	0,5 - 2,0	0,07 - 0,28			1,0	
E635 (Rusia)	1,2	1,0	0,4				
M5		0,8 - 1,2	0,5	0,015			
ZIRLO optimizado	0,67		0,1		1	0,1	< 0,05

1.1.2. Hierro (Fe)

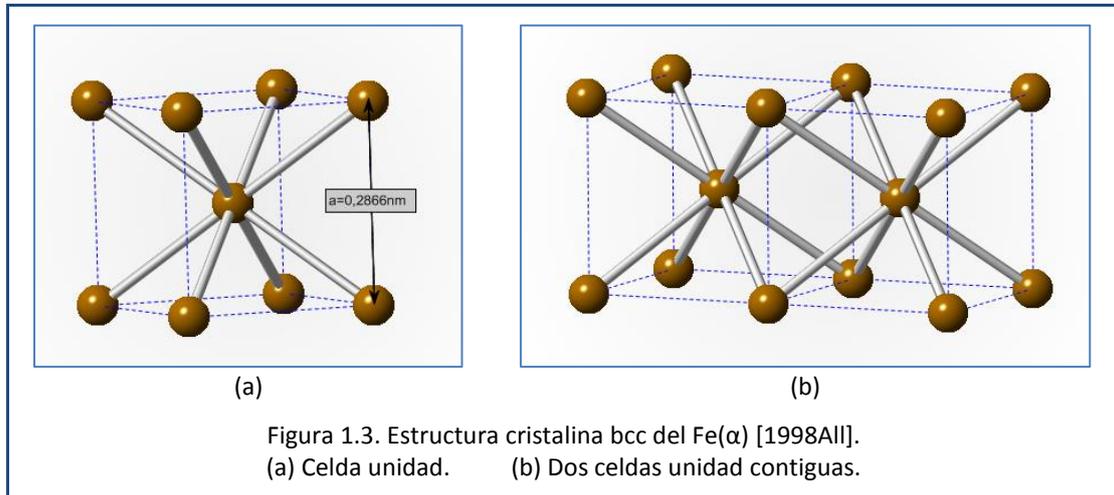
Es un elemento de transición del grupo VIII de la tabla periódica, su número atómico es 26 y su peso atómico es 55,847 g/mol. Su temperatura de fusión a presión atmosférica es 1538 °C.

Se trata del cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre (5%). Es un metal maleable, tenaz, de color gris plateado y magnético. Es el metal más usado, con el 95% en peso de la producción mundial de metal. Algunas de sus aplicaciones son:

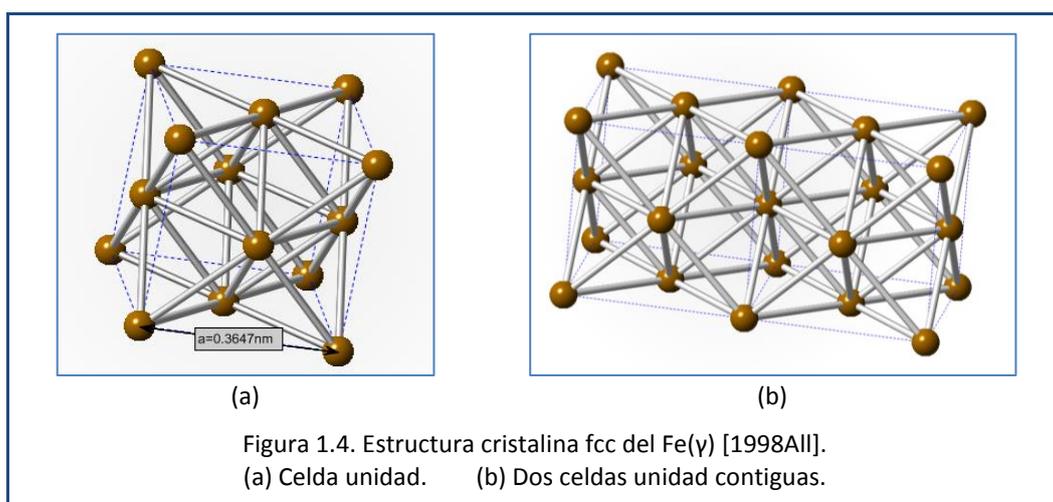
- El hierro puro se utiliza para obtener láminas metálicas galvanizadas y electroimanes.
- En la industria siderúrgica, se utiliza el hierro como elemento matriz para alojar otros elementos aleantes tanto metálicos como no metálicos, que confieren distintas propiedades al material (aceros).
- En la fabricación de imanes, tintes (tintas, papel para heliográficas, pigmentos pulidores) y abrasivos.

Presenta dos transformaciones alotrópicas, una a 912 °C y otra a 1394 °C. Por debajo de 912 °C tiene una estructura cristalina bcc tipo W (Figura 2), de parámetro de red

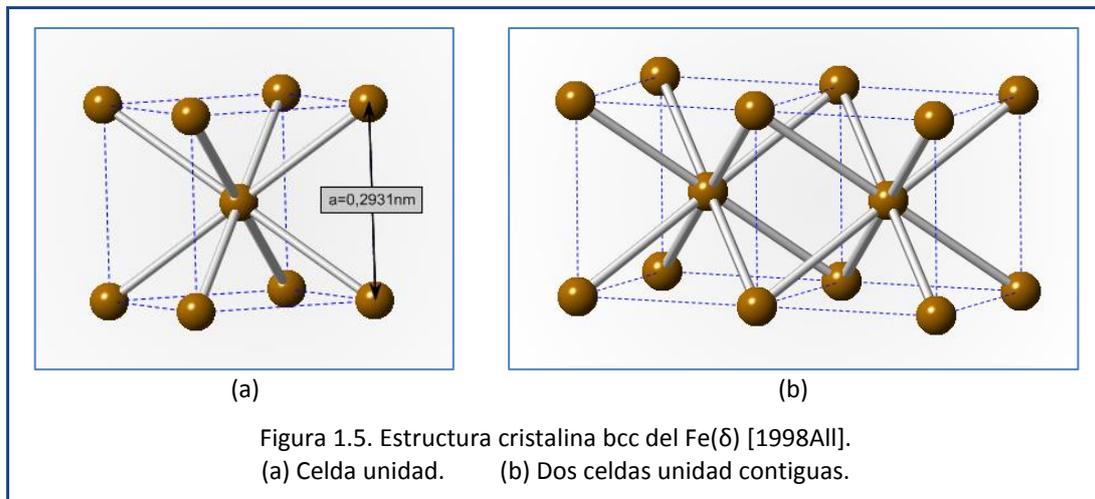
$a = 2,866 \text{ \AA}$, denominada $\text{Fe}(\alpha)$. En la Figura 1.3 se muestran representaciones de la estructura cristalina bcc del $\text{Fe}(\alpha)$.



Entre 912 y $1394 \text{ }^\circ\text{C}$ tiene una estructura cúbica centrada en las caras (fcc, por sus siglas en inglés) tipo cobre (símbolo químico Cu), con parámetro de red $a = 3,647 \text{ \AA}$ denominada $\text{Fe}(\gamma)$. En la Figura 1.4 se muestran representaciones de la estructura cristalina fcc del $\text{Fe}(\gamma)$.



Por arriba de $1394 \text{ }^\circ\text{C}$ vuelve a una estructura cristalina bcc tipo W (Figura 1.5), con parámetro de red $a = 2,931 \text{ \AA}$ denominada $\text{Fe}(\delta)$.



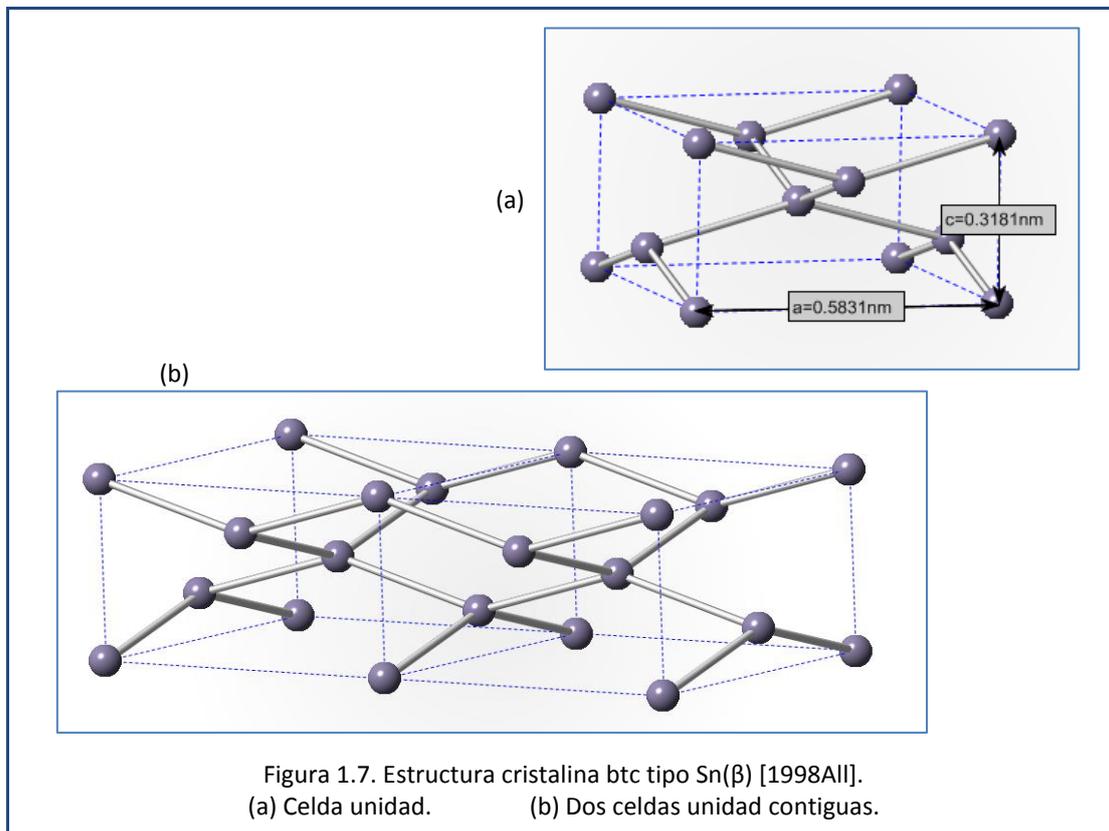
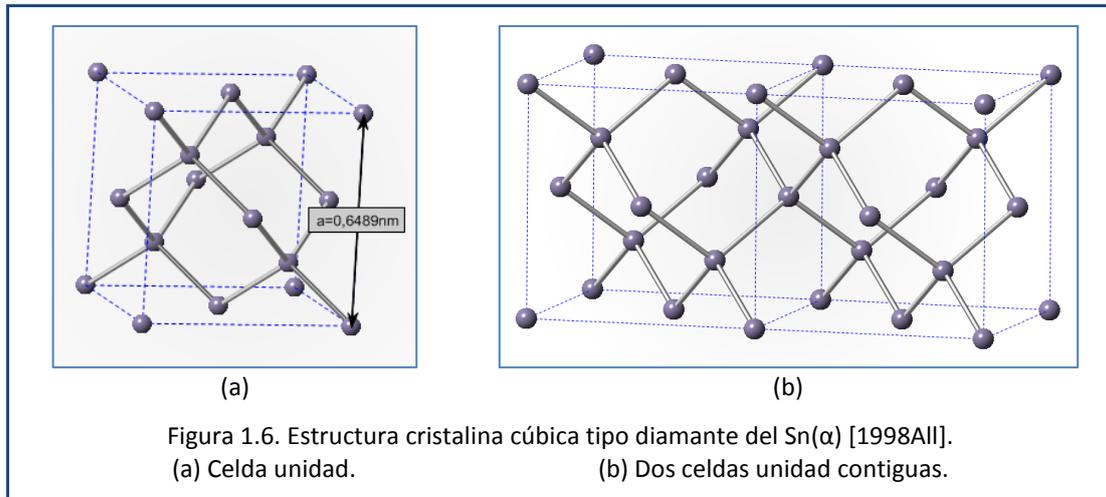
1.1.3. Estaño (Sn)

Está situado en el grupo IVA de la tabla periódica, su número atómico es 50 y su peso atómico es 118,71 g/mol. Su temperatura de fusión a presión atmosférica es 232 °C.

Algunas de las aplicaciones del Sn son:

- En el revestimiento de acero para protegerlo de la corrosión. La hojalata (acero estañado) sigue siendo un material importante en la industria conservera y el destino de aproximadamente la mitad del Sn metálico producido en el mundo.
- Soldadura blanda de tuberías y circuitos eléctricos y electrónicos.
- El compuesto Nb_3Sn se utiliza comercialmente en la fabricación de hilos para imanes superconductores por su elevada temperatura crítica (18K) y campo magnético crítico (25T), lo que permite sustituir dispositivos convencionales de varias toneladas de peso por imanes de un par de kilogramos.

El Sn presenta dos variantes alotrópicas: Por debajo de los 13 °C tiene una estructura cúbica tipo diamante de parámetro de red $a = 6,489 \text{ \AA}$ denominada Sn(α), también conocida como estaño gris. Esta estructura cristalina está representada en la Figura 1.6.



Por arriba de los 13 °C presenta una estructura tetragonal centrada en el cuerpo (bct, por sus siglas en inglés), con parámetros de red $a = 5,831 \text{ \AA}$ y $c = 3,181 \text{ \AA}$ denominada Sn(β), y también conocida como estaño blanco. Esta estructura cristalina está representada en la Figura 1.7.

1.1.4. Niobio (Nb)

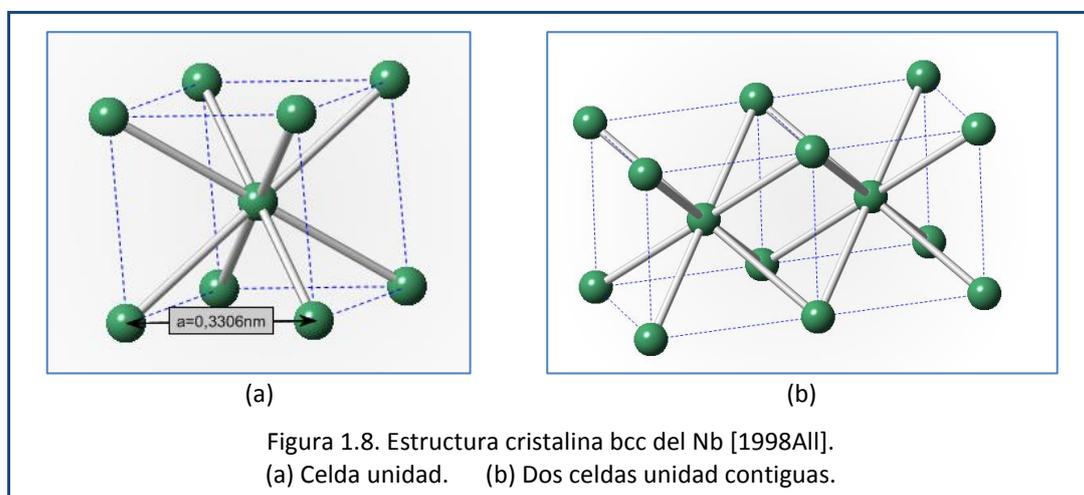
Está situado en el grupo V de la tabla periódica, su número atómico es 41 y su peso atómico es 92,906 g/mol. Su capacidad calorífica específica es 268 Joules/kg K.

Es un metal de transición dúctil, gris, blando y poco abundante, que pasa a presentar una coloración azul cuando permanece en contacto con el aire, a temperatura ambiente, un largo periodo de tiempo. Se encuentra en el mineral niobita y se utiliza en aleaciones.

Sus aplicaciones más comunes son:

- Recubrimiento de barras de combustible nuclear.
- En la construcción de imanes superconductores con alambres de Nb-Zr, que mantiene su superconductividad en presencia de fuertes campos magnéticos.
- Se emplea en las varillas de soldadura de arco para acero inoxidable.
- Combinado con Fe se obtiene una aleación llamada ferroniobio, útil para la fabricación de aceros inoxidables, con buenas propiedades contra la oxidación y disminuyendo la fragilidad.

El Nb presenta una estructura cristalina bcc tipo W (Figura 1.8), con un parámetro de red $a = 3,306 \text{ \AA}$.

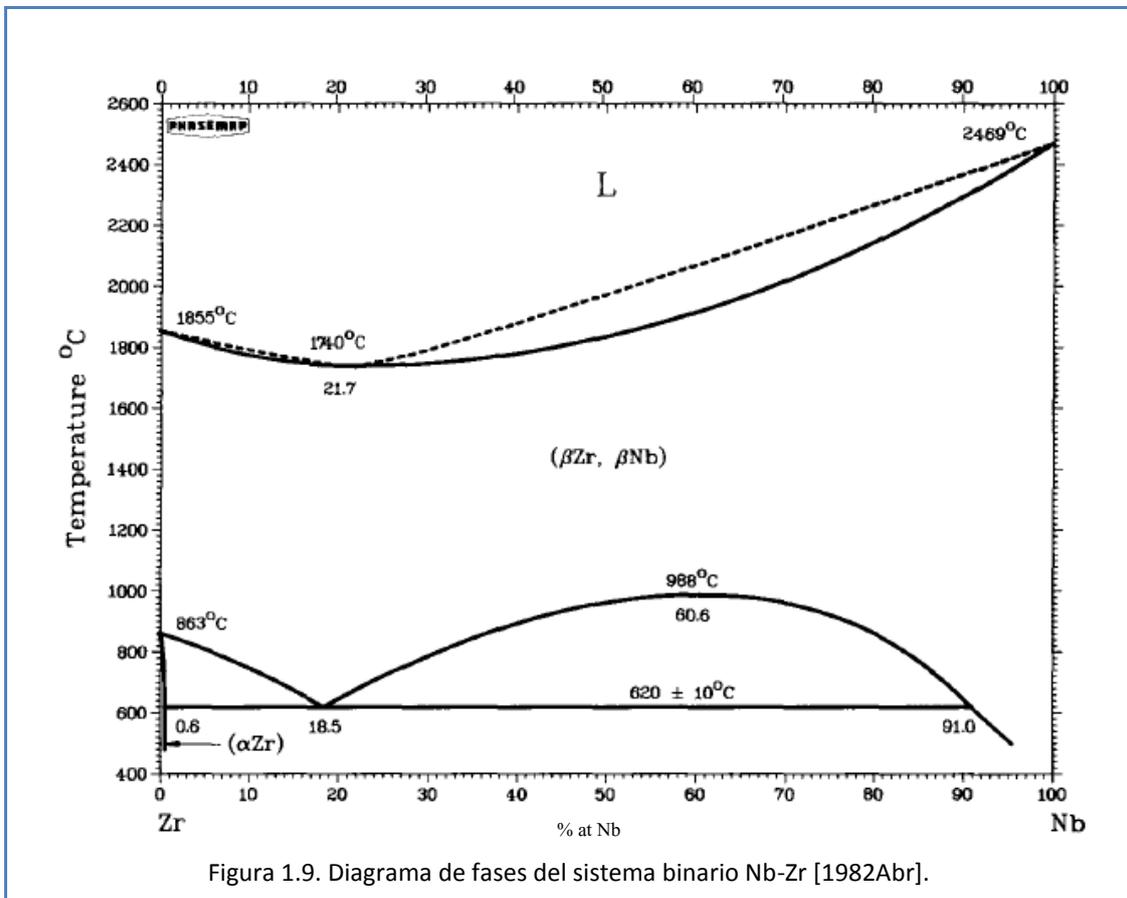


1.2. Sistemas Binarios

1.2.1. Sistema Nb-Zr

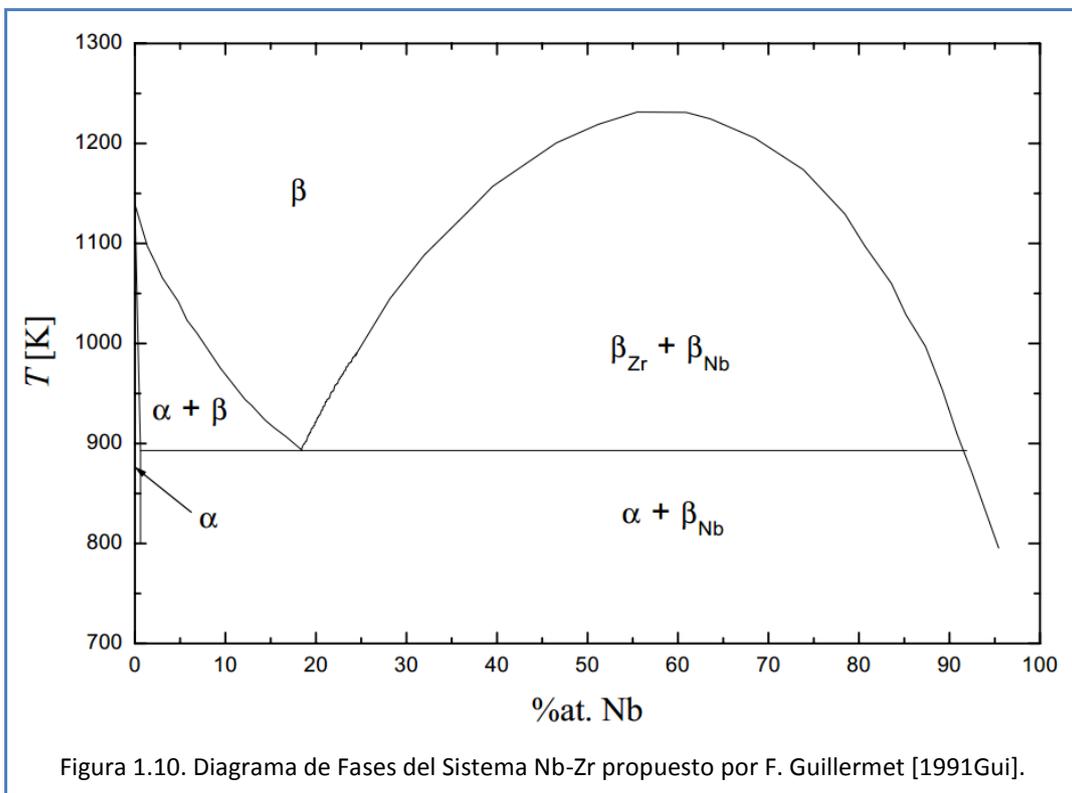
Se toma como referencias principales para este sistema binario la revisión de José Pablo Abriata [1982Abr] y las revisiones realizadas por Gabriela Aurelio en su Tesis Doctoral [2003Aur] y en publicaciones en revistas internacionales [2003Aur(i), 2005Aur].

Los trabajos de [1982Abr, 1991Gui, 2003Aur] han proporcionado valiosa información a la vez que con sus aportes se lograron ajustes más precisos para este sistema binario.



En la Figura 1.9 se presenta el diagrama de fases trazado por Abriata [1982Abr]. En la Figuras 1.10 se muestra el diagrama de fases propuesto por Fernández Guillermet [1991Gui].

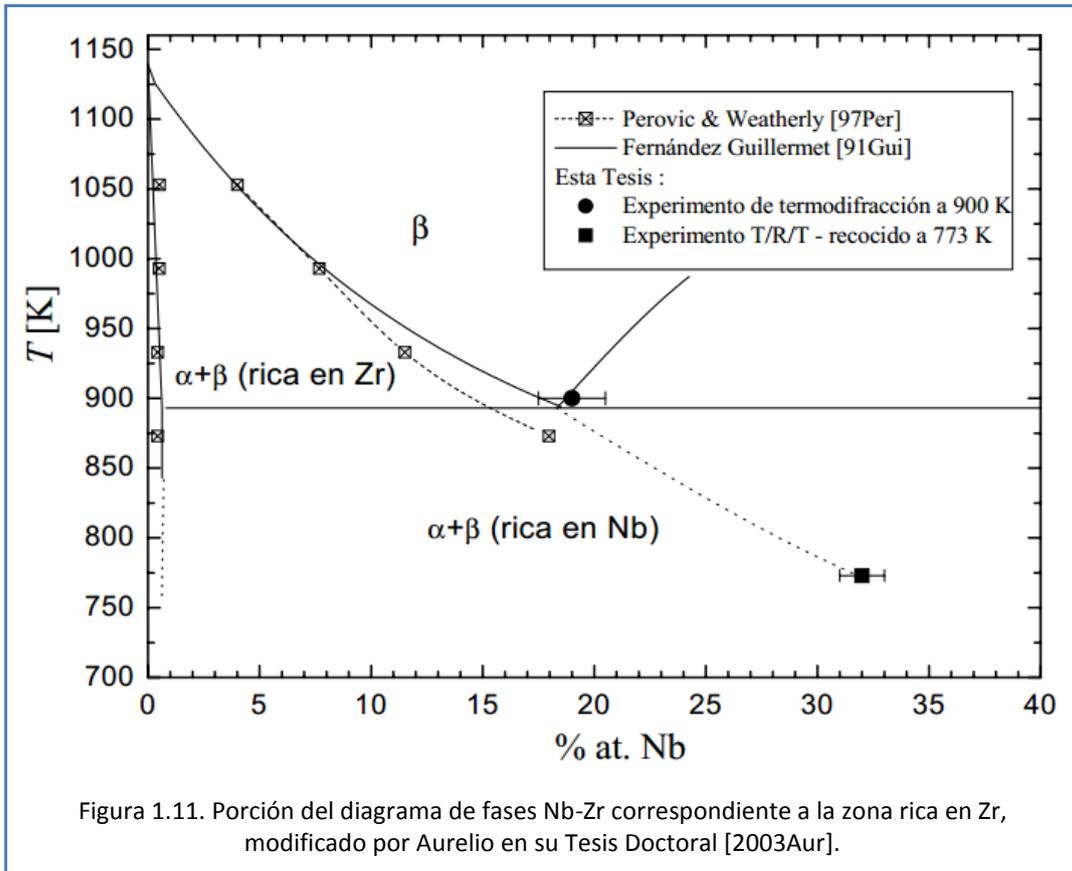
En la Figura 1.11 se presenta el diagrama de fases del sistema Nb-Zr revisado por Aurelio [2003Aur].



Existe un acuerdo general [2003Aur, 2003Aur(i), 2005Aur, 1982Abr] con respecto a las características cualitativas del diagrama de fase de equilibrio Nb-Zr.

En el estado sólido existen:

1. Una fase bcc (β), que, a temperaturas suficientemente altas, se extiende de 0 a 100 %at Nb, mientras que a temperaturas por debajo de 988 °C comienza un campo de solubilidad Zr(β) + Nb(β).
2. Una reacción monotectoide $\text{Zr}(\beta) \leftrightarrow \text{Zr}(\alpha) + \text{Nb}(\beta)$, que da como resultado la coexistencia Zr(α) con Nb(β) por debajo de los 627 °C.



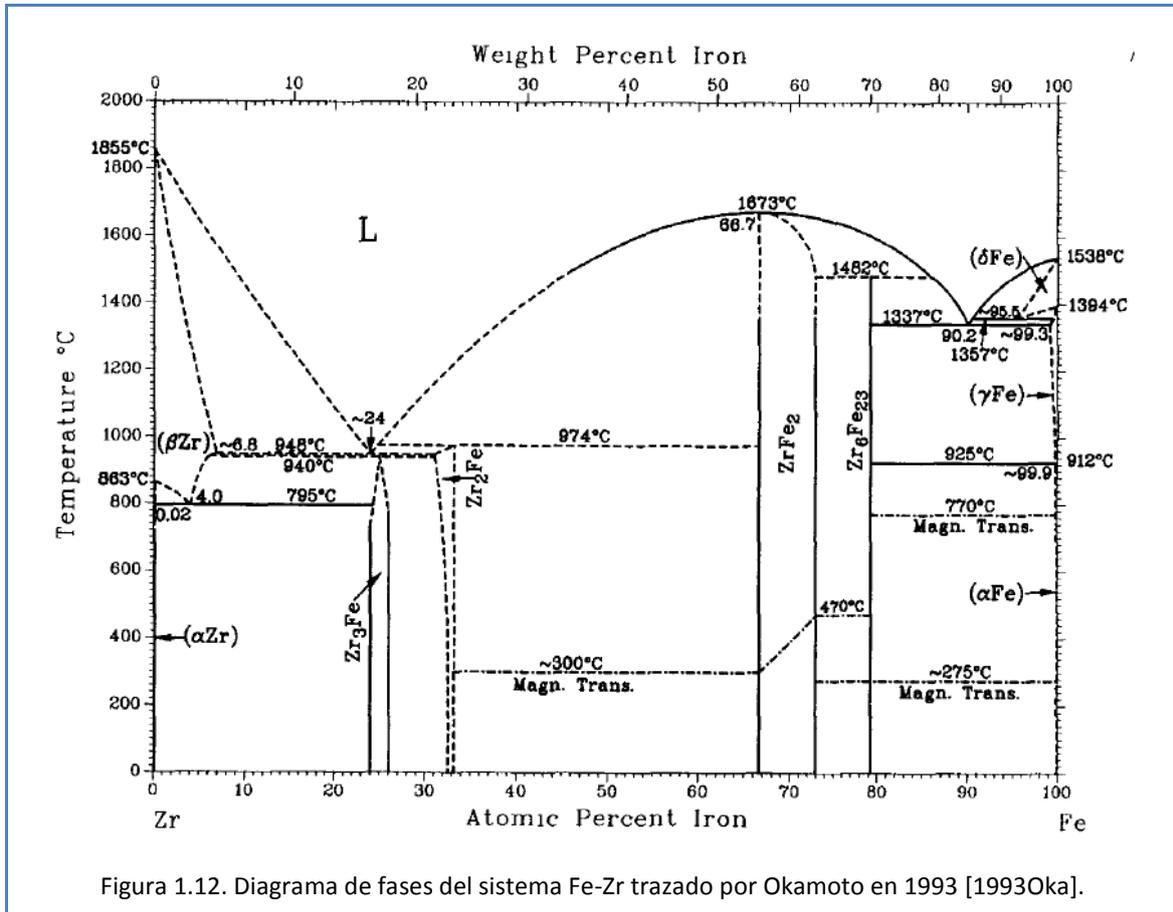
En el estado líquido existe solubilidad completa. Y en el estado líquido/sólido el punto mínimo de la fase β se encuentra en 21,7 %_{at} Nb a 1740 °C.

Se considera que la solubilidad máxima de Nb en Zr(α) es de 0,6 %_{at} Nb. Los puntos de fusión de Zr y Nb se toman como 1855 °C y 2469 °C respectivamente.

1.2.2. Sistema Fe-Zr

Se toma como referencias principales la investigación realizada por Frank Stein en 2002 [2002Ste] y los trabajos de revisión de Hiroaki Okamoto en 2006 y 2017 [2006Oka, 2017Oka]. El diagrama elaborado por Stein parte a su vez, de un trabajo de Okamoto en 1993 [1993Oka].

En la Figuras 1.12, 1.13, 1.14 y 1.15 se muestra el progreso que fue alcanzando el diagrama de fases del sistema Fe-Zr entre 1993 y 2017.



Entre las modificaciones al diagrama de fases del sistema Fe-Zr aportados por Stein [2002Ste] se pueden resaltar los siguientes avances:

- La línea *liquidus* entre el eutéctico y el punto de fusión del Zr puro no es casi lineal como se suponía, y al contrario muestra una fuerte curvatura.
- La composición de la mezcla eutéctica rica en Fe es 9,8 %_{at.} Zr y la temperatura 1305 °C, o sea 32 °C más baja que la utilizada en la revisión de Okamoto [1993Oka]. En la Figura 1.13, flecha verde.
- En la zona rica en Zr, la temperatura de la reacción eutéctica es 948 °C con un contenido nominal de 76 %_{at.} Zr aproximadamente. En la Figura 1.13, flecha roja.

- La fase $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ no puede considerarse en el sistema binario, ya que contiene hasta 1 %_{wt} O. Por ser una fase estabilizada con oxígeno, no pertenece al diagrama de fases de equilibrio binario.

Los estudios más recientes de la zona rica en Fe de los sistemas Fe-Nb-Zr [2013Tan, 2015Lia], Cu-Fe-Zr [2013Hua], Cr-Fe-Zr [2013Yan] y Fe-Sn-Zr [2017Nie, 2018Nie, 2018Sav] han abierto nuevamente la discusión sobre la existencia de esta controvertida fase. Los autores de las referencias [2013Hua, 2013Tan, 2013Yan, 2015Lia] encontraron la fase $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$, pero en [2017Nie, 2018Nie, 2018Sav] no fue posible detectarla.

- Las fases intermetálicas binarias Fe_2Zr (C15) y Fe_2Zr (C36) son fases estables. La fase cúbica Fe_2Zr (C15) presenta rango de homogeneidad que se extiende hasta 27,5 y 34 %_{at} Zr, con una temperatura máxima de 1673 °C. En la Figura 1.13, flecha naranja. La fase hexagonal Fe_2Zr (C36) es una fase de alta temperatura que es estable en un pequeño rango de composición con el límite inferior en 26,6 %_{at} Zr. Su rango de estabilidad se extiende desde 1240 hasta 1345 °C. En la Figura 1.13, flecha celeste. La solubilidad del Fe en la fase cúbica Fe_2Zr (C15) aumenta con la temperatura al menos hasta 1240 °C. En la Figura 1.13, flecha rosada. La concentración de Zr de la fase hexagonal Fe_2Zr (C36) es menor en comparación con la cúbica Fe_2Zr (C15).
- La solución sólida de $\text{Zr}(\beta)$ se descompone por una reacción eutectoide en FeZr_3 y $\text{Zr}(\alpha)$. La temperatura de la reacción invariante es 775 °C y su composición a esta temperatura es 96,0 %_{at} Zr. En la Figura 1.13, flecha morada.

A partir de la revisión de [2006Oka] se puede inferir:

- La fase FeZr_2 tiene una pequeña gama de homogeneidad de alrededor de 0,5 %_{at} Zr alrededor de la composición estequiométrica (67 %_{at} Zr), y sólo existe entre 780 y 951 °C. En la Figura 1.14, flecha azul.
- En este diagrama de fases no se menciona la fase hexagonal Fe_2Zr (C36). En la Figura 1.13, flecha celeste.
- La fase intermetálica FeZr_3 es estable en un corto rango de composición de 74,8 a 75,6 %_{at} Zr. En la Figura 1.14, flecha marrón.

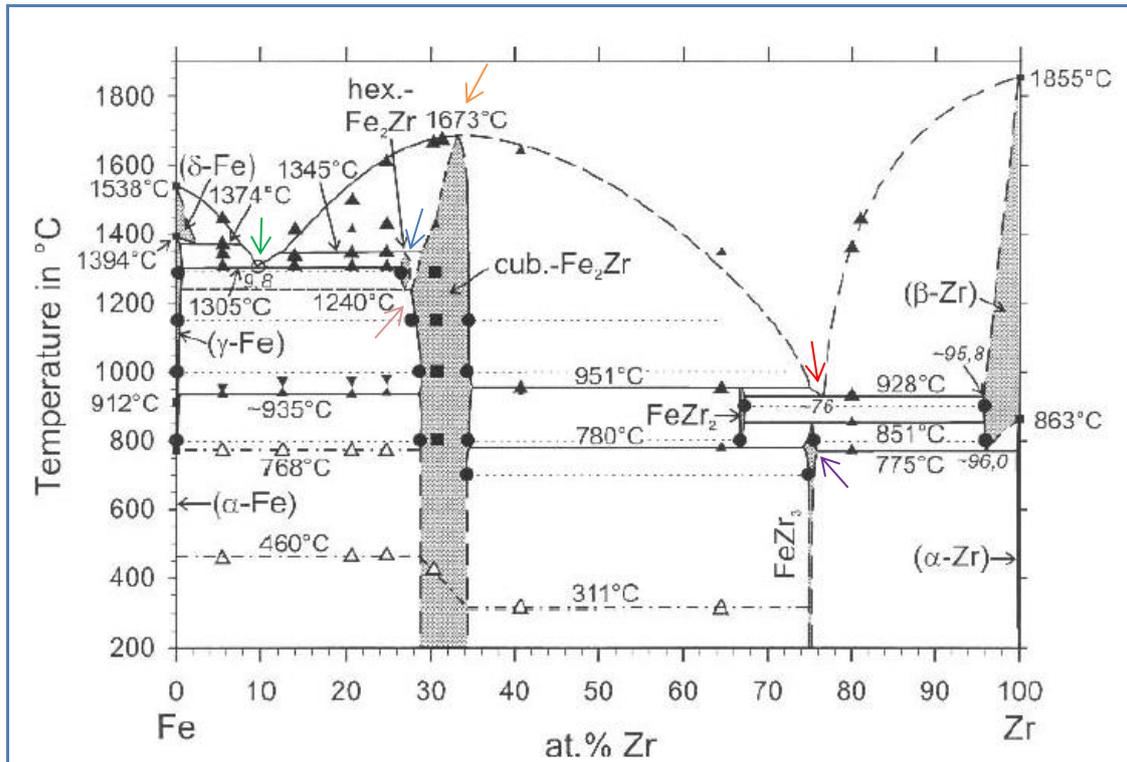


Figura 1.13. Diagrama de fases del sistema Fe-Zr trazado por Stein en 2002 [2002Ste].

Las flechas de colores fueron incorporadas en este trabajo y hacen de etiquetas para facilitar la lectura de los gráficos.

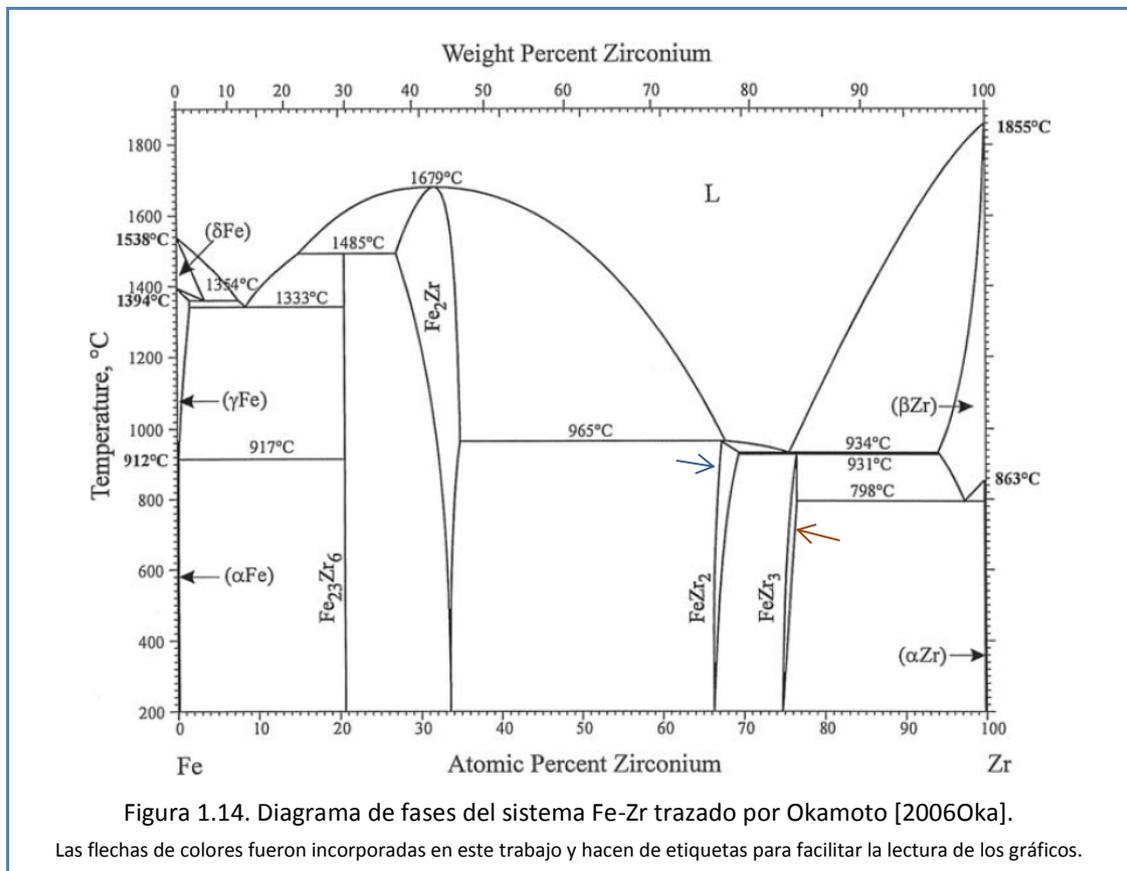


Figura 1.14. Diagrama de fases del sistema Fe-Zr trazado por Okamoto [2006Ok].

Las flechas de colores fueron incorporadas en este trabajo y hacen de etiquetas para facilitar la lectura de los gráficos.

El *liquidus* de la fase Zr(β) en el diagrama de fases de [2002Ste] apareció demasiado plano en el extremo Zr según una de las directrices dadas en [1993Oka]. En el diagrama de [2017Oka] se pudo resolver.

En este diagrama, [2017Oka] incorporó la fase hexagonal Fe_2Zr (C36). En la Figura 1.15, flecha naranja.

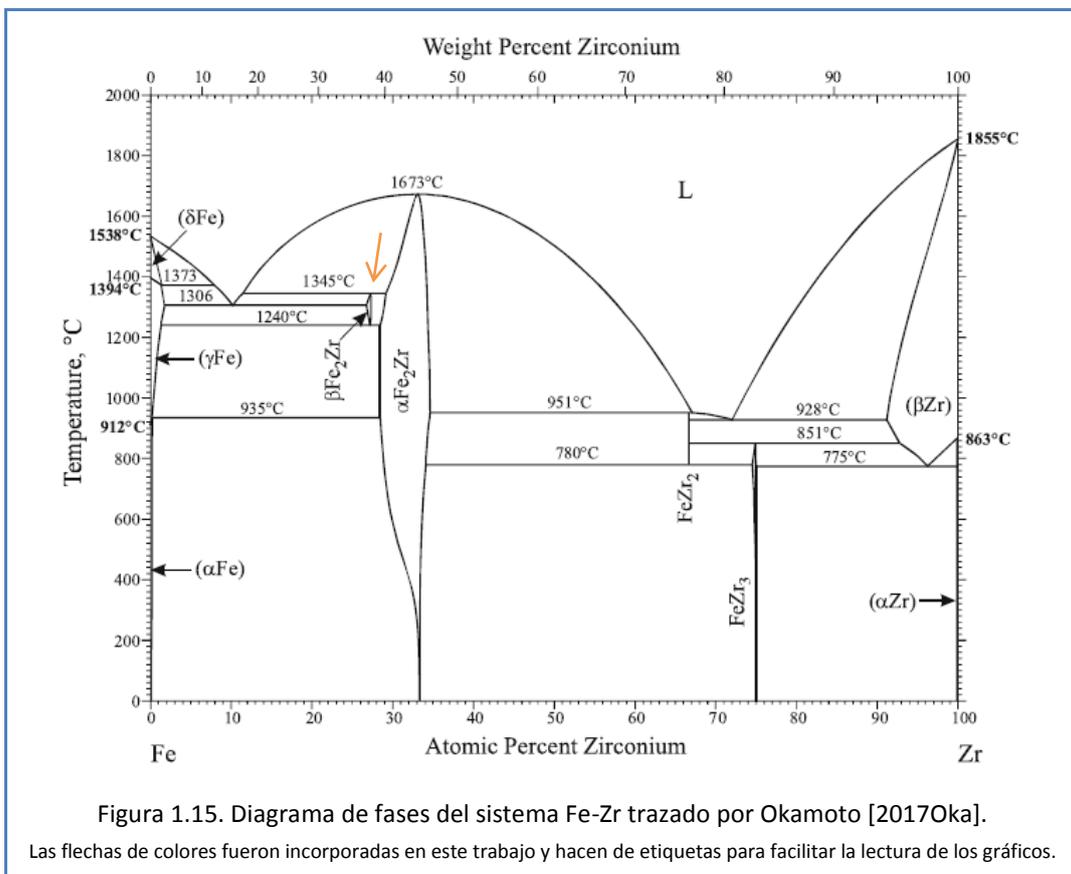


Figura 1.15. Diagrama de fases del sistema Fe-Zr trazado por Okamoto [2017Oka].

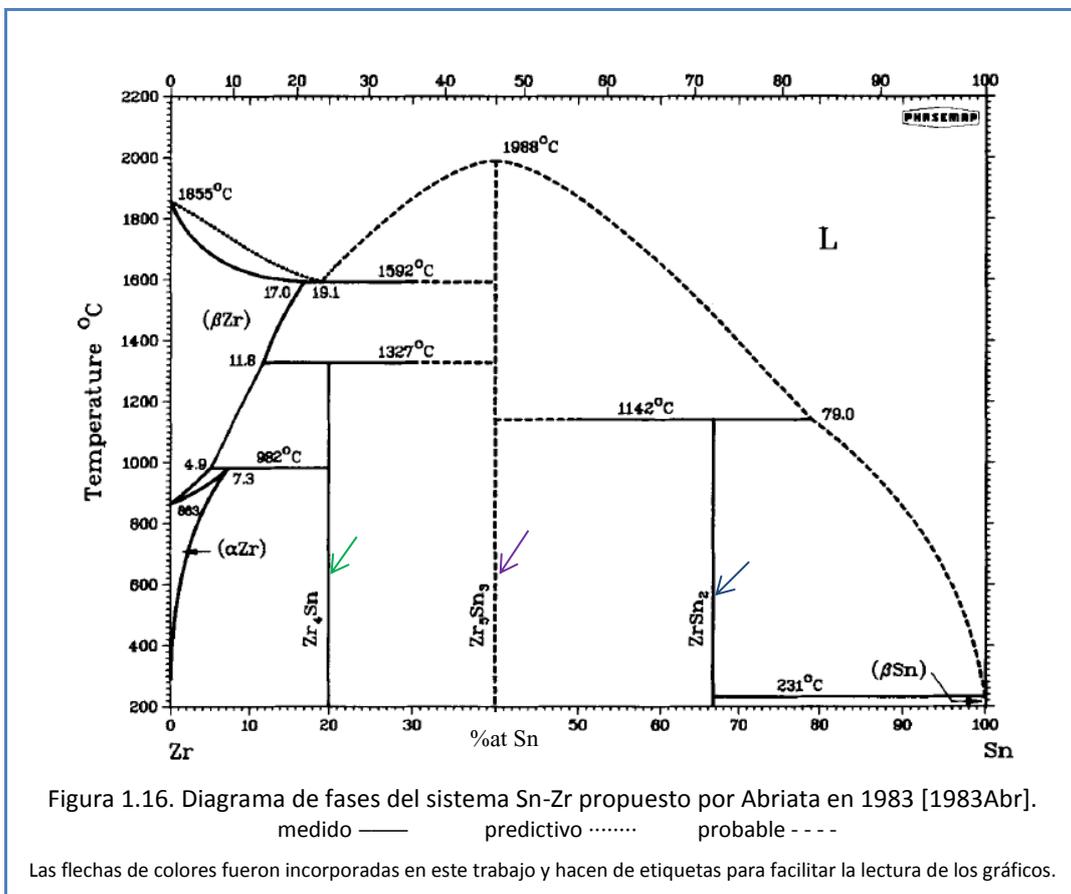
Las flechas de colores fueron incorporadas en este trabajo y hacen de etiquetas para facilitar la lectura de los gráficos.

1.2.3. Sistema Sn-Zr

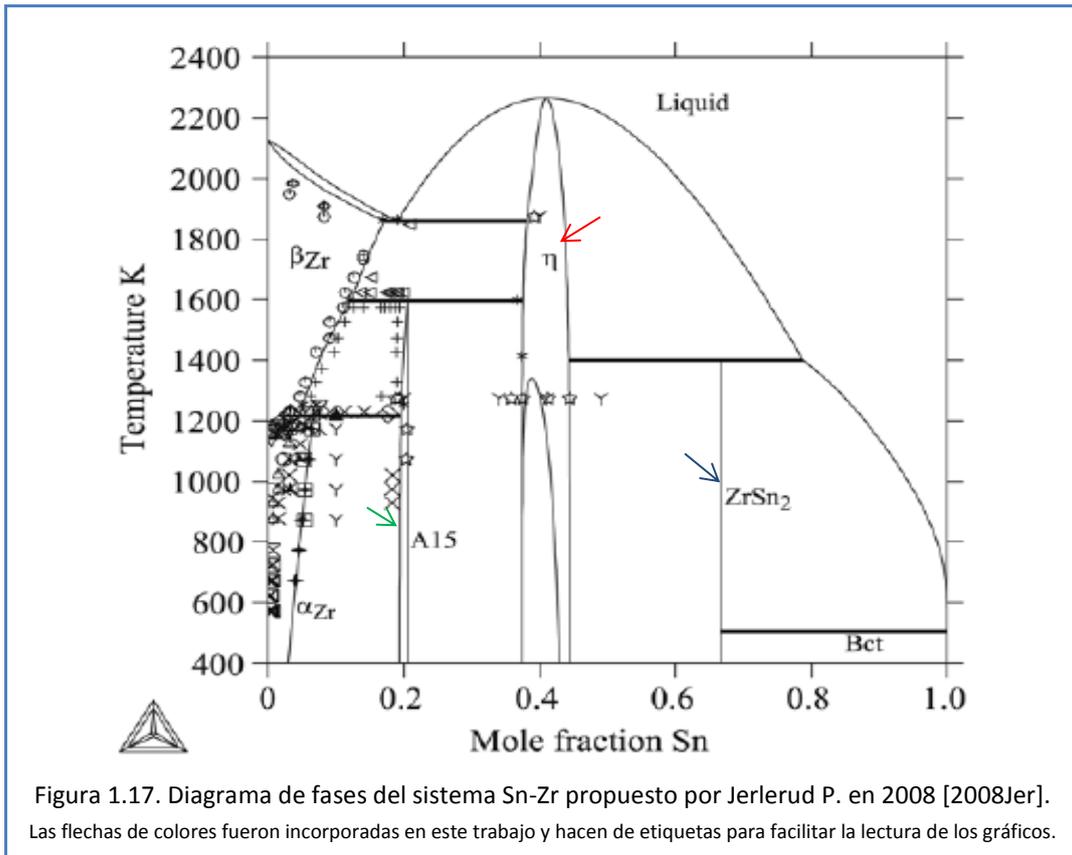
El sistema binario Sn-Zr revela tres intermetálicos: $ZrSn_2$, Zr_5Sn_3 y Zr_4Sn . El primero y el último de ellos se forman según reacciones peritéticas, mientras que Zr_5Sn_3 se forma a partir del estado líquido [2008Mud].

Para este sistema se tomaron como referencias las investigaciones de Abriata, Bolcich y Arias [1983Abr], y de Rosa Jerlerud Pérez [2008Jer] y la revisión realizada por Hiroaki Okamoto [2010Oka].

En la Figura 1.16 se muestra el diagrama de fases del sistema Sn-Zr propuesto en la referencia [1983Abr] y en las Figuras 1.17 y 1.18 se muestran los diagramas de las referencias [2008Jer] y [2010Oka] respectivamente.

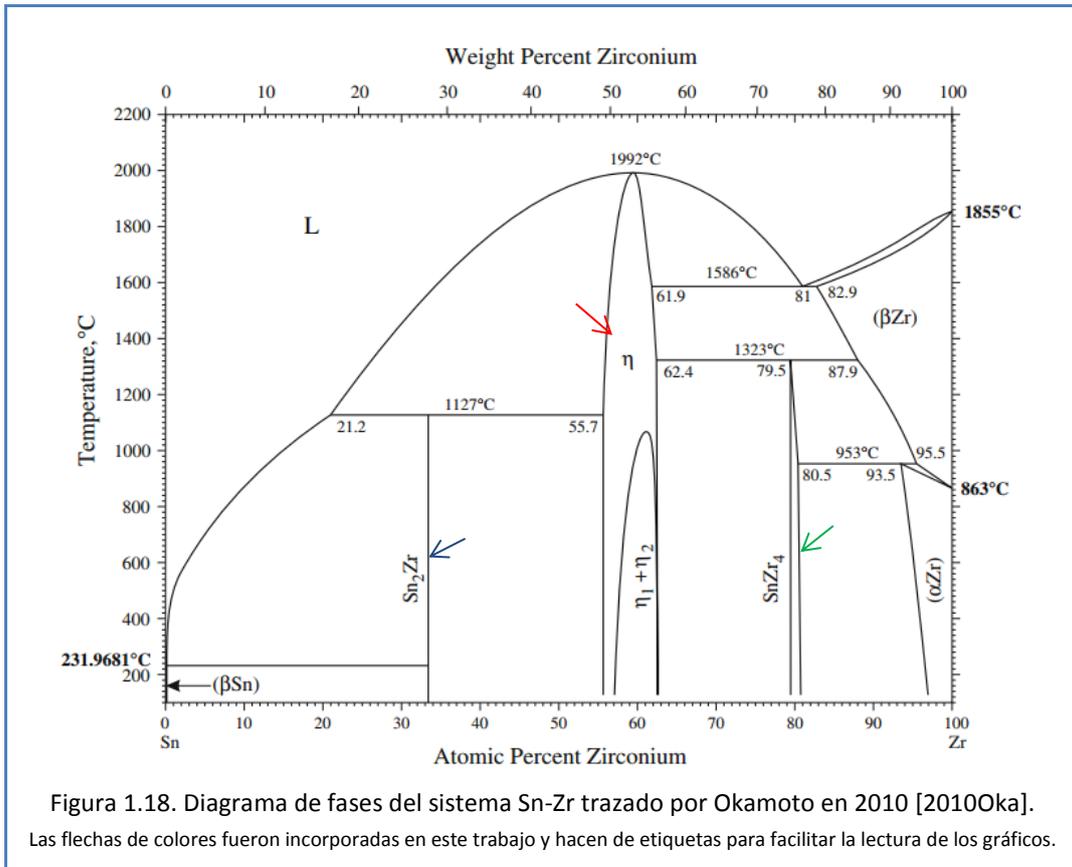


Lo primero que llama la atención si se comparan los diagramas de fases de la Figura 1.16 con las Figuras 1.17 y 1.18 es la presencia de la fase η . Ésta es una fase intermetálica que presenta un campo bifásico, bastante excepcional para un sistema binario². En las Figuras 1.17 y 1.18, flechas rojas.



El compuesto $ZrSn_2$ fue reportado a 72,24 %_{at} Sn por H. Nowotny en 1953 [1998Sub]. Presenta una estructura cristalina ortorrómbica tipo C54 y fue aceptado por [1983Abr]. En las Figuras 1.16, 1.17 y 1.18, flechas azules.

² Otro ejemplo es el carburo de uranio que presenta un solo campo homogéneo a altas temperaturas, pero a bajas temperaturas se descompone en UC y UC₂ [2008Jer].



El Zr_4Sn pertenece al grupo espacial $Pm\bar{3}n$. Es el compuesto más rico en Zr y tiene una estructura A15 tipo Cr_3Si [2010Ok]. La estructura cristalina A15 es una de las fases intermetálicas más frecuentes, que involucra a uno de los metales de transición y usualmente se forma a través de una reacción peritética, peritectoide u otra reacción de estado sólido [1998Sub]. En las Figuras 1.16, 1.17 y 1.18, flechas verdes.

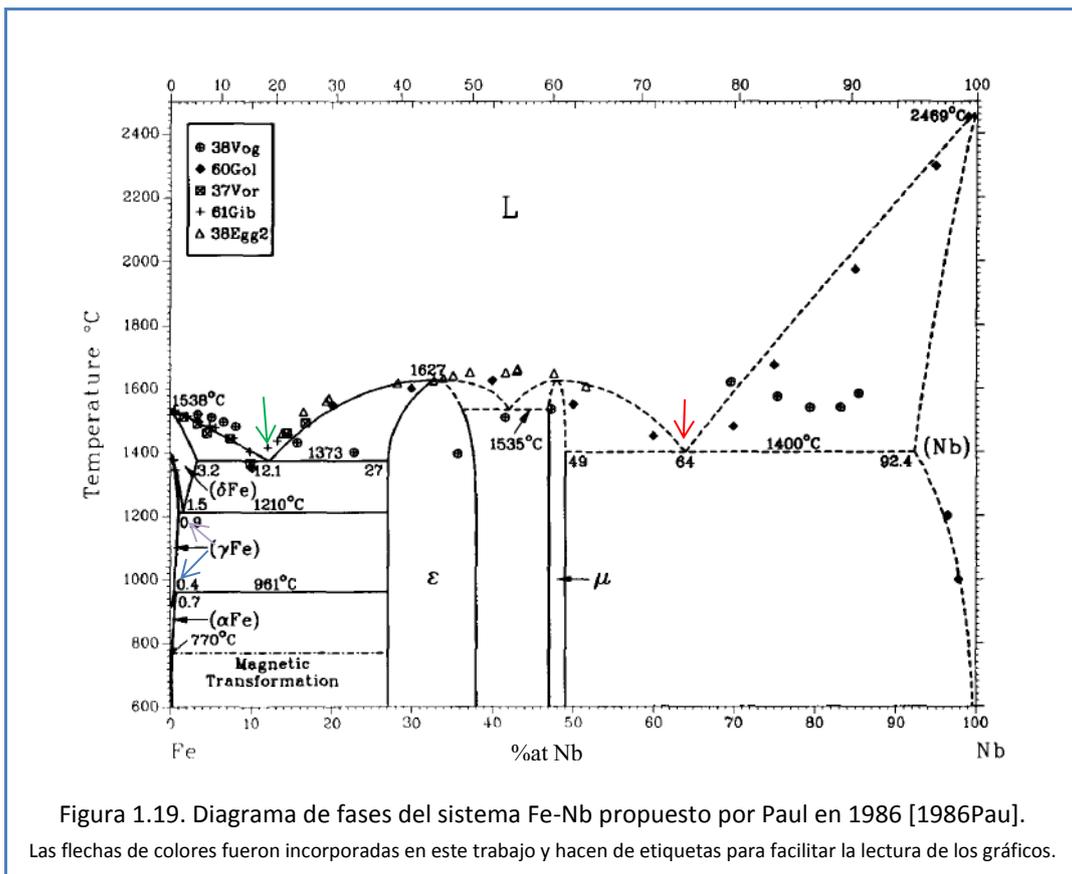
El Zr_5Sn_3 pertenece al grupo espacial $P63/mmc$ y tiene la particularidad de tener desocupadas todas las posiciones 2b de Wyckoff³. Cuando estas posiciones son ocupadas completamente por átomos de Sn, aparece el compuesto Zr_5Sn_4 del mismo

³ En 1922 Ralph Wyckoff publicó “*The analytical expression of the results of the theory of the space-group*”, un libro que contiene tablas con las coordenadas de las posiciones generales y especiales permitidas por los elementos de simetría, y que fueron el embrión de las Tablas Internacionales de Cristalografía de Rayos X, que aparecieron en 1935. Las posiciones generales y las posiciones especiales también se denominan posiciones Wyckoff en honor suyo. Ver Anexo A, apartado 2.

grupo espacial, pero con una celda de mayor volumen, también observado por [2003Nie]. En la Figura 1.16, flecha morada.

La fase η se trata del compuesto Zr_5Sn_3 . Aproximadamente por debajo de los 1100 °C se genera un campo de fase η que tiene las posiciones 2b de Wyckoff ocupadas entre 0 y 30%. En las Figuras 1.17 y 1.18, flechas rojas.

1.2.4. Sistema Fe-Nb

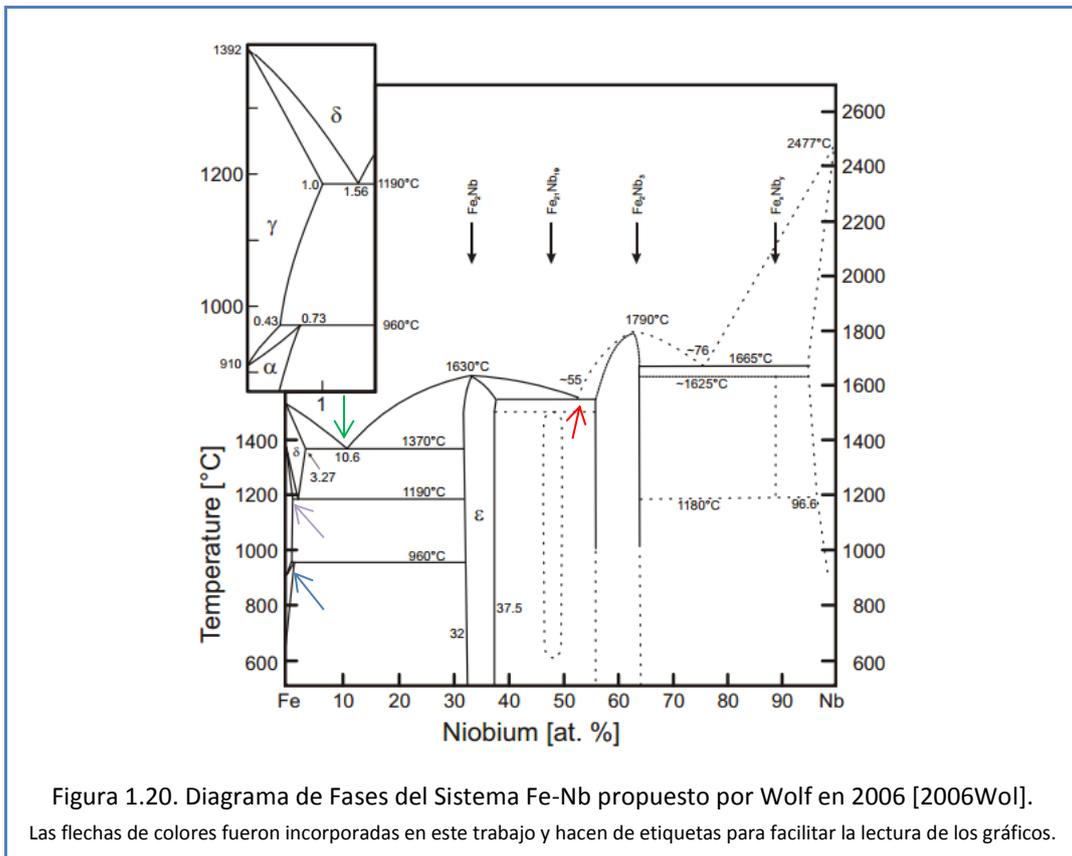


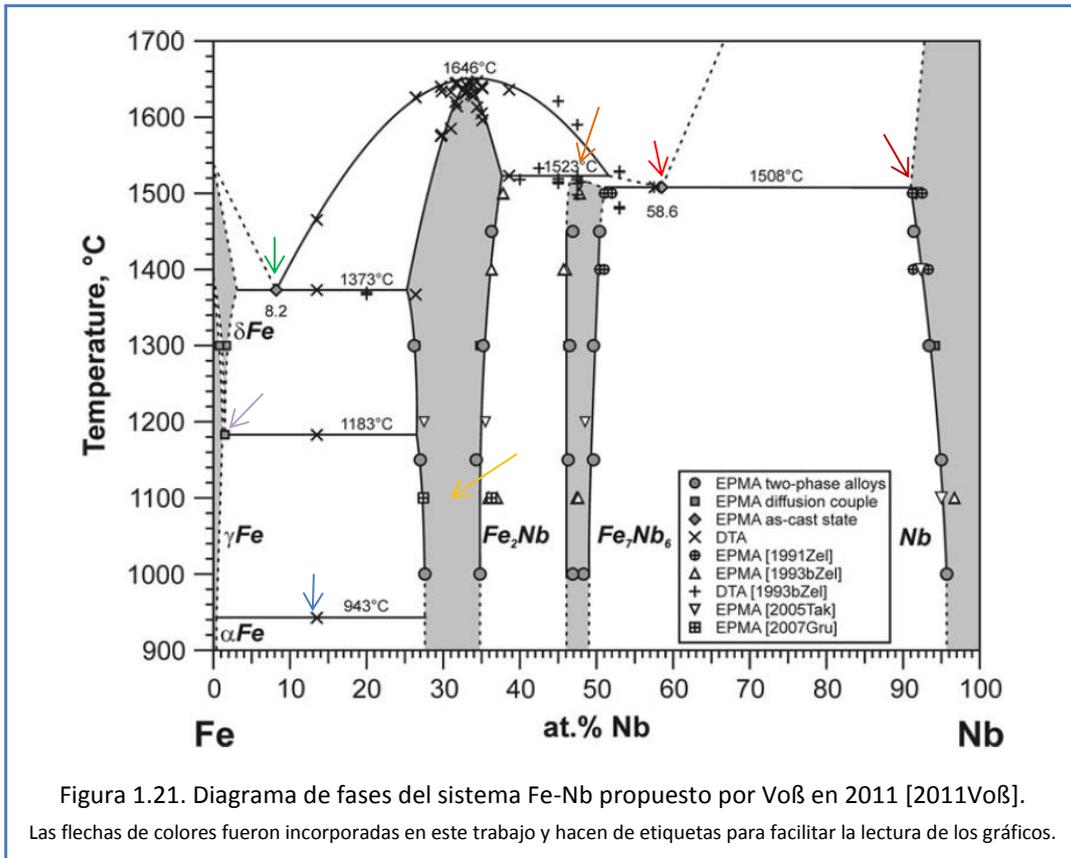
Se toman como referencias principales para el diagrama de fases de este binario los trabajos realizados por Edward Paul [1986Pau], Claudia Wolf [2006Wol] y Simon Voß [2011Voß].

En las Figuras 1.19, 1.20 y 1.21 se muestran los diferentes diagramas planteados en las referencias [1986Pau, 2006Wol, 2011Voß] del sistema Fe-Nb, y se pueden inferir los distintos aportes a través del tiempo.

Dado que no se conoce por completo el sistema, algunas líneas discontinuas marcan las regiones de incertidumbre.

Las fases de equilibrio del sistema Fe-Nb son: 1. el líquido, L; 2. la solución sólida de Nb; 3. el compuesto intermetálico μ ; 4. el compuesto intermetálico ϵ cerca de la composición Fe_2Nb ; 5. $\text{Fe}(\delta)$; 6. $\text{Fe}(\gamma)$; y 7. $\text{Fe}(\alpha)$.





A partir de los aportes realizados por los autores [1986Pau, 2006Wol, 2011Voß] se resaltan las siguientes características:

- La composición del líquido en la mezcla eutéctica $L \leftrightarrow \text{Fe}(\delta) + \text{Fe}_2\text{Nb}$ se determinó en $8,2 \pm 0,7 \text{ \%}_{\text{at}} \text{ Nb}$ a una temperatura de $1373 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. En las Figuras 1.19, 1.20 y 1.21, flechas verdes.
- La composición del líquido en la mezcla eutéctica $L \leftrightarrow \text{Fe}_7\text{Nb}_6 + \text{Nb}$ se determinó en $58,6 \pm 0,5 \text{ \%}_{\text{at}} \text{ Nb}$ a una temperatura de $1508 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. En las Figuras 1.19, 1.20 y 1.21, flechas rojas.
- La temperatura para la reacción peritectoide $\text{Fe}(\gamma) + \text{Fe}_2\text{Nb} \leftrightarrow \text{Fe}(\alpha)$ se determinó a $943 \pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$. En las Figuras 1.19, 1.20 y 1.21, flechas celestes.
- La reacción eutectoide $\text{Fe}(\delta) \leftrightarrow \text{Fe}(\gamma) + \text{Fe}_2\text{Nb}$ se produce a una composición de $1,5 \pm 0,1 \text{ \%}_{\text{at}} \text{ Nb}$ a una temperatura de $1183 \pm 15 \text{ }^\circ\text{C}$. En las Figuras 1.19, 1.20 y 1.21, flechas lilas.

- La fase Fe₂Nb presenta una considerable gama de estabilidad entre 25,1 %_{at} Nb (1373 °C) y 37,6 %_{at} Nb (1523 °C). En la Figura 1.21, flecha amarilla.
- La fase Fe₇Nb₆ (también llamada fase μ) a una temperatura de 1523 °C forma la reacción peritética L + Fe₂Nb ↔ Fe₇Nb₆. En la Figura 1.21, flecha naranja.
- La máxima solubilidad de Fe en Nb es de 9 %_{at} y se da a 1508 °C en la reacción eutéctica L ↔ Fe₇Nb₆ + Nb. En la Figura 1.21, flecha bordó.

1.2.5. Sistema Nb-Sn

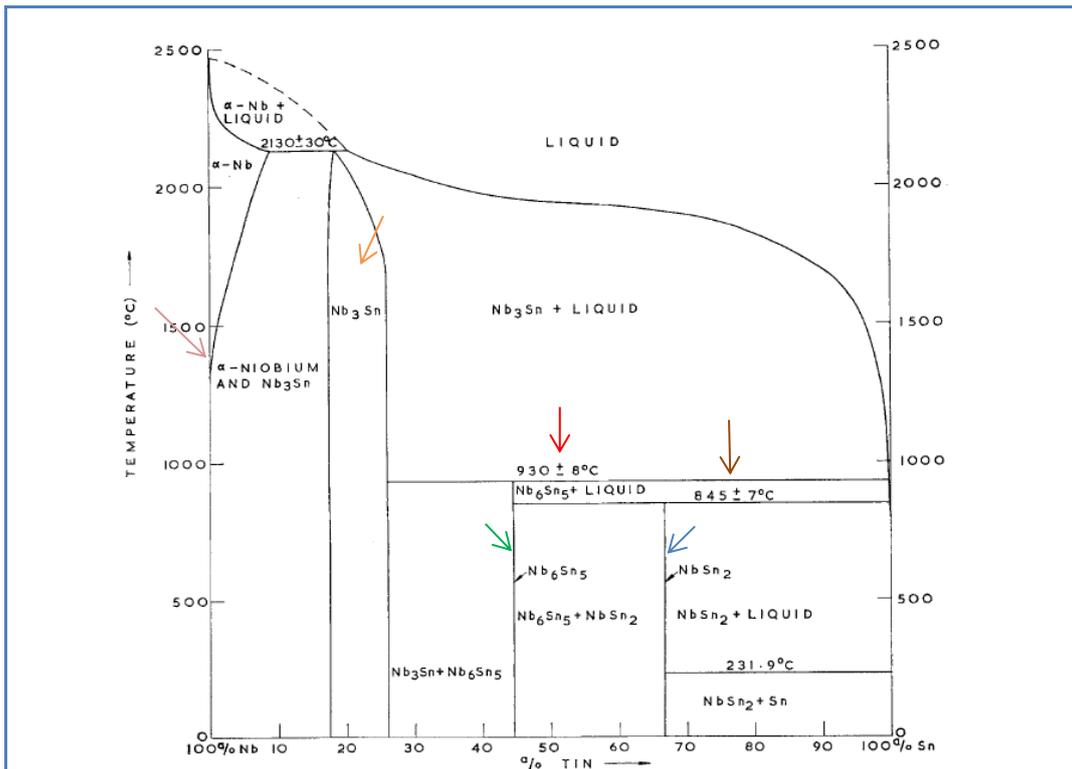


Figura 1.22. Diagrama de fases del sistema Nb-Sn propuesto por [1970Cha].

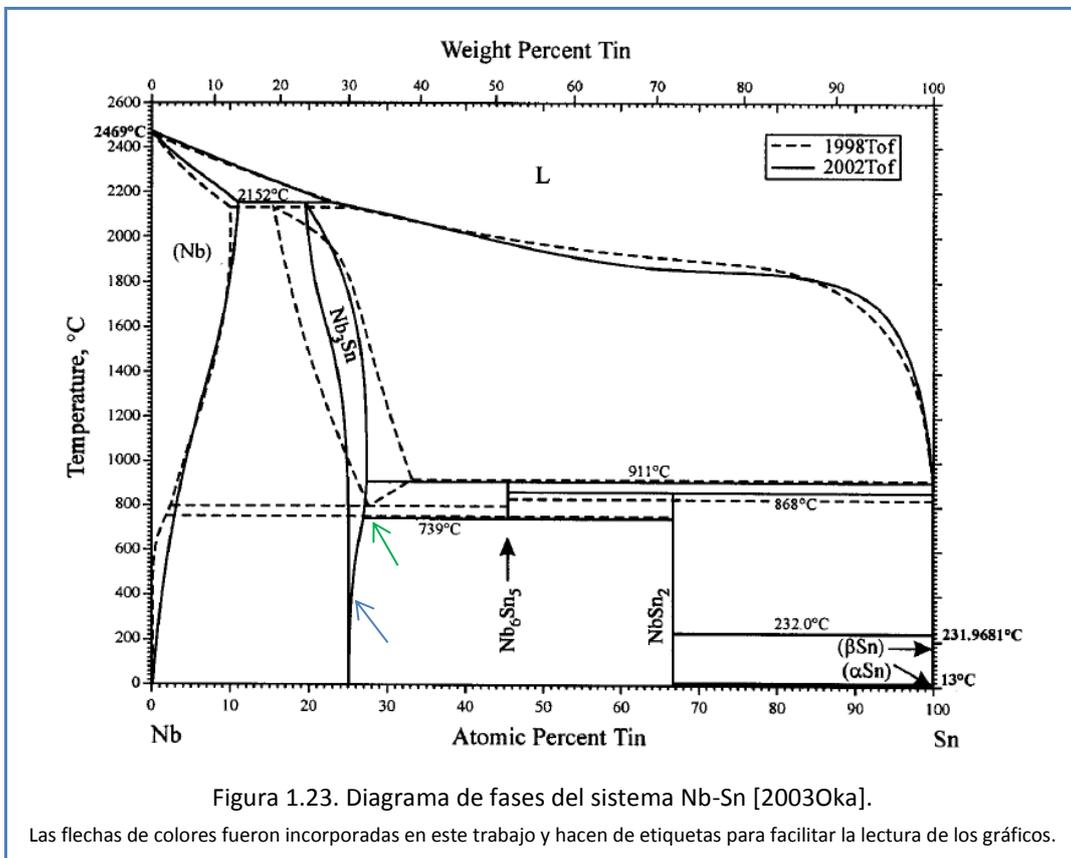
Las flechas de colores fueron incorporadas en este trabajo y hacen de etiquetas para facilitar la lectura de los gráficos.

Este sistema fue estudiado en profundidad por primera vez en 1970 por Peter Charlesworth [1970Cha], quien propuso el diagrama de fases que se muestra en la

Figura 1.22, en el cual indica la existencia de tres fases intermetálicas: Nb_3Sn , Nb_6Sn_5 y $NbSn_2$.

Las fases Nb_6Sn_5 y $NbSn_2$ parecen ser estequiométricas en un estrecho rango de homogeneidad, pero la fase Nb_3Sn puede existir hasta los 2130 °C, en un amplio rango de composición. En la Figura 1.22, flecha verde, azul y naranja, respectivamente.

Las fases Nb_6Sn_5 y $NbSn_2$ se forman en una reacción peritética a 930 °C y 845 °C respectivamente. En la Figura 1.22, flechas roja y marrón, respectivamente.



Las fases Nb_3Sn , Nb_6Sn_5 y $NbSn_2$ parecen ser estables a bajas temperaturas, pero las fases Nb_3Sn y Nb_6Sn_5 , se forman lentamente por debajo de aproximadamente 800 °C.

La solubilidad del Nb en el Sn líquido es baja a temperaturas por debajo de 1000 °C y la solubilidad sólida del Sn en el Nb decrece desde 9 %_{at} Sn a la temperatura de la

reacción peritética del Nb_3Sn a aproximadamente 1 %_{at} Sn a 1495 °C y es despreciable por debajo de 1000 °C. En la Figura 1.22, flecha rosada.

Para este trabajo se toman como referencias principales la revisión e investigación de Toffolon [2002Tof] y la revisión de Okamoto [2003Oka], basados en el trabajo de Charlesworth [1970Cha].

En la Figura 1.23 se muestra el perfeccionamiento del diagrama de fases del sistema Nb-Sn a partir de dos trabajos de Toffolon reunidos por Okamoto [2003Oka].

Uno de los avances más importantes sobre este sistema es la comprobación de la existencia de la fase Nb_3Sn en el rango de temperaturas por debajo de 600 °C, llegando a producirse la fase a 280 °C. En la Figura 1.23, flecha azul. Por ello se estima que se trata de una fase estable a bajas temperaturas, como la temperatura ambiente [2002Tof].

La fase Nb_3Sn se descompone en una transformación peritética a 775 °C aproximadamente [2003Oka]. En la Figura 1.23, flecha verde.

1.2.6. Sistema Fe-Sn

La principal referencia que se tomó para este sistema es la revisión de Hiroaki Okamoto en 1993 [1993Oka(i)].

Las fases de equilibrio del sistema Fe-Sn son: 1. la fase líquida L; 2. Fe(γ); 3. Fe(α); 4. Fe_5Sn_3 de tipo hexagonal Ni_2In ; 5. Fe_3Sn_2 ; 6. FeSn; 7. FeSn_2 ; 8. Sn(β); y 9. Sn(α).

En la Figura 1.24 se muestra el diagrama de fases del sistema Fe-Sn [1993Oka(i)].

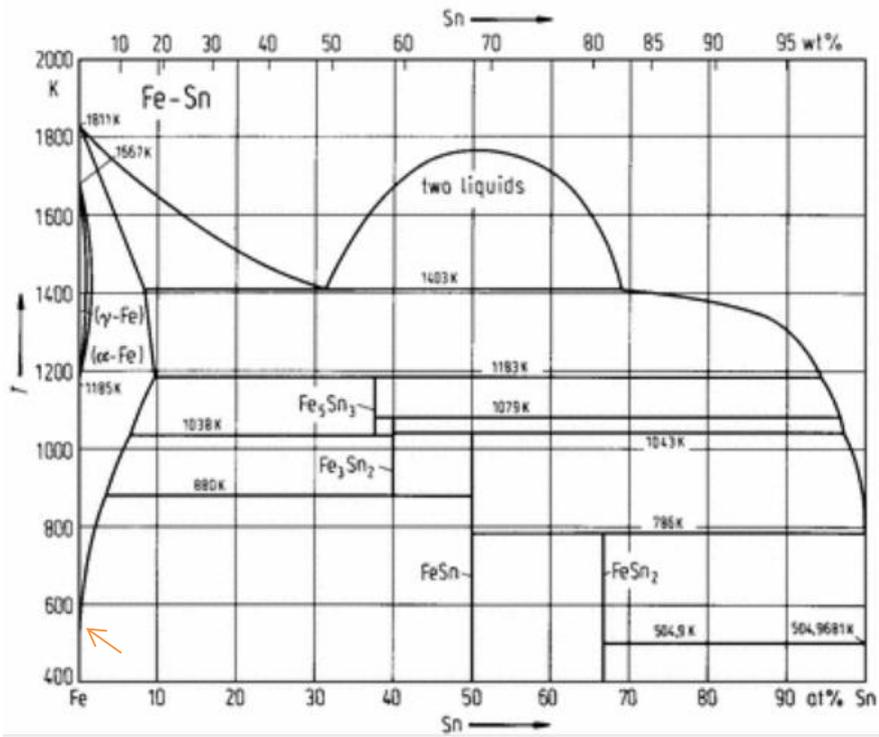
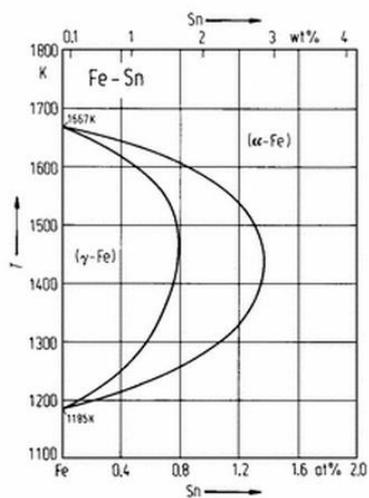
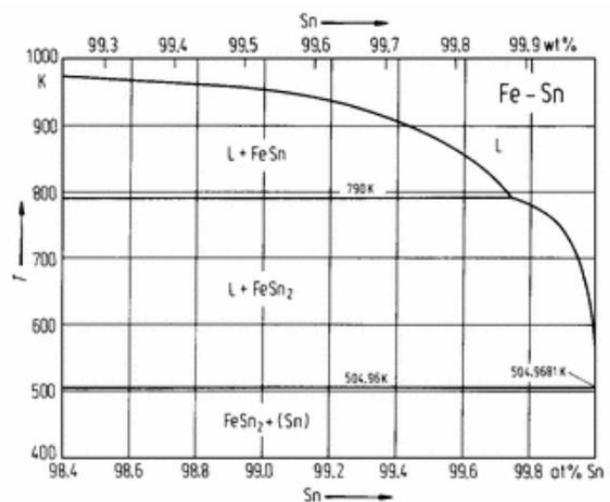


Figura 1.24. Diagrama de Fases del Sistema Fe-Sn [1993Oka(i)].

Las flechas de colores fueron incorporadas en este trabajo y hacen de etiquetas para facilitar la lectura de los gráficos.



(a)



(b)

Figura 1.25. Diagrama de Fases del sistema Fe-Sn [1993Oka(i)].

(a) Equilibrio de fases entre Fe(γ) y Fe(α). (b) Zona rica en Sn del diagrama Fe-Sn.

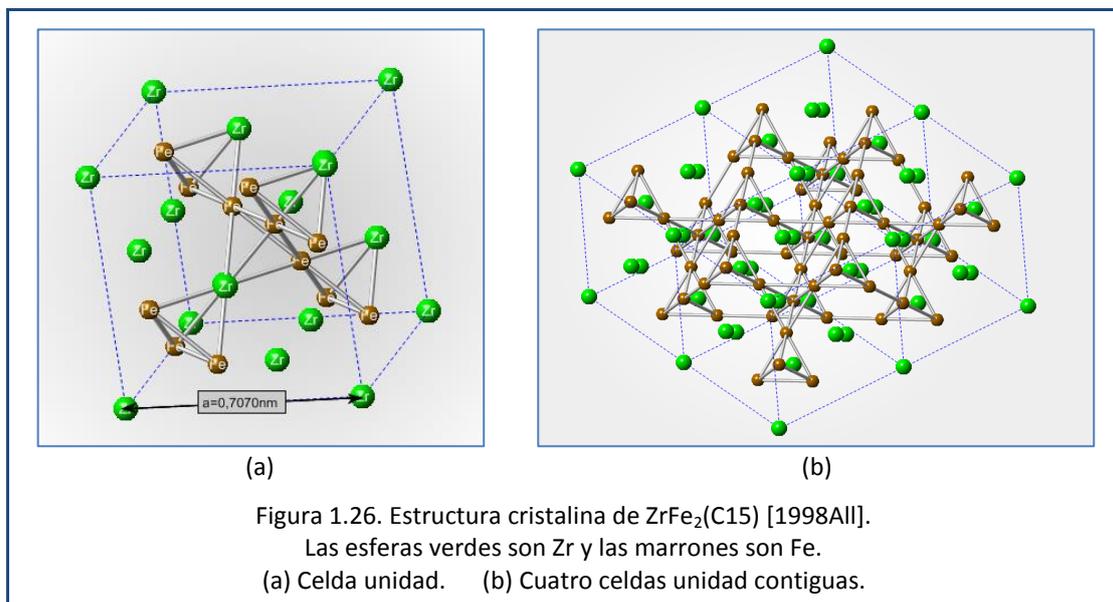
El Sn(β) presenta una solubilidad de Fe despreciable hasta los 232 °C, temperatura a la que ocurre una reacción eutéctica. En la Figura 1.24, flecha naranja.

Una de las características más llamativas de este sistema es el arco o *loop* que forma el Fe(γ) dentro del diagrama. En la Figura 1.25 se muestra en una escala ampliada el campo Fe(γ) y la zona del diagrama rica en Sn.

1.3. Estructuras cristalinas de los compuestos binarios de interés

En este apartado se describirán con cierto detalle algunas de las estructuras cristalinas de composición binaria que presentan las fases halladas en las muestras estudiadas en el presente trabajo. Las mismas serán discutidas en los Capítulos 3 y 4.

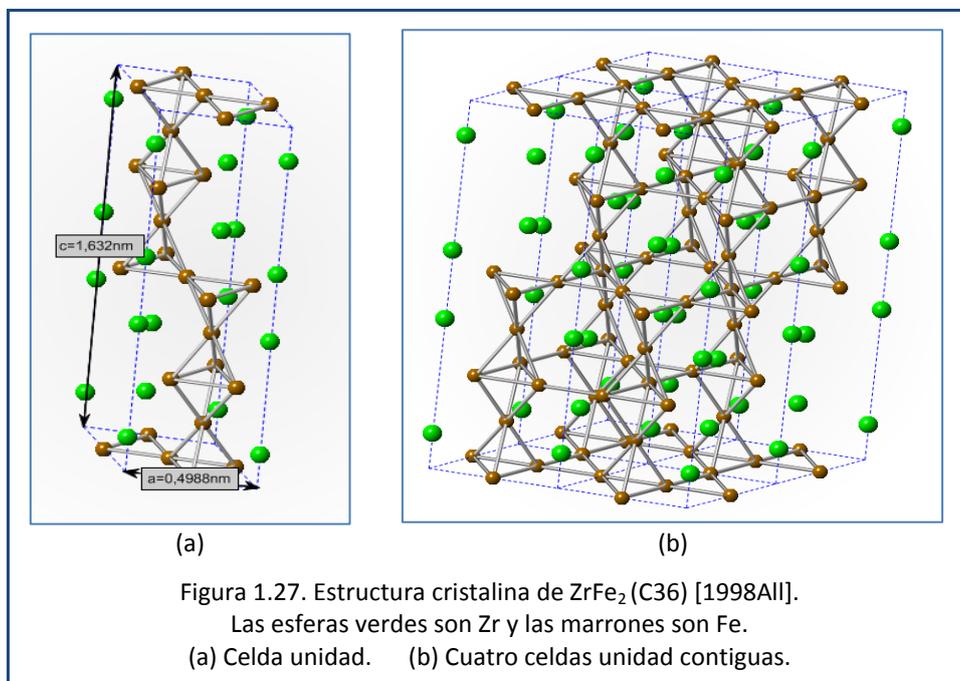
1.3.1. ZrFe₂ (C15)



Es una fase cúbica de Laves C15 tipo Cu_2Mg . Contiene 24 átomos en la celda y su parámetro de red es $a = 7,070 \text{ \AA}$ [2009Ted]. Funde a $1673 \text{ }^\circ\text{C}$ en la composición estequiométrica y es estable en un rango de composición entre 66,0 y 73,0 %_{at} Fe [2009Ted]. Las posiciones atómicas espaciales son para el Zr: $8a(0,0,0)^4$ y para el Fe: $16d\left(\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}\right)$. En la Figura 1.26 se presenta esquemáticamente este tipo de estructura.

1.3.2. ZrFe_2 (C36)

Es una fase hexagonal de Laves C36 de tipo MgNi_2 . Contiene 24 átomos en la celda y sus parámetros de red son $a = 4,988 \text{ \AA}$ y $c = 16,320 \text{ \AA}$ [2009Ted]. Es estable a altas temperaturas entre $1240 \text{ }^\circ\text{C}$ y $1345 \text{ }^\circ\text{C}$ [2010Nie] y presenta un rango de composición reducido de 26,5 a 27 %_{at} Zr [2002Ste].



4 Para ubicar los átomos en la celda unidad, se escribe primero la posición de Wyckoff, seguida de las posiciones atómicas en coordenadas fraccionarias respecto a las longitudes de los ejes de la celda.

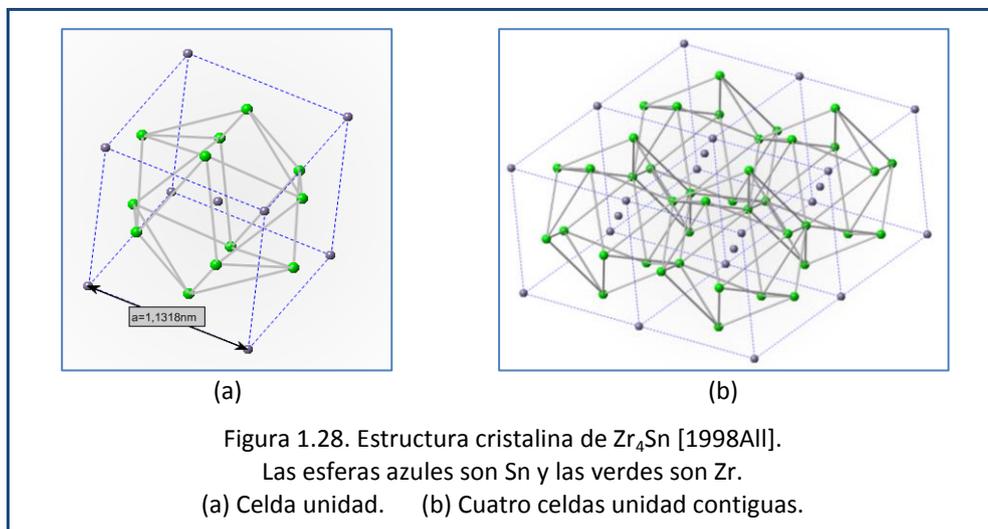
La fase C36 se forma a partir de la reacción peritética $ZrFe_2(C15) + L \leftrightarrow ZrFe_2(C36)$ [2002Ste]. Tanto en el presente trabajo, como en trabajos previos del autor, donde la misma región fue analizada a 1100 °C, la fase $ZrFe_2(C36)$ es estabilizada mediante la adición de Sn. Algo similar es observado en el sistema Fe-Sb-Zr donde la adición de Sb genera una fase hexagonal C36 a 800 °C (llamada por [1999Mel]: $Zr(Fe_{1-x}Sb_x)_{2-y}$).

Las posiciones atómicas espaciales son para el Zr: $4e(0,0,z)z = 0,094$ y $4f\left(\frac{1}{3},\frac{2}{3},z\right)z = 0,844$ y para el Fe: $4f\left(\frac{1}{3},\frac{2}{3},z\right)z = 0,125$; $6g\left(\frac{1}{2},0,0\right)$ y $6h\left(\frac{1}{6},\frac{1}{3},\frac{1}{4}\right)$. En la Figura 1.27 se presenta esquemáticamente este tipo de estructura. Se debe tener presente que para formar el hexágono hacen falta 6 celdas unidad compartiendo el mismo eje axial.

1.3.3. Zr_4Sn

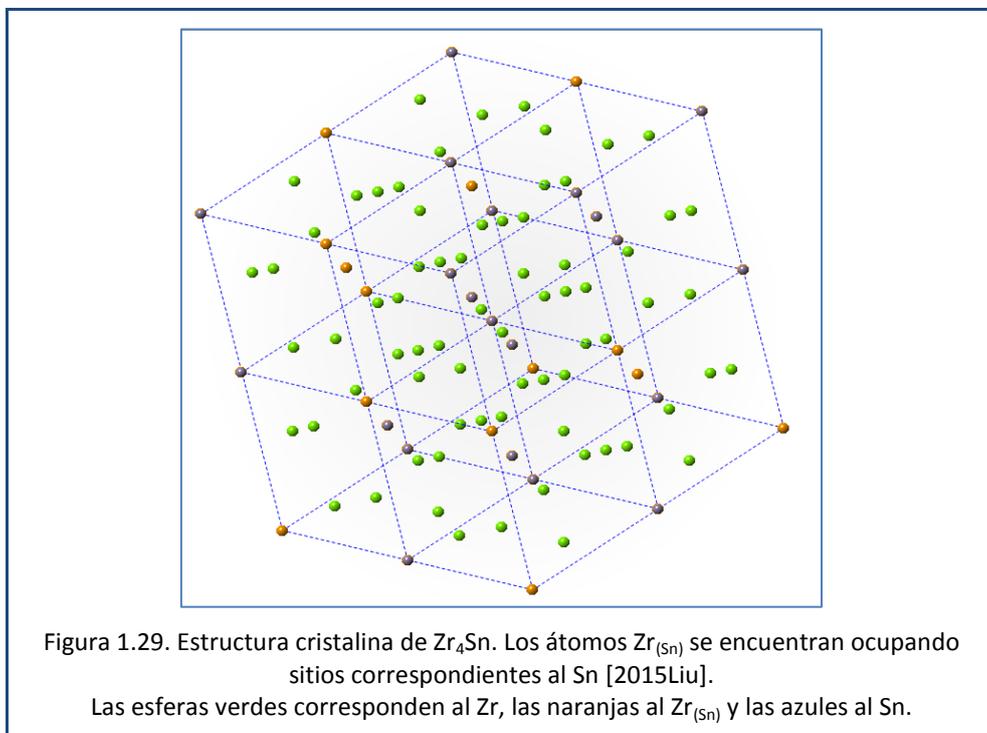
Es un compuesto con estructura cúbica tipo Cr_3Si (A15), con parámetro de red $a = 11,318 \text{ \AA}$ [2015Liu]. Se forma a los 1327 °C a través de la reacción peritectoide: $Zr(\beta) + Zr_5Sn_3 \leftrightarrow Zr_4Sn$ y presenta una composición alrededor de 20 %_{at} Sn [1983Abr].

La mayoría de las fases A15 se encuentran cerca de la estequiometría A_3B perfecta, pero Zr_4Sn es una excepción en este sentido [1983Abr].



En la Figura 1.28 se presenta esquemáticamente esta estructura. En este caso las posiciones espaciales son para el Sn: $2a(0,0,0)$ y para el Zr: $6c\left(\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{2}\right)$.

Utilizando una súpercelada $2 \times 2 \times 2$ con tres sustituciones de Zr en los sitios del Sn para crear el modelo de $Zr_{48}(Sn_{13}Zr_3)$, cuya estequiometría es muy cercana a la de Zr_4Sn , se obtiene la configuración más estable para este compuesto [2015Liu]. En la Figura 1.29 se representa en la estructura cristalina correspondiente la sustitución de algunos átomos de Sn por átomos de Zr.

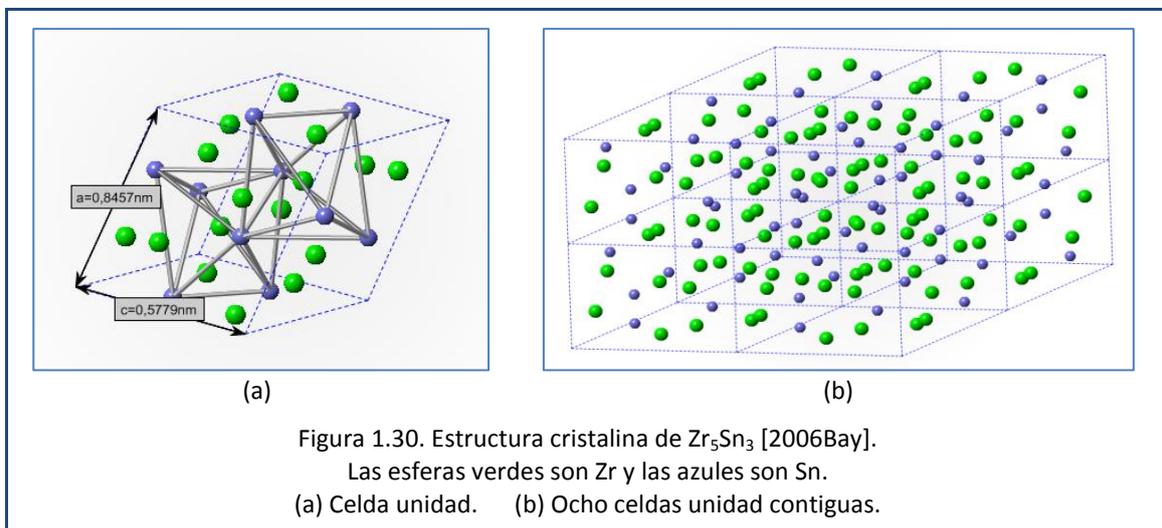


1.3.4. Zr_5Sn_3

Es un compuesto de estructura cristalina hexagonal tipo Mn_5Si_3 , con parámetros de red $a = 8,457 \text{ \AA}$ y $c = 5,779 \text{ \AA}$ [2015Bal]. Funde a los $1988 \text{ }^\circ\text{C}$ y está ubicado en 40 \%_{at} Sn [1983Abr].

El estudio de esta fase presenta dificultades experimentales inusuales debido a la alta afinidad por el oxígeno de las aleaciones de Sn-Zr en el rango de 35 a 60 %_{at} Sn [1983Abr]. Se trata de una fase de fusión congruente, que es muy común que quede retenida durante el tratamiento térmico, desde la fundición [2003Nie(i)].

Las posiciones atómicas espaciales son para el Sn: $6g \left(x, 0, \frac{1}{4} \right) x = 0,6087$ y para el Zr: $4d \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0 \right)$ y $6g \left(x, 0, \frac{1}{4} \right) x = 0,236$ [2006Bay]. En la Figura 1.30 se representa esquemáticamente este tipo de estructura.

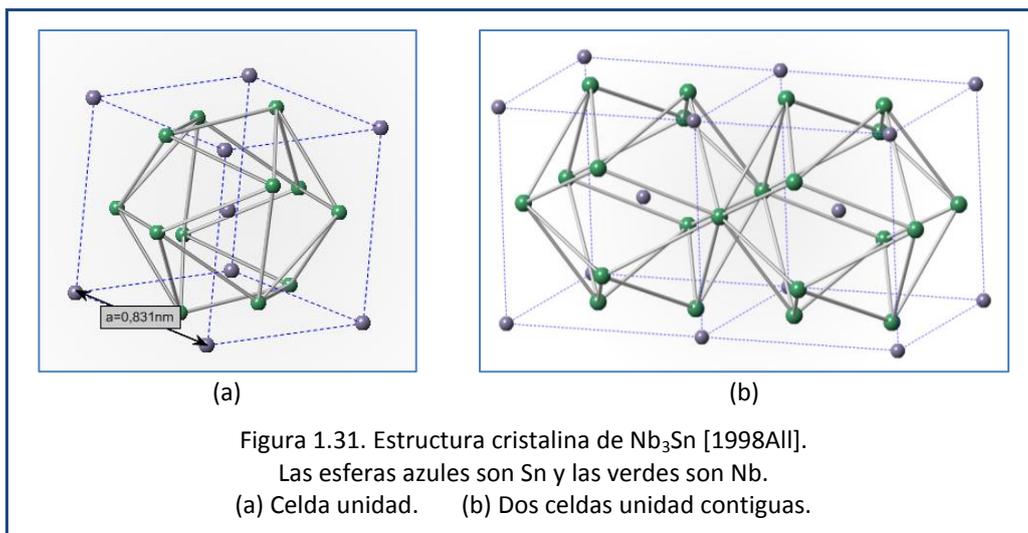


1.3.5. Nb_3Sn

Es un compuesto de estructura cristalina cúbica tipo Cr_3Si (A15), con parámetro de red $a = 8,310 \text{ \AA}$ y 8 átomos en la celda [2003Oka]. Está ubicado alrededor de 23 %_{at} Sn y es estable en un amplio rango de temperaturas que va de 20 °C hasta 2152 °C [2003Oka].

Las posiciones atómicas espaciales son para el Sn: $2a(0,0,0)$ y para el Nb: $6c \left(\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{2} \right)$.

El Sn ocupa los sitios bcc mientras que el Nb ocupa la mitad de los huecos tetraédricos. Puesto que hay seis huecos tetraédricos por átomo en una estructura bcc, este relleno produce la estequiometría correcta. [2007Mor]. En la Figura 1.31 se representa la estructura cristalina del compuesto Nb_3Sn .



1.4. Diagramas ternarios

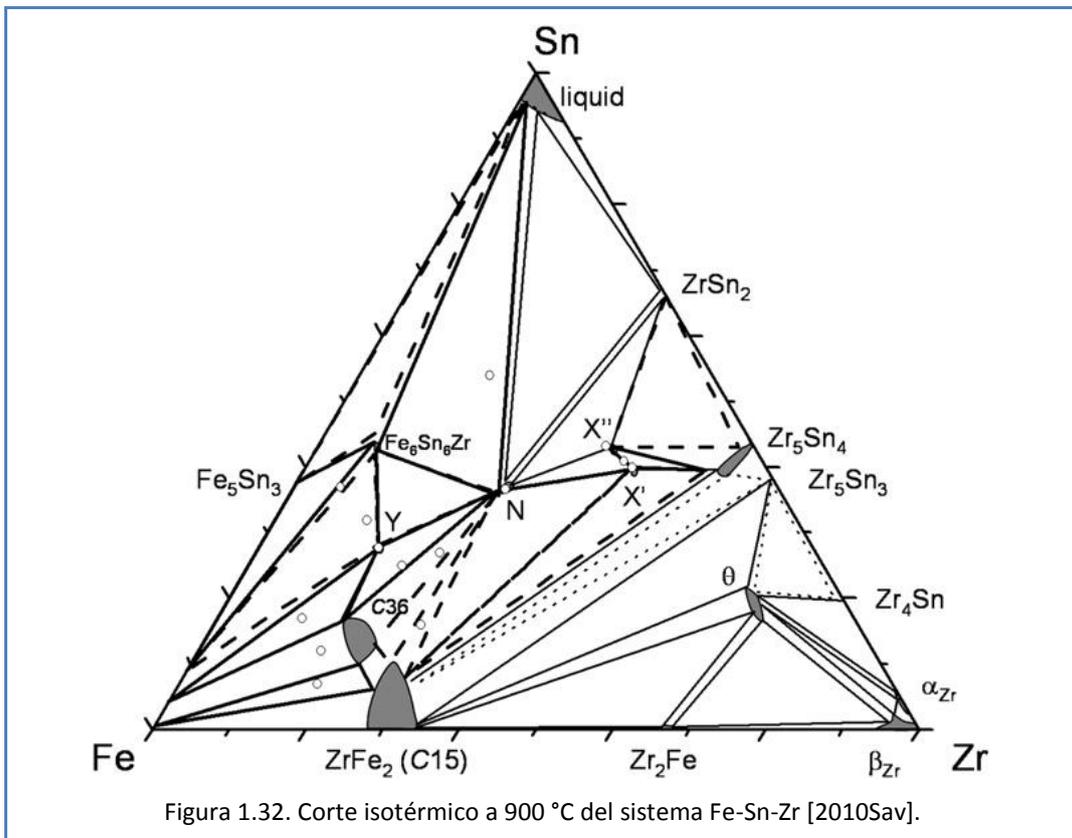
1.4.1. Sistema Fe-Sn-Zr

El diagrama de fases del sistema ternario Fe-Sn-Zr cuenta con escasos estudios experimentales. Entre los informes más actualizados puede ser mencionado el trabajo de Jean Savidan [2010Sav] quien completó el diagrama de fases de este sistema a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ (basado en el trabajo de Nicolás Nieva y Delia Arias [2006Nie]) y una revisión

hecha por Raghavan [2011Rag] basado en los trabajos de Nieva y Arias y el mencionado Savidan [2010Sav].

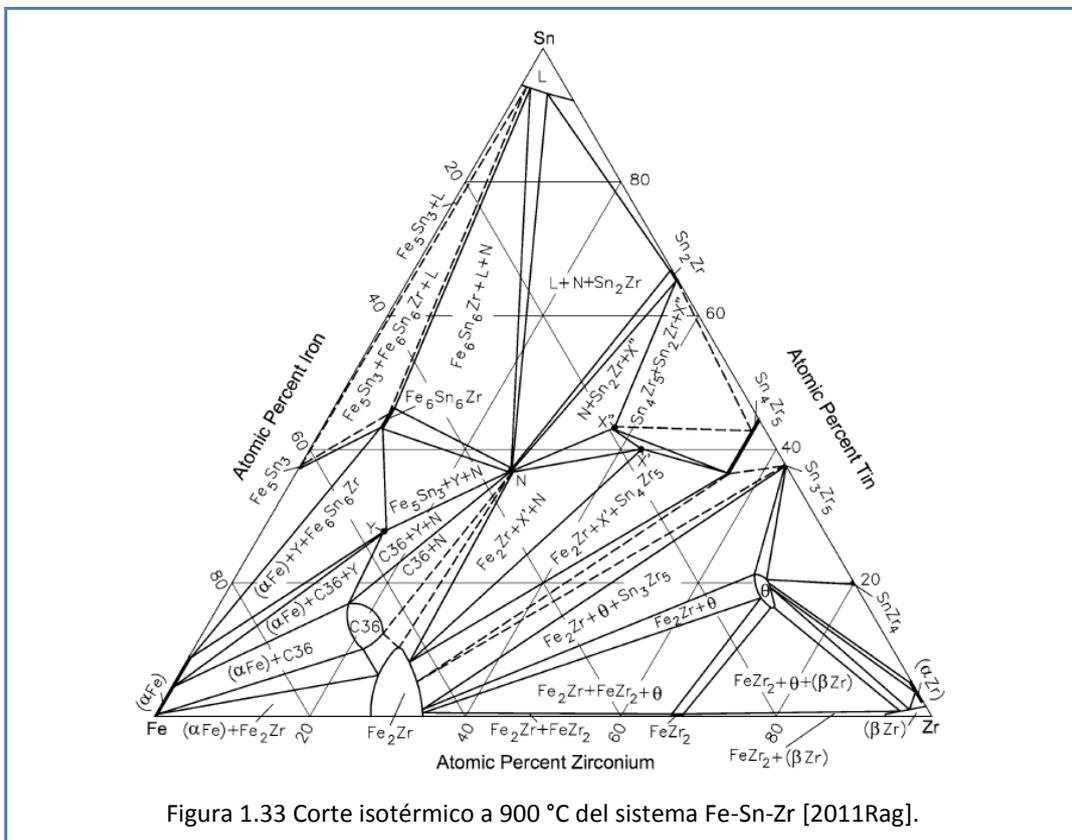
En el trabajo de la referencia [2006Nie] fueron presentados los resultados del estudio experimental del diagrama de fase del sistema Fe-Sn-Zr. Fueron analizadas las fases existentes y sus relaciones de equilibrio en un área extendida del triángulo de Gibbs a 800 °C y 900 °C. En dicho trabajo se profundizó el conocimiento de las fases ternarias y de la fase N. Estos compuestos habían sido previamente encontrados también por Nieva y Arias [2000Nie, 2003Nie(i)].

A 800 °C el compuesto Zr_5Sn_4 admite una importante cantidad de Fe (hasta casi 8 %_{at}) sin desestabilizarse. Por su parte también el compuesto $ZrFe_2$ acepta gran cantidad de Sn en su estructura (hasta casi un 12 %_{at}) sin desestabilizarse [2003Nie(i)].



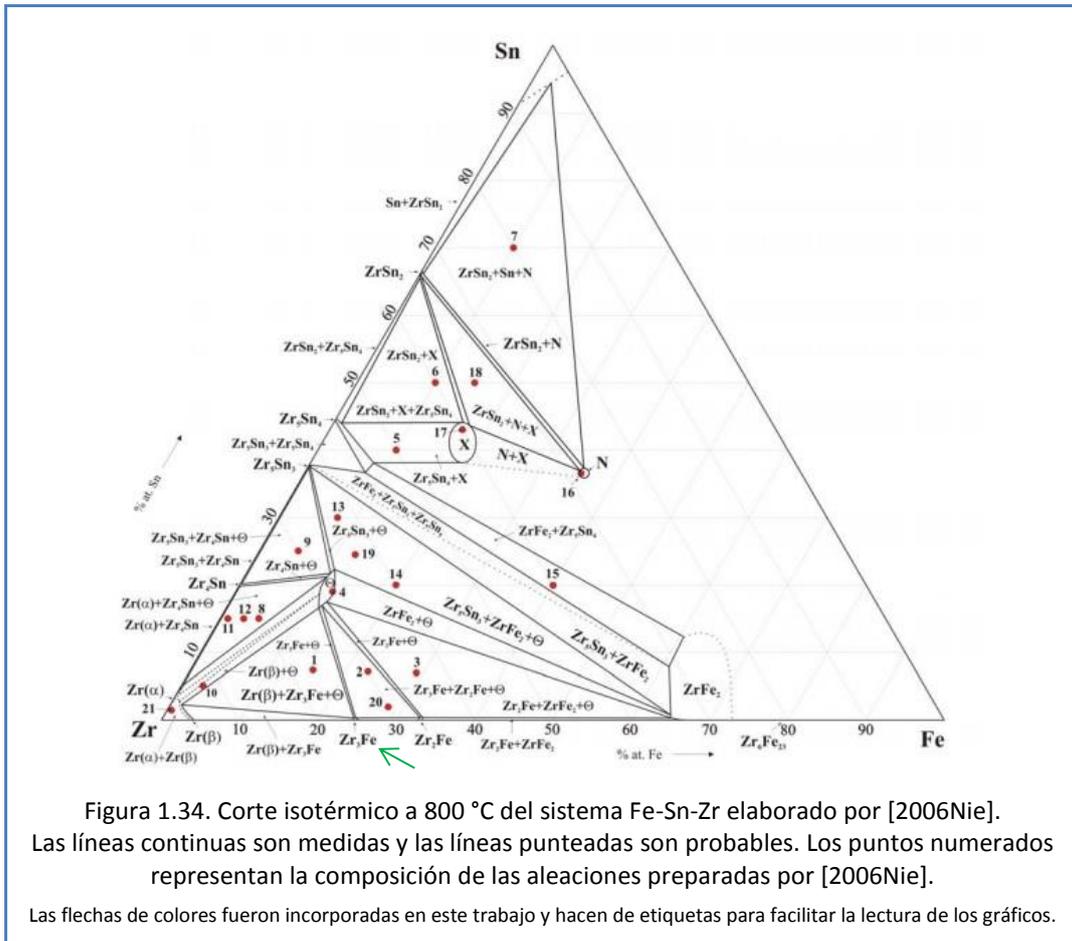
En la referencia [2006Nie] fue señalado que la fase θ presentaba una región notablemente amplia de una sola fase a 800 °C y a 900 °C y fue parcialmente caracterizada una nueva fase ternaria, la fase X, que no había sido reportada en publicaciones anteriores.

En las Figuras 1.32 y 1.33 se muestra el diagrama de fases correspondiente al corte isotérmico de 900 °C, graficado de acuerdo a las referencias [2010Sav, 2011Rag] arriba mencionadas.



En la Figura 1.34 se presenta el diagrama de fases correspondiente al corte isotérmico de 800 °C, graficado de acuerdo a la referencia [2006Nie] mencionada arriba.

Comparando los resultados de los diagramas correspondientes a cada temperatura no se notan grandes diferencias, excepto que al pasar de 800 °C a 900 °C se observa la desestabilización de la fase Zr_3Fe [2003Nie(i)]. En la Figura 1.34, flecha verde.

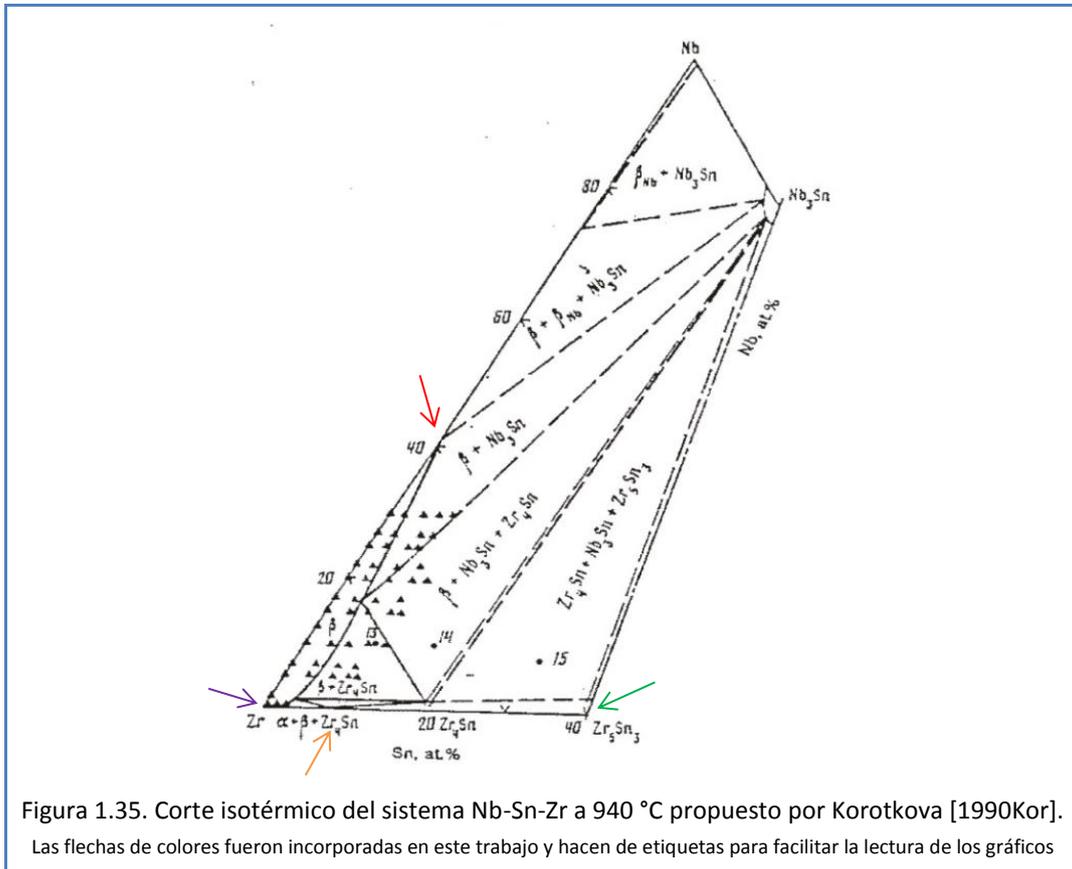


1.4.2. Sistema Nb-Sn-Zr

El sistema ternario Nb-Sn-Zr, que es la aleación base del ZIRLO ha sido muy poco estudiado. Puede mencionarse como antecedente el trabajo de O. Ivanov en 1958 [1958Iva], en el que fueron identificadas diferentes fases y reacciones en el sistema Nb-Sn-Zr y se propusieron algunos cortes isotérmicos.

Posteriormente N. V. Korotkova en 1990 [1990Kor] propuso una secuencia de reacciones y distintos cortes isotérmicos en este mismo sistema. En la Figura 1.35 se

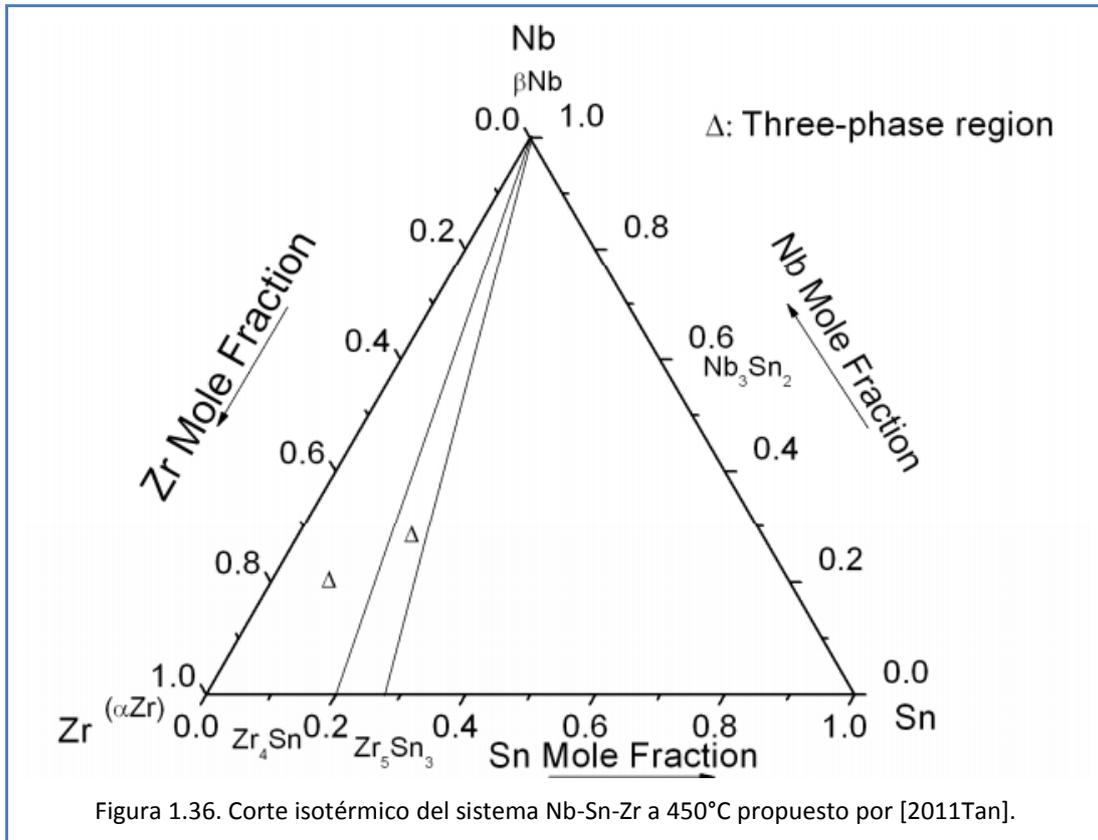
indica el diagrama de fases propuesto por la referencia [1990Kor] para el corte isotérmico de 940 °C.



Si bien Korotkova abarcó la región comprendida entre el Nb y Zr puros y los compuestos Nb₃Sn y Zr₅Sn₃, quedaron zonas sin resolver totalmente.

Se pueden destacar la región de fase Zr(β) con un alto contenido de Nb (40 %_{at}), la fase Zr₄Sn con hasta 7 %_{at} Nb, la fase Zr₅Sn₃ con una pequeña solubilidad de Nb y la fase Zr(α) donde el Nb es prácticamente insoluble. En la Figura 1.35, las flechas roja, naranja, verde y morada, respectivamente.

Más adelante Yiyuan Tang junto a su equipo [2011Tan] estudió el diagrama de fases del sistema Nb-Sn-Zr a 450 °C, en la zona rica en Zr utilizando aleaciones constituidas por 55%_{at} Zr o más. En la Figura 1.36 se muestra el diagrama de fases obtenido por [2011Tan].



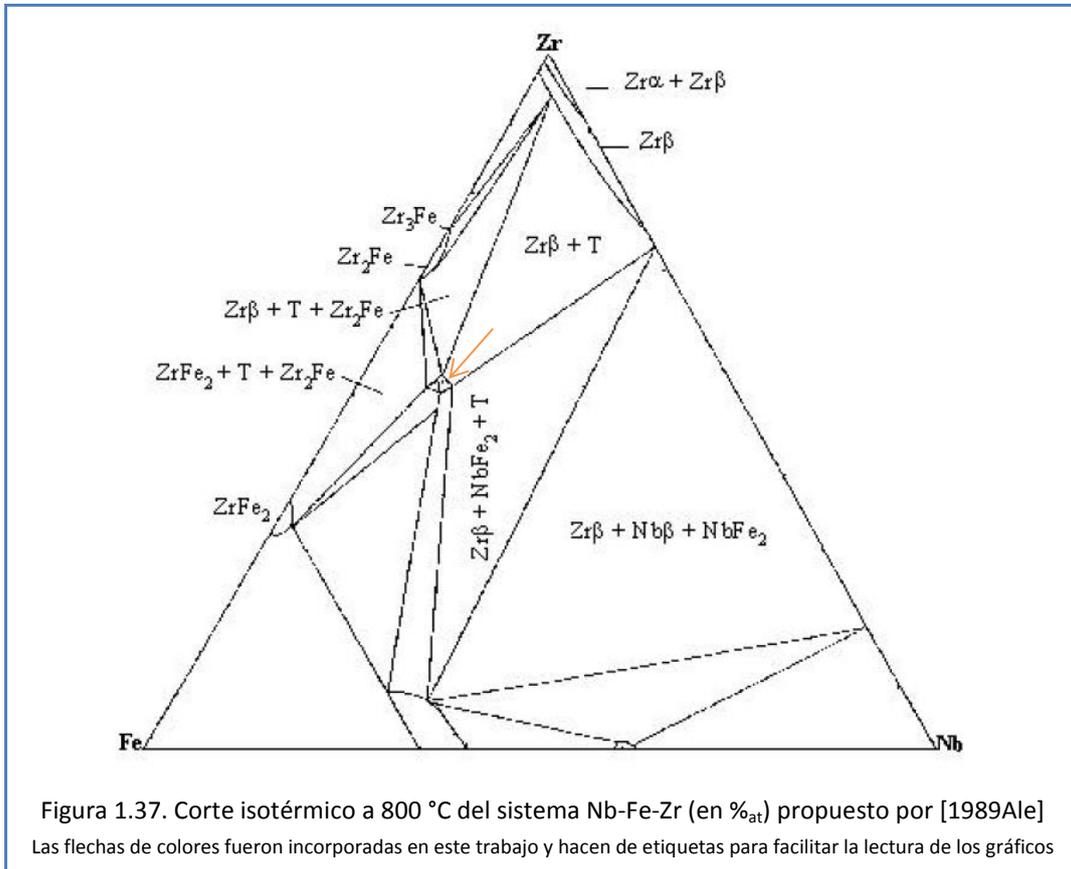
1.4.3. Sistema Fe-Nb-Zr

La primera propuesta para el diagrama de fases del sistema ternario Nb-Fe-Zr data de 1989. En el corte a 800 °C, que se muestra en la Figura 1.37, Korotkova [1989Kor] y Alekseeva [1989Ale] plantearon la existencia de una fase ternaria en la composición (52 %_{at} Zr, 38 %_{at} Fe, 10 %_{at} Nb) a la que denominaron fase T. En la Figura 1.37, flecha naranja.

En 1992 Raghavan realizó una revisión basada en esos resultados [1992Rag].

Otros trabajos posteriores [1999Ram, 2000Ram, 2002Gra, 2002Ram, 2003Ram], que abarcaron distintas zonas del diagrama, propusieron algunas modificaciones al mismo.

En ellos se encuentra en la composición (10 %_{at} Nb, 38 %_{at} Fe, 52 %_{at} Zr) un campo bifásico compuesto por dos fases ternarias: λ_1 y λ_2 .

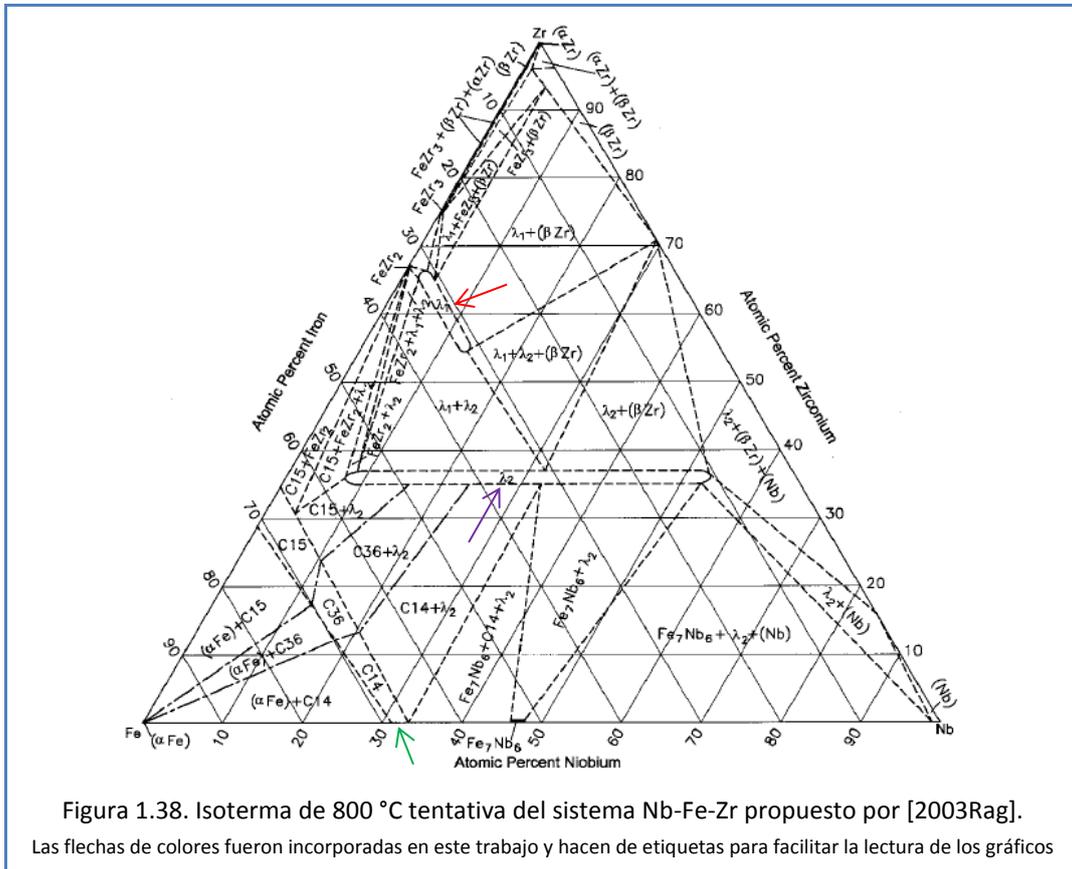


La fase λ_1 presenta estructura cúbica tipo Ti_2Ni , y se encuentra en el rango de composiciones (54-67 %_{at}) Zr, (31-33 %_{at}) Fe, (0,5-15 %_{at}) Nb. En la Figura 1.38, flecha roja.

Y la fase λ_2 presenta una estructura hexagonal de Laves tipo $MgZn_2$ (C14) y se encuentra en el rango de composiciones (24-62 %_{at}) Zr, (37-56 %_{at}) Fe, (0,5-20 %_{at}) Nb [2003Ram]. En la Figura 1.38, flecha morada.

En 2003 Raghavan [2003Rag] recopiló los resultados anteriormente enunciados en una nueva revisión de este sistema, que se representa en la Figura 1.38. Trabajos posteriores como el de Cinthia Ramos [2005Ram], estudiaron la zona central del

diagrama de este sistema informando los límites de existencia de las fases intermetálicas λ_1 y λ_2 a 900 °C.

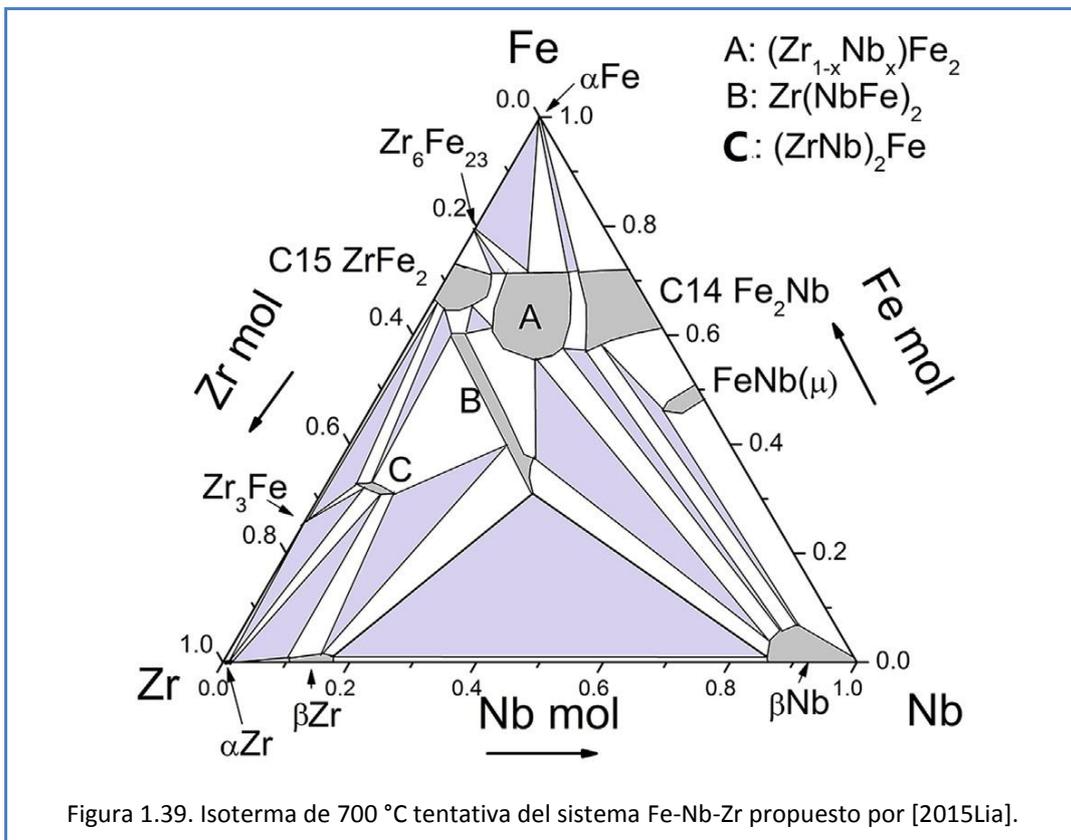


En este sistema la fase de Laves existe en sus tres estructuras polimórficas, C15, C14, y C36. La transformación de una estructura a otra a lo largo de la sección de unión $ZrFe_2-NbFe_2$, cuando el Nb sustituye al Zr es bastante común. Lo que es menos común, y más interesante, es la capacidad que tiene el Nb para sustituir también al Fe en $ZrFe_2$, dando lugar a un amplio campo $Zr(Fe_{1-x}Nb_x)_2$ (C14) que se extiende hacia un $ZrNb_2$ metaestable [2015Jou]. En la Figura 1.38, flecha verde.

Tedenac y Perrot [2009Ted] reunieron gran parte de los datos y resultados experimentales en una revisión que contiene trabajos desde 1968 hasta 2007 sobre el sistema Nb-Fe-Zr y los sistemas binarios asociados, junto a los diagramas de fases y datos cristalográficos y termodinámicos.

Este sistema también fue abordado por Yi-Yuan Tang [2013Tan] que estudió los equilibrios de fase a 1200 °C.

En un trabajo más reciente Jianlie Liang junto a su equipo de trabajo [2015Lia] trazó el diagrama de fases del sistema Fe-Nb-Zr a 700 °C. En la Figura 1.39 se muestra el diagrama de fases propuesto por [2015Lia].



1.5. Estructuras cristalinas de los compuestos ternarios de interés

En este apartado se describirán con cierto detalle algunas de las estructuras cristalinas de composición ternaria que presentan las fases halladas en las muestras estudiadas en el presente trabajo. Las mismas serán discutidas en los Capítulos 3 y 4.

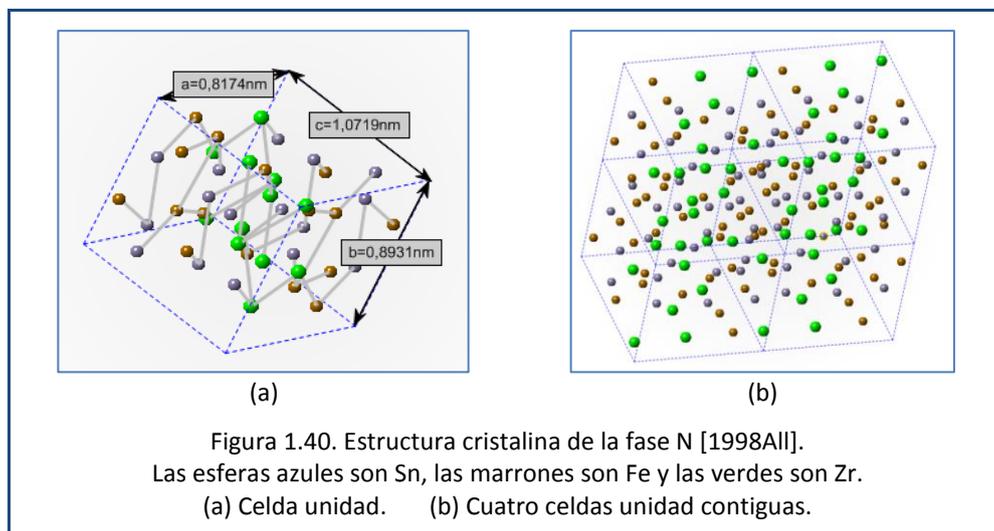
1.5.1. Fase N

La fase N es una fase ternaria del sistema Fe-Sn-Zr, y fue analizada por Jean Savidan en 2010 [2010Sav]. La celda unitaria contiene 11,5 átomos de Zr, 14,9 átomos de Sn y 15,2 átomos de Fe.

En 2003 Nicolás Nieva y Delia Arias [2003Nie(i)] estimaron el rango de composiciones de la fase N en: (37,2 - 38,8 %_{at}) Sn, (25,5 - 27,5 %_{at}) Zr, (35,0 - 36,4 %_{at}) Fe.

A partir de distintos análisis se concluyó que el grupo espacial más simétrico para esta estructura es Pnma y la composición estequiométrica está estimada en Fe₄Sn₄Zr₃ [2010Sav].

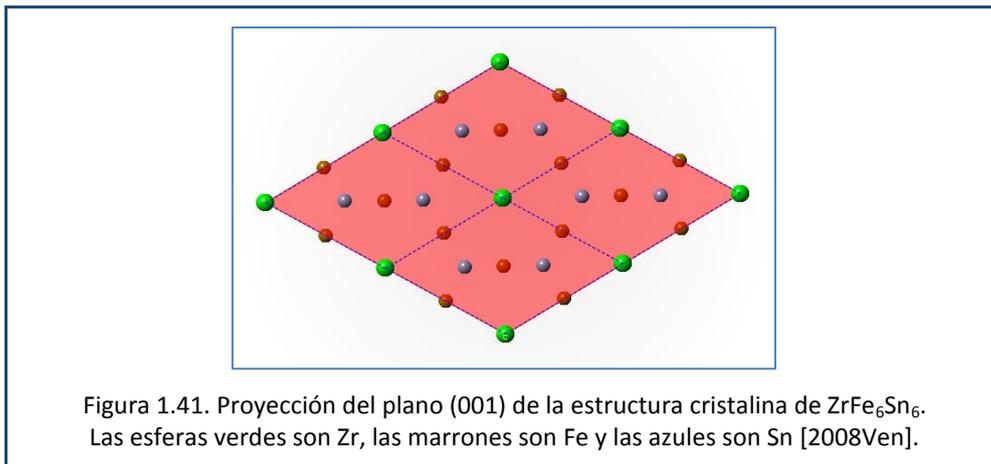
Se trata de un compuesto de estructura cristalina tipo Co₄Ga₄Zr₃. Esta estructura fue analizada por Nadezhda Belyavina en 1989 [1989Bel], encontrando una fuerte similitud con el compuesto ScCo_{1,2}Ga_{1,8}.



En el caso de la fase N, la celda unitaria contiene 4 unidades de fórmula. Sus parámetros de red son: $a = 8,1743 \text{ \AA}$, $b = 8,9317 \text{ \AA}$, $c = 10,7190 \text{ \AA}$ [2010Sav], y sus posiciones atómicas espaciales son para el Zr: $8d(x, y, z)x = 0,0519y =$

$0,5511z = 0,1357$; $4c\left(x, \frac{1}{4}, z\right)x = 0,0544z = 0,5569$; para el Sn: $8d(x, y, z)x = 0,3839y = 0,0693z = 0,1448$; $4c\left(x, \frac{1}{4}, z\right)x = 0,2400z = 0,7879$; $4c\left(x, \frac{1}{4}, z\right)x = 0,3828z = 0,4213$ y para el Fe: $8d(x, y, z)x = 0,2034y = 0,0078z = 0,4042$; $4c\left(x, \frac{1}{4}, z\right)x = 0,1286z = 0,2655$; $4c\left(x, \frac{1}{4}, z\right)x = 0,1896z = 0,0261$. En la Figura 1.40 se representa la estructura cristalina de este compuesto.

1.5.2. ZrFe_6Sn_6

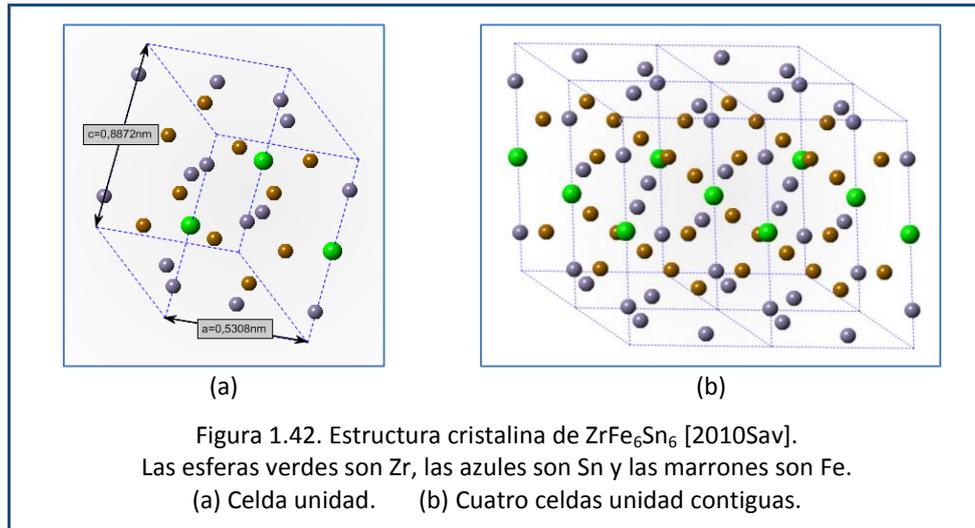


La fase ZrFe_6Sn_6 es una fase ternaria del sistema Fe-Sn-Zr, y también fue analizada por Jean Savidan en 2010 [2010Sav].

Este compuesto cristaliza en una estructura tipo MgFe_6Ge_6 (también llamada HfFe_6Ge_6). Esta estructura proviene de una estructura FeSn (tipo CoSn), que por ordenamiento de los átomos intersticiales de Zr en los sitios bipiramidales de Sn_8 , se produce una duplicación del parámetro c [2010Sav].

Los parámetros de red del ZrFe_6Sn_6 son: $a = 5,308 \text{ \AA}$ y $c = 8,872 \text{ \AA}$ [2010Sav]. Y sus posiciones atómicas espaciales son para el Zr: $1b\left(0,0, \frac{1}{2}\right)$; para el Fe: $6i\left(\frac{1}{2}, 0, z\right)z = 0,2529$; y para el Sn: $2e(0,0, z)z = 0,1683$; $2d\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}\right)$ y $2c\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0\right)$ [1991Cha].

En la Figura 1.41 se muestra la proyección del plano (001) de la estructura $ZrFe_6Sn_6$. Y en la Figura 1.42 se muestra la estructura cristalina del compuesto $ZrFe_6Sn_6$, indicando los parámetros de red



Capítulo 2: Materiales, métodos y técnicas experimentales

En este capítulo se exponen los procedimientos que se realizaron para el análisis de cada uno de los tres sistemas ternarios: Fe-Sn-Zr, Nb-Sn-Zr y Fe-Nb-Zr.

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

Las técnicas de caracterización empleadas fueron:

1. Análisis de la composición química de las muestras con microsonda electrónica.
2. Análisis cuali-cuantitativo de los compuestos químicos de las muestras con microscopio electrónico de barrido SEM por sus siglas en inglés (*Scanning Electron Microscope*), con espectrómetro de dispersión de rayos X ó EDS por sus siglas en inglés (*Energy Dispersive Spectrometer*).
3. Análisis de las estructuras cristalinas presentes con difracción de rayos X.
4. Análisis metalográfico de las muestras con microscopio óptico y microscopio electrónico de barrido SEM.

2.1. Diseño y fabricación de las aleaciones

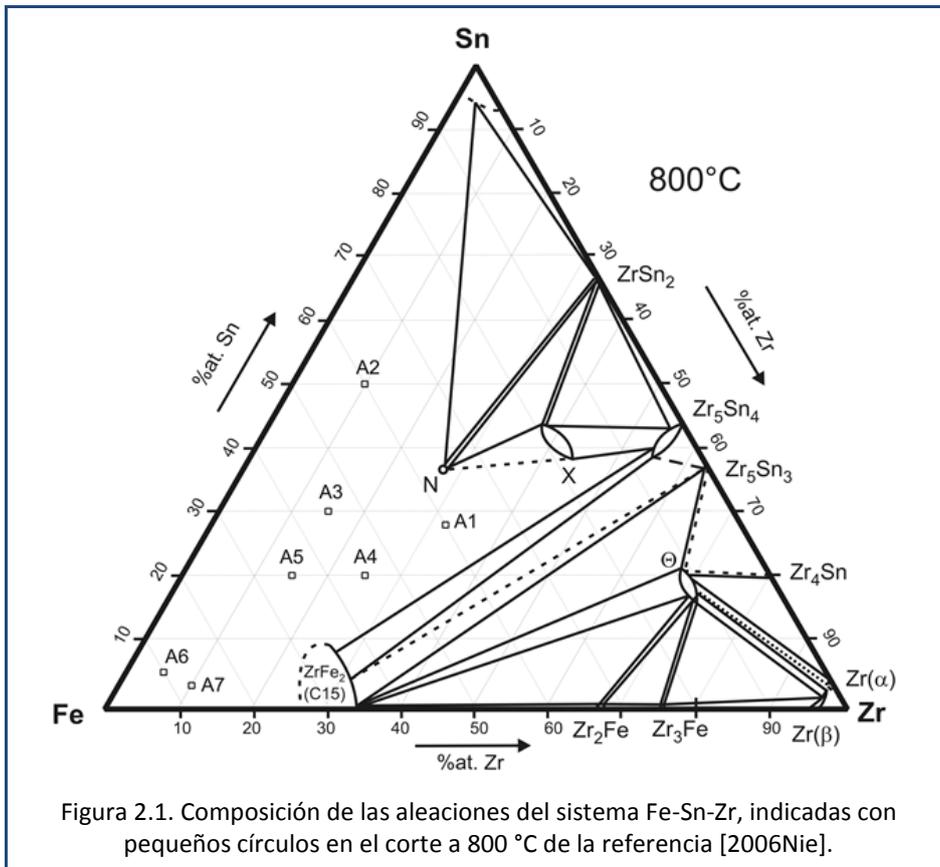
Para el análisis del sistema Fe-Sn-Zr se diseñaron y fabricaron siete aleaciones denominadas A1, A2,..., A7.

Los materiales de partida para la fabricación de estas aleaciones fueron Zr marca Walfront (99,9 %_{wt}), Sn marca ISE (99,999 %_{wt}) y Fe marca Goodfellow (99,95 %_{wt}).

En la Tabla 2.1 se describe la composición de las aleaciones Fe-Sn-Zr y en la Figura 2.1 se muestra esquemáticamente las composiciones, graficadas en el corte isotérmico propuesto por Nieva y Arias en 2006 [2006Nie].

Tabla 2.1. Composición de las aleaciones del sistema Fe-Sn-Zr.

Aleaciones	Fe [%at]	Sn [%at]	Zr [%at]
A1	40,0	28,0	32,0
A2	40,0	50,0	10,0
A3	55,0	30,0	15,0
A4	55,0	20,0	25,0
A5	65,0	20,0	15,0
A6	90,0	5,0	5,0
A7	87,0	3,0	10,0

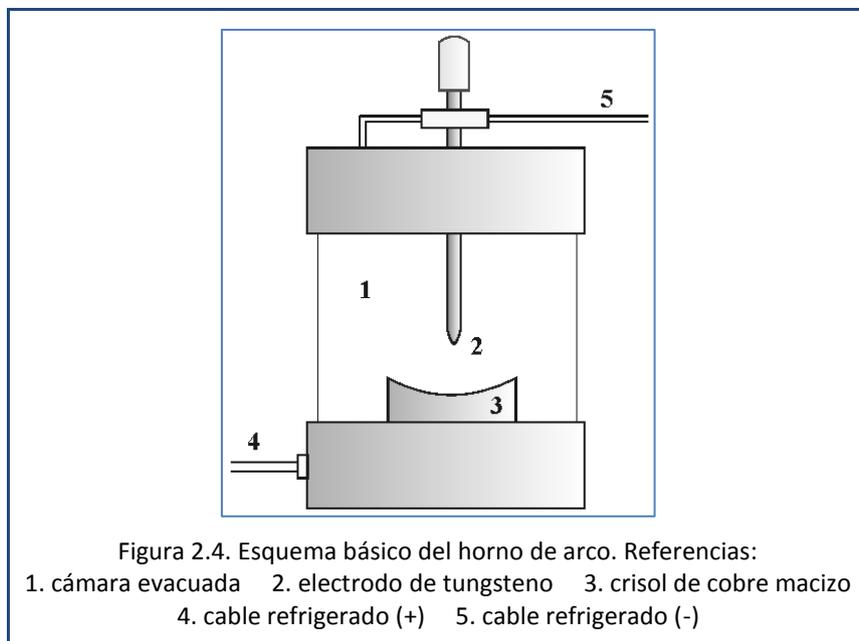


Para los tres sistemas ternarios se fabricaron botones de entre 8 y 10 g de masa, que fueron fundidos en un horno de arco.

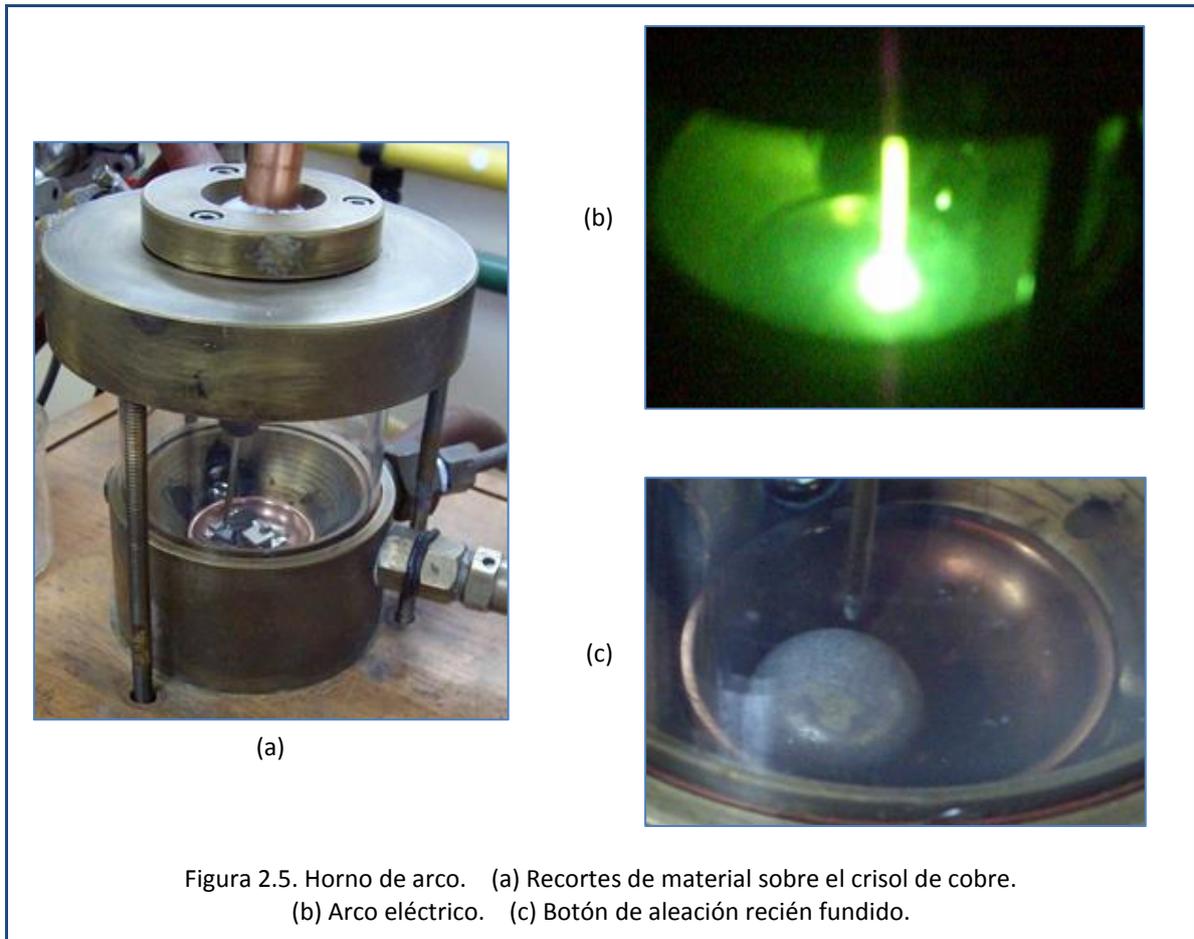
El horno de arco eléctrico es un dispositivo que consta de una cámara cilíndrica de vidrio *Pyrex*, que está sellada arriba y abajo por piezas de bronce. Los pequeños recortes de material a fundir se colocan sobre un crisol de cobre macizo, que permite una rápida evacuación de calor, ubicado en la base.

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

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



Un esquema básico del horno de arco utilizado se muestra en la Figura 2.4. Y en la Figura 2.5 se muestran fotografías del dispositivo que fue utilizado para la elaboración de este trabajo.



A temperaturas superiores a 600 °C el Zr absorbe oxígeno y nitrógeno del aire. Las temperaturas que se logran durante el proceso de fundición alcanzan los 3000 °C, por lo que para minimizar la contaminación con estos gases se trabaja, durante el proceso de fundición, bajo atmósfera de un gas inerte (argón de alta pureza).

Para el proceso de fundición la cámara de *Pyrex* se evacua de aire por medio de una bomba de vacío, hasta obtener una presión del orden de 1 Pa. Luego se inserta el gas inerte (argón) y se vuelve a evacuar con bomba de vacío. Se repite el proceso varias veces para purgar la cámara de trabajo. A continuación se introduce nuevamente argón hasta la presión de trabajo (1,4 atm). Como último paso antes de la fundición, se funde una pequeña cantidad de una aleación de Ti-Zr colocada, dentro de la cámara, en un sector aparte. Este procedimiento permite la absorción del oxígeno residual que

existiera en la cámara. De este modo se termina de descartar el oxígeno, y se asegura una fundición adecuada para los materiales de interés.

Sin cambiar las condiciones de la cámara, cada aleación se funde cuatro o cinco veces, y es rotada entre cada fusión, para lograr una mayor homogeneización.

2.2. Tratamientos térmicos

Para la realización de los tratamientos térmicos los botones fueron limpiados en un baño ultrasónico, usando éter a temperatura ambiente, durante un minuto cada uno y secándolos al aire libre.

Cada botón fue envuelto en láminas de tantalio (símbolo químico Ta), también pasadas por el baño ultrasónico durante un minuto y secadas al aire libre. Toda la manipulación del material limpio fue realizada con guantes de látex y pinzas limpias de acero inoxidable. Cada muestra fue pesada, fotografiada y dibujada en sus contornos, al igual que los pequeños paquetes que se armaron con las láminas de Ta.

Luego los paquetes fueron colocados en tubos de vidrio de sílice, también previamente limpiados y secados en mufla. Los tubos se purgaron con argón de alta pureza y se sellaron manteniendo presión interna de argón.

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

Para el análisis del sistema Fe-Sn-Zr las aleaciones A1, A4, A5, A6 y A7 fueron sometidas a un tratamiento térmico de 800 °C durante 2578 horas y las aleaciones A2

y A3 (con mayor contenido de Sn) fueron sometidas a 800 °C durante 3058 horas. Se eligieron estas duraciones de tratamientos térmicos, basadas en el trabajo experimental de [2006Nie].

Para el análisis del sistema Nb-Sn-Zr las aleaciones C1, C2,...,C6 fueron sometidas a un tratamiento térmico de 950 °C durante 2900 horas. Se eligió esta duración de tratamiento térmico, basada en el trabajo experimental de [2011Tan].

En la Figura 2.6 se muestra una fotografía de los paquetes dentro de un tubo de vidrio de sílice que contiene las aleaciones C1, C2,...,C6 del sistema Nb-Sn-Zr, una vez finalizado el tratamiento térmico.

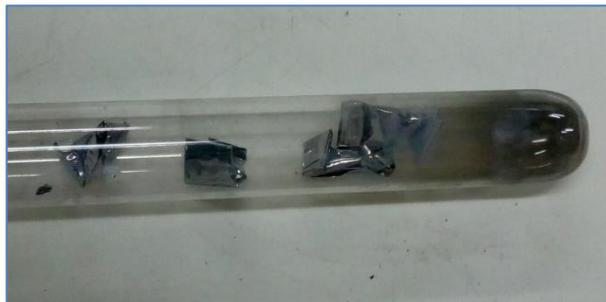
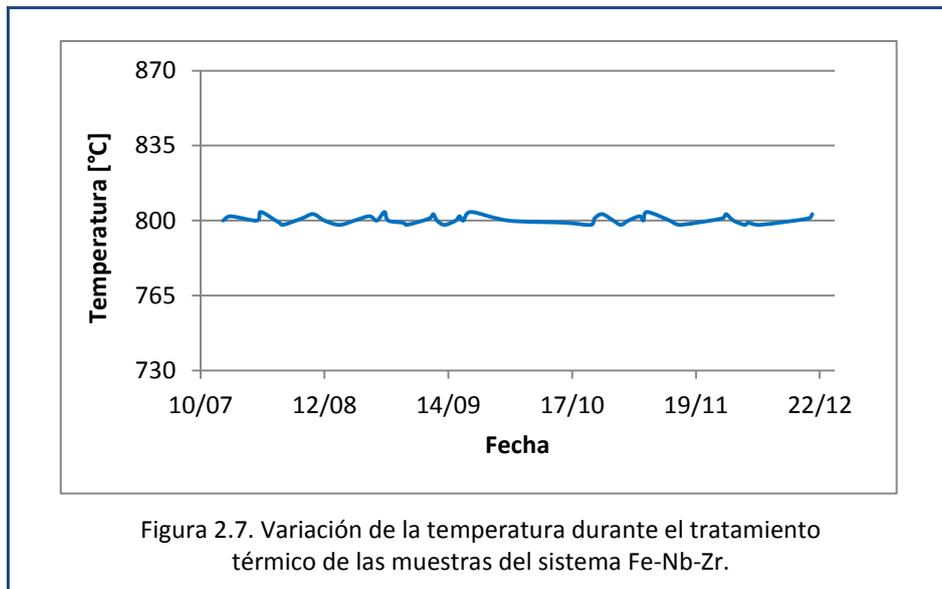


Figura 2.6. Fotografía de los paquetes que contienen las muestras C1, C2,...,C6 dentro de un tubo de vidrio de sílice.

Para el análisis del sistema Fe-Nb-Zr las aleaciones M1, M2, M3 y M4 fueron sometidas a un tratamiento térmico de 800 °C durante 3720 horas. Se eligió esta duración de tratamiento térmico, basada en el trabajo experimental de [2003Ram].

En la Figura 2.7 se muestra cómo fue variando la temperatura durante el proceso de este último tratamiento térmico, de acuerdo al registro que tomó el control digital de temperatura provisto de un termostato. A partir de las mediciones obtenidas se calculó una desviación estándar de 1,8 °C.



2.3. Preparación de las muestras para su análisis

Las aleaciones fueron debidamente preparadas para ser sometidas a las diferentes técnicas de análisis.

Para realizar los análisis de composición química con microanálisis cuantitativo las superficies de las muestras deben estar pulidas y sin ataque químico. Para desbastar y finalmente pulir se usó una pulidora automática, primero con papel de carburo de silicio, partiendo de una granulometría de 200 hasta una granulometría de 2000, y luego se pulió con un paño salpicado con pasta de diamante de hasta 0,25 μm .

Todos los análisis de composición química se realizaron en el Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX) de la Universidad Nacional de Córdoba. Para trasladar las muestras hasta allí, se prepararon recipientes individuales rotulados, forrados internamente con gomaespuma, para evitar golpes o daños en la superficie a analizar.

Para la inspección metalográfica con microscopio óptico o electrónico de barrido, las aleaciones además de ser pulidas (con la misma secuencia que la indicada para el microanálisis cuantitativo) deben ser atacadas químicamente para el revelado de la microestructura. Las aleaciones con mayor presencia de Zr (A1, A2, A3, A4, C1, C2, C3, C4, C5 y C6) fueron atacadas con una solución acuosa de ácido fluorhídrico. Aquellas aleaciones con mayor contenido de Fe (A5, A6, A7, M1, M2, M3 y M4) fueron atacadas con una solución acuosa de ácido nítrico.

Para realizar los análisis cuali-cuantitativos con microscopio electrónico de barrido con espectrómetro EDS, las superficies de las muestras también fueron atacadas químicamente luego del pulido mecánico.

Todos los análisis con EDS se realizaron en el Departamento de Materiales del Centro Atómico Ezeiza (CAE-CNEA). Para trasladar las muestras hasta allí, se prepararon recipientes individuales rotulados, forrados internamente con gomaespuma, para evitar golpes o daños en la superficie a analizar.

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

2.4. Análisis y caracterización de las muestras

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

- Para el análisis cuantitativo de composición química de las fases presentes se utilizó una microsonda electrónica marca JEOL, modelo JXA-8230.

- Para el análisis cuali-cuantitativo de los compuestos químicos presentes en las muestras se utilizó un microscopio electrónico de barrido con espectrómetro EDS, marca Inspect, modelo S50.
- Para la determinación de las estructuras cristalinas de los compuestos presentes se usó un difractómetro marca BRUKER, modelo AXS D8.
- Para el análisis metalográfico se utilizaron un microscopio óptico marca Olympus, modelo BX-60M y un microscopio electrónico de barrido marca Inspect, modelo S50. Los máximos aumentos fueron: 1000x con el microscopio óptico y 12500x con el microscopio electrónico de barrido.

La secuencia, para analizar las aleaciones, que se siguió en todos los casos fue:

1. Una vez terminado el tratamiento térmico se extrajo una porción de muestra para la difracción de rayos X.
2. Se realizó el pulido mecánico y el análisis con microsonda electrónica.
3. Se realizó el ataque químico, la observación metalográfica y las mediciones cuali-cuantitativas con microscopio electrónico de barrido y espectrómetro EDS.

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

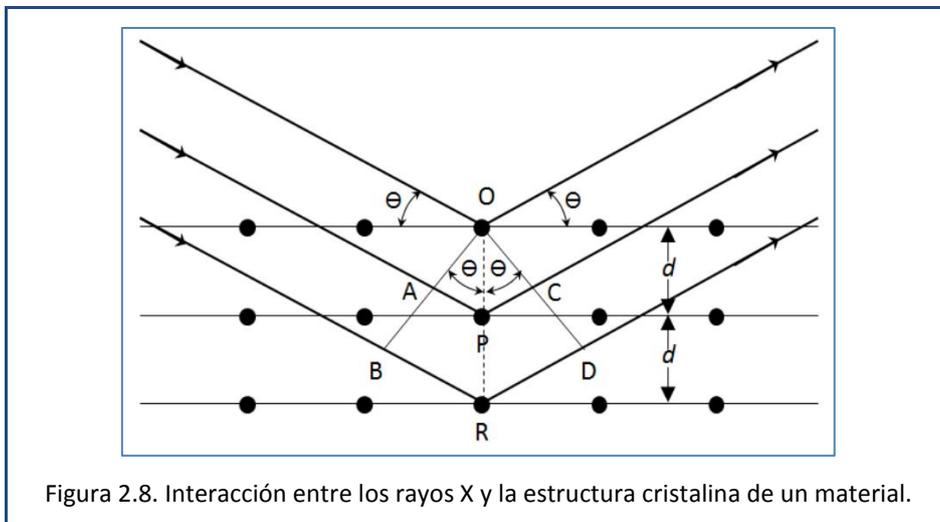
2.4.1. Difracción de rayos X

El método de difracción de rayos X sobre un polvo cristalino es el método analítico más usado para obtener información cualitativa y cuantitativa de los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único.

Así, pueden compararse un diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra patrón, y determinar su estructura cristalina y composición química. La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio.

La interacción entre la radiación X y los electrones de la materia que ésta atraviesa producen una difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse (según la ubicación de los átomos en el cristal) por medio de la ley de Bragg.

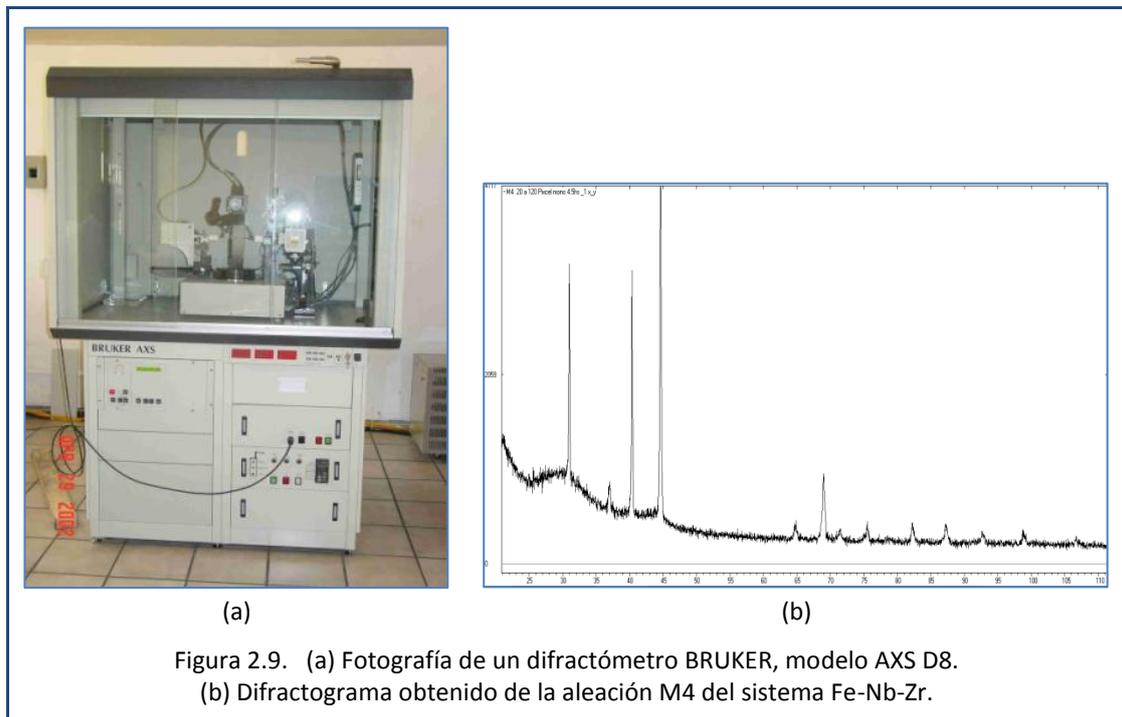
En 1912 William Lawrence Bragg formuló la difracción de rayos X por cristales, a partir de analizar un haz estrecho de radiación que choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ . Como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R (tal como se muestra en la Figura 2.8) se produce una dispersión.



Si el ángulo θ , que se forma entre el haz de rayos X y la superficie del cristal, satisface la condición: $\sin\theta = \frac{n\lambda}{2a}$ se produce una interferencia constructiva. Para todos los demás ángulos, las interferencias son destructivas.

Las muestras analizadas en este trabajo son policristales en forma de polvos, con un tamaño de partícula lo suficientemente pequeño como para que exista un gran

número de planos de difracción en el volumen irradiado. Y con el difractómetro se pudo barrer ángulos de 20° a 120° con paso de $0,2^\circ$. En la Figura 2.9 se muestra una fotografía del difractómetro BRUKER, modelo AXS D8 usado en este trabajo y, como ejemplo ilustrativo, un difractograma obtenido del procesamiento de la muestra M4 del sistema Fe-Nb-Zr.



Los policristales fueron obtenidos de cada aleación a partir de un limado muy fino con lima diamantada, y reducido en algunos casos con molienda en un mortero de ágata.

Cada polvo procesado fue depositado en finas capas sobre una cinta adhesiva doble faz y colocado en el portamuestra del difractómetro.

La identificación de las fases cristalinas se hizo por refinamiento, aplicando el método de Rietveld (que será desarrollado más abajo) utilizando el software libre *FullProf*, y por comparación de los diagramas de difracción generados experimentalmente con diagramas de difracción patrón generados por un programa específico: *PowderCell2.3*.

Este programa, a través de una planilla de ingreso, permite introducir una serie de parámetros cristalográficos de los compuestos conocidos del sistema metalúrgico.

En muy pocos casos se lograron diagramas de picos angostos y “limpios” de ruido de base, esto se debe principalmente a que la mayoría de las muestras presentan múltiples fases cristalográficas, de estructuras complejas muchas de ellas y con un alto grado de solapamiento de sus principales picos de difracción.

La mejor información de los distintos compuestos cristalográficos presentes se encuentra por lo general en el intervalo de $30^\circ < 2\theta < 60^\circ$, ya que a bajos ángulos la intensidad de los picos es mayor. Debido a ello, si bien se recorrieron ángulos de hasta 120° , se tomó la información provista por los picos de difracción de la primera mitad del rango para todas aquellas fases de interés.

2.4.2. Microsonda Electrónica

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).

Cuando un haz de electrones incide sobre la superficie de un sólido, dentro del volumen de interacción (Figura 2.10), se genera una serie de emisiones de distinto tipo. De todas estas señales, la microsonda electrónica utiliza esencialmente los rayos X. Estos se originan como consecuencia de la ionización que sufren los átomos al ser impactados por electrones con suficiente energía [2013lpo].

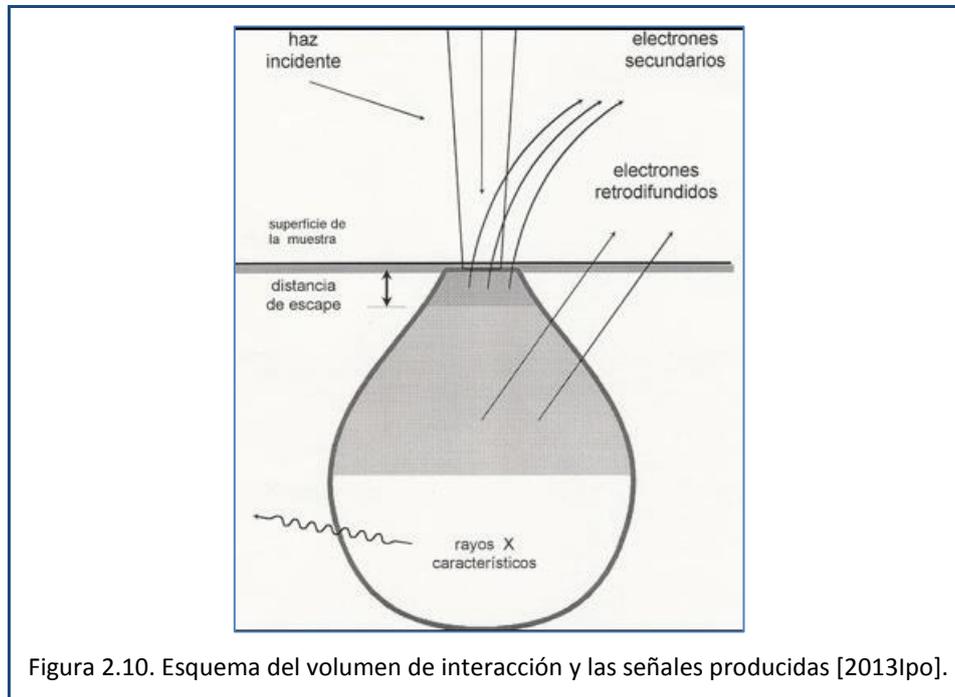


Figura 2.10. Esquema del volumen de interacción y las señales producidas [2013lpo].

En este estado un electrón de una capa más externa que la deficitaria puede saltar a ésta y rellenar el hueco dejado por el electrón expulsado. La pérdida de energía que implica este salto se traduce en la emisión de una radiación electromagnética (rayos X) cuya frecuencia está relacionada con la diferencia de energía del átomo antes y después de la transición.

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

La microsonda electrónica consiste básicamente de un cañón de electrones, un sistema de dispositivos de concentración y movimiento del haz, un portamuestras y un conjunto de detectores. Todo el sistema se encuentra en vacío. En la Figura 2.11 se muestra esquemáticamente el sistema óptico-electrónico de este instrumento y en la Figura 2.12 se muestra una fotografía de la microsonda JEOL, modelo JXA-8230, utilizada en este trabajo.

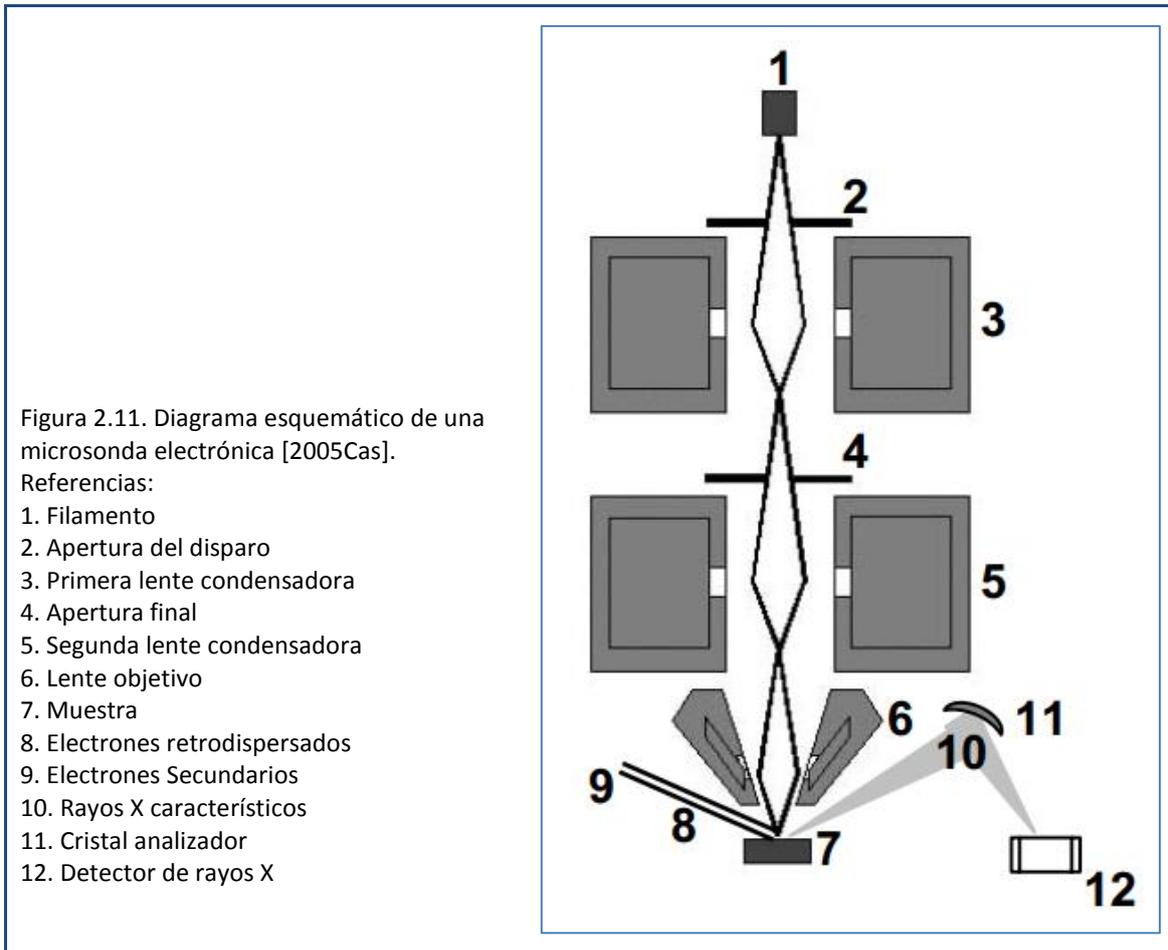
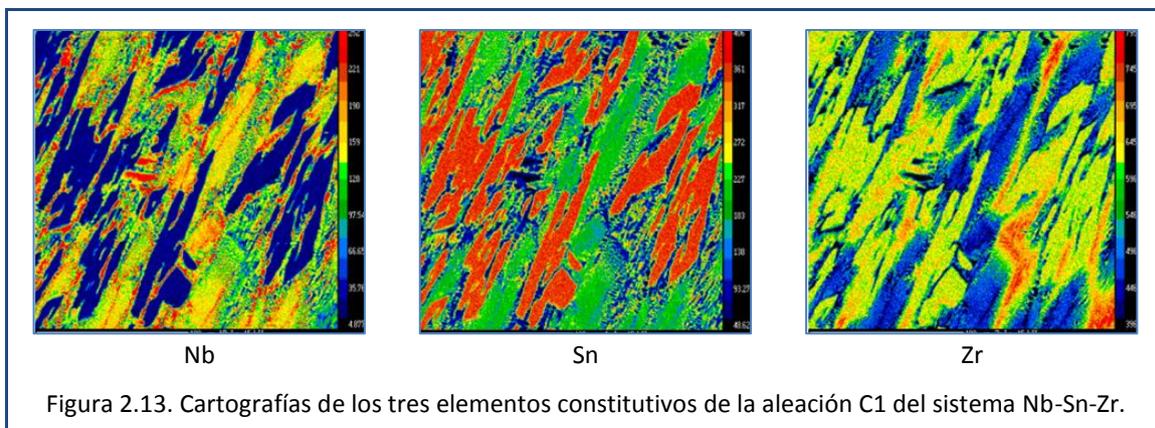


Figura 2.12. Fotografía de la microsonda JEOL, modelo JXA-8230, utilizada en este trabajo.
Ubicación: Lamarx, FaMAF, Universidad Nacional de Córdoba.

Para el análisis cuantitativo de las aleaciones de este trabajo se realizaron calibraciones previas del instrumento sobre patrones de alta pureza de los elementos químicos constitutivos.

Mediante el *software* del equipo, se puede obtener una imagen cartográfica de las concentraciones de cada uno de los elementos constitutivos de la muestra estudiada, lo que permite reconocer los diferentes compuestos presentes en la aleación. En la Figura 2.13, a modo de ejemplo ilustrativo, se muestran tres imágenes obtenidas de la aleación C1 del sistema Nb-Sn-Zr. La graduación de colores indica desde el rojo la mayor concentración, al azul la menor concentración. Se puede reconocer que se trata del mismo sitio de observación para los tres elementos. Y se hace evidente que en los sitios donde hay una alta concentración de Sn, hay bajas concentraciones de Nb y de Zr.



La corriente de emisión y el tiempo de conteo se eligen de acuerdo a la concentración de los elementos a analizar. Para las aleaciones estudiadas se trabajó con un voltaje de 20 kV y valores de corriente entre 10 a 30 nA durante 10 s aproximadamente, lo que permitió contar con una buena estadística en las intensidades medidas.

Los errores estándares en las mediciones estuvieron entre los siguientes valores para cada uno de los elementos:

1. Zr: 0,9 - 1,2 %_{at}
2. Sn: 0,2 - 1,3 %_{at}
3. Nb: 1,1 - 1,5 %_{at}
4. Fe: 0,8 - 1,2 %_{at}

2.4.3. Microscopio Óptico

El análisis con microscopio óptico permite observar la microestructura de las aleaciones. Se pueden determinar, entre otras cosas, la forma, el número y distribución de las fases y el tamaño de grano.

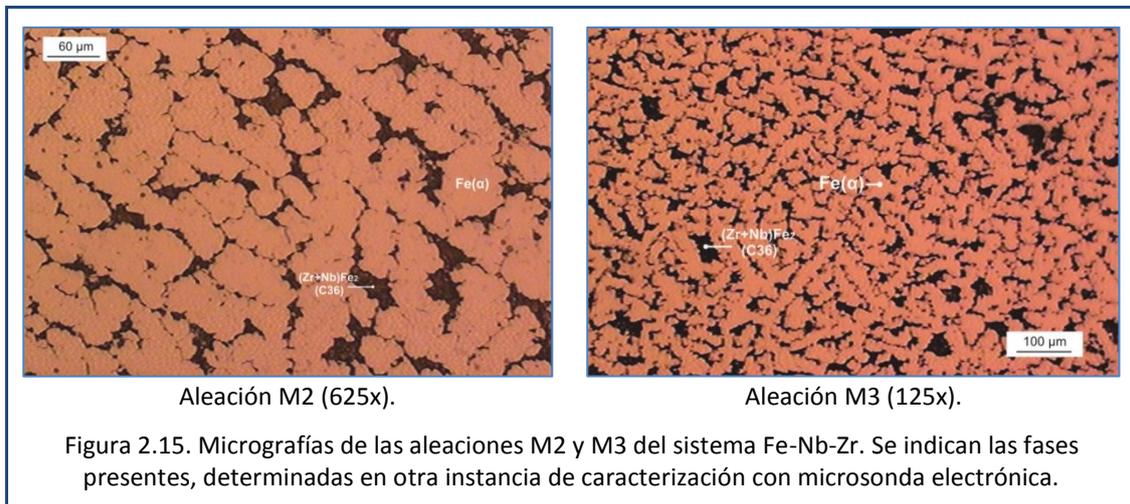
Para estos análisis se contó con un microscopio óptico OLYMPUS, modelo BX-60M, con distintos accesorios: campo oscuro, polarización y regulación de la profundidad de foco. En la Figura 2.14 se muestra una fotografía del microscopio óptico utilizado en este trabajo, que se encuentra en el Laboratorio de Física del Sólido de la UNT.



Figura 2.14. Fotografía del microscopio óptico OLYMPUS, modelo BX-60M, utilizado en este trabajo. Ubicación: Laboratorio de Física del Sólido, FaCEyT, Universidad Nacional de Tucumán.

Se tomaron imágenes digitales a través de un sistema de video SONY y una tarjeta de adquisición de imágenes digitales marca CORECO. Se obtuvieron imágenes de los sectores más representativos de la microestructura para las distintas aleaciones. En la

Figura 2.15 se muestran, a modo de ejemplo ilustrativo, las micrografías obtenidas para las aleaciones M2 y M3 del sistema Fe-Nb-Zr, tratadas térmicamente.



2.4.4. Microscopio Electrónico de Barrido

El microscopio electrónico de barrido 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).

La principal 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.

Para este trabajo se utilizaron un microscopio electrónico de barrido Inspect, modelo S50 ubicado en el Departamento de Materiales del Centro Atómico Ezeiza (CAE-CNEA)

(Figura 2.16) y el módulo MEB de la microsonda JEOL, modelo JXA-8230 perteneciente al Lamarx de la Universidad Nacional de Córdoba.



Figura 2.16. Fotografía del microscopio electrónico de barrido Inspect, utilizado en este trabajo. Ubicación: Departamento de Materiales del Centro Atómico Ezeiza (CAE-CNEA).

Los microscopios electrónicos de barrido normalmente están equipados con distintos detectores: 1. detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (*Secondary Electron Image*); 2. detector de electrones retrodifundidos que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (*Backscattered Electron Image*); y 3. detector dispersivo de energía EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*) que permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en la superficie.

Los electrones secundarios y electrones retrodifundidos se utilizan comúnmente para imágenes. Los electrones secundarios son adecuados para mostrar la morfología y la topografía de las muestras y los electrones retrodifundidos son más convenientes para

ilustrar contrastes en la composición en muestras de múltiples fases, es decir, para una rápida discriminación de fases.

En el caso del EDS, los rayos X emitidos por la muestra, 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 asociada cada pulso.

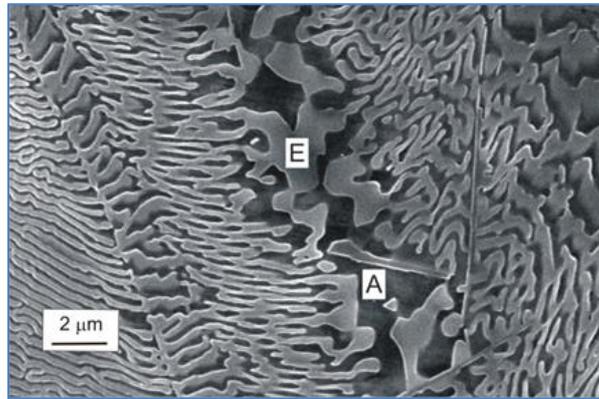


Figura 2.17. Micrografía de la aleación A7 (sistema Fe-Sn-Zr) obtenida con electrones secundarios. Fases identificadas: A: $ZrFe_2$ (C15) y E: $Fe(\alpha)$.

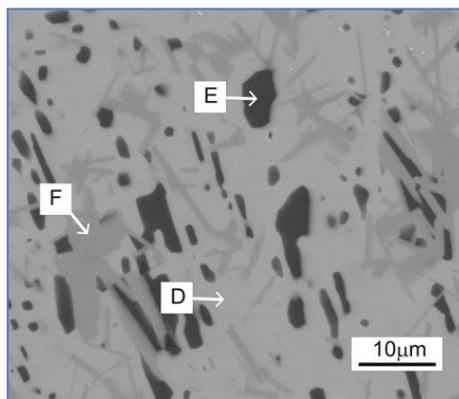


Figura 2.18. Micrografía de la aleación A5 (sistema Fe-Sn-Zr) obtenida con electrones retrodifundidos. Fases identificadas: D: fase Y; E: $Fe(\alpha)$ y F: $ZrFe_2$ (C36)

En la Figura 2.17 se muestra una imagen, a modo de ejemplo ilustrativo, obtenida a través del detector de electrones secundarios. Y en la Figura 2.18, también a modo de

ejemplo ilustrativo, se muestra una imagen obtenida a través de electrones retrodifundidos. Se puede observar que estas dos técnicas proveen información complementaria para el análisis de las fases presentes.

2.4.5. Método de Rietveld

El método de Rietveld es una técnica que proporciona información cuantitativa y cualitativa detallada de la estructura cristalina de un material. Permite determinar la concentración en una mezcla de fases, el tamaño promedio del cristal y las microdeformaciones en cada fase. Esta información es básica para interpretar las propiedades del material.

Una vez obtenidos los difractogramas de cada muestra e identificadas las fases presentes, el método de Rietveld permite recabar la información cristalográfica de cada fase (tales como parámetros de red, coordenadas atómicas ó grupo espacial), a la vez que compara el patrón de difracción teórico con el experimental.

Se emplea la técnica de los mínimos cuadrados, con el cual se modifican los parámetros involucrados en el modelo hasta que la diferencia entre el patrón de difracción teórico y el experimental es mínima.

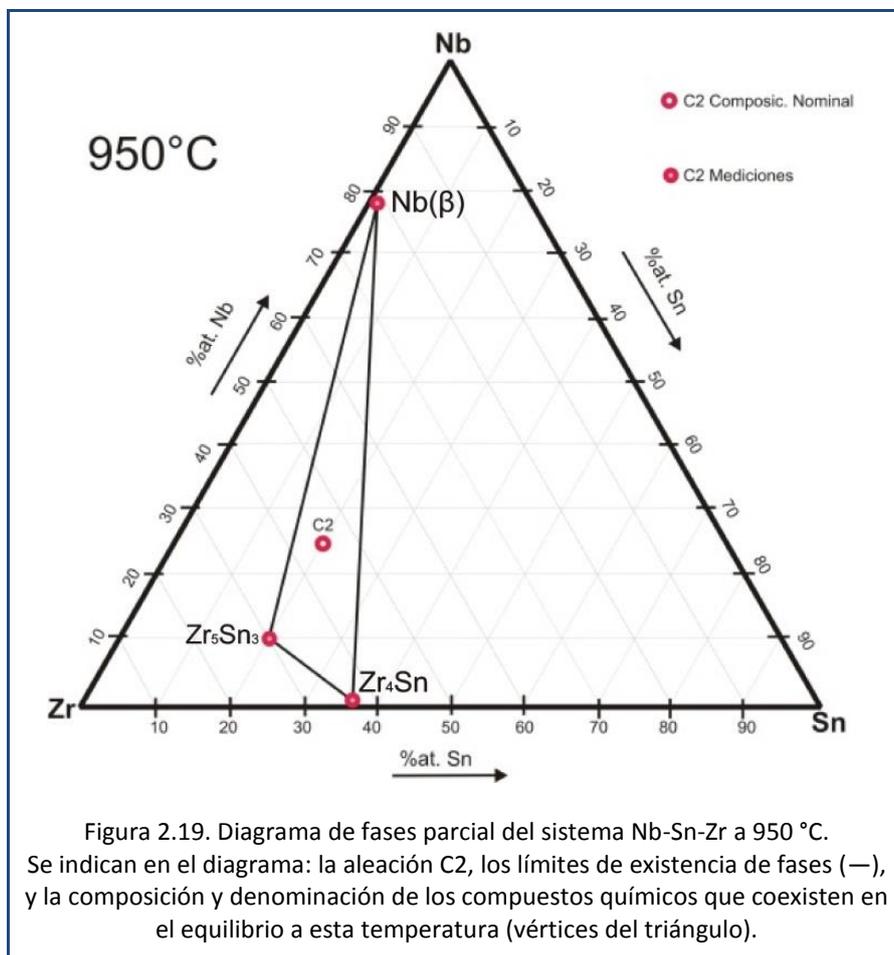
El método de Rietveld se encuentra desarrollado en el Anexo B de este trabajo.

2.5. Trazado del diagrama de fases

Con los datos cuantitativos obtenidos con la microsonda electrónica, más toda la información experimental complementaria obtenida con las otras técnicas, es posible

trasladar e indicar en forma casi directa sobre un diagrama de fases ternario, la composición química de las fases identificadas en cada muestra y trazar los límites de existencia de los campos de una, dos y tres fases.

Los diagramas ternarios se presentan en porcentajes atómicos (%at) y en el formato que se indica en la Figura 2.19. Allí se presenta un diagrama parcial correspondiente al análisis de la aleación C2 del sistema Nb-Sn-Zr.



Se puede observar que la aleación C2 a 950 °C está inscripta en un campo de tres fases: la fase Nb(β), la fase Zr₄Sn y la fase Zr₅Sn₃.

En el Anexo A se puede consultar y profundizar conceptos y definiciones referidos a los diagramas de fases.

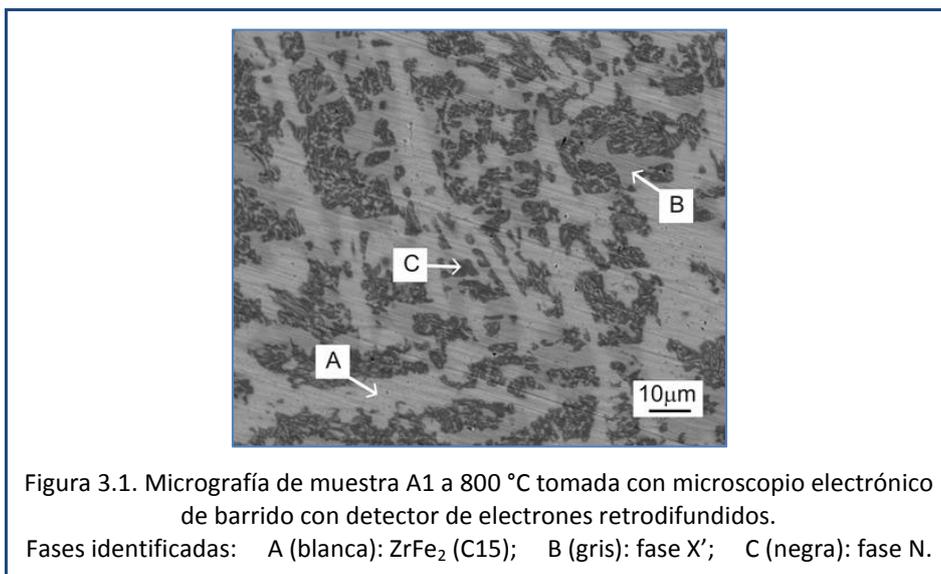
Capítulo 3: Resultados y Discusión

3.1. Sistema Ternario Fe-Sn-Zr a 800 °C

A continuación se indicarán para las muestras analizadas del sistema Fe-Sn-Zr (A1, A2,..., A7) la identificación y caracterización de fases intermetálicas y sus respectivos campos asociados.

La baja cantidad de fase presente en las muestras, las superposiciones de los picos principales de difracción de las diferentes fases cristalinas y la no determinación de alguna estructura cristalina, hicieron que el patrón de difracción se refine con particulares dificultades y que no se pudieran obtener algunos parámetros reticulares.

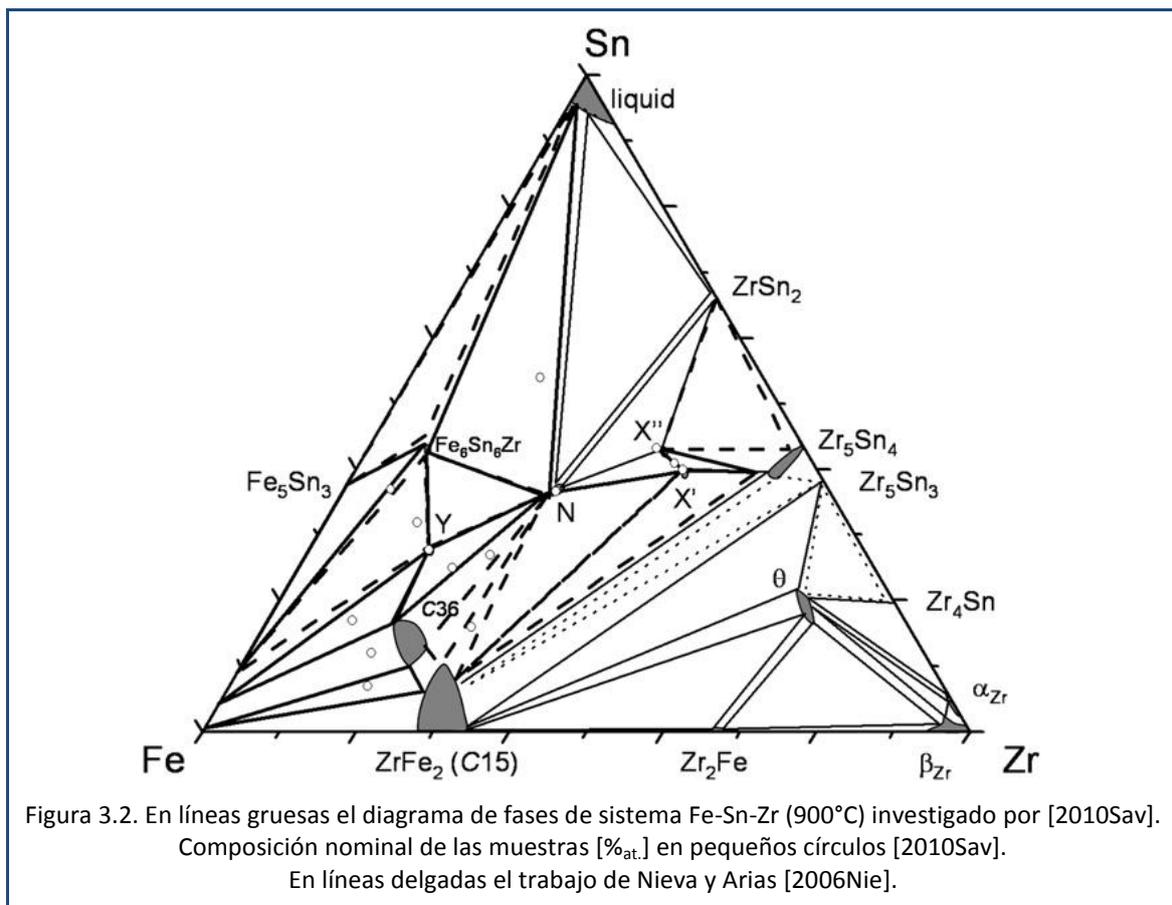
3.1.1. Aleación A1



En el área central del diagrama donde se encuentra la aleación A1, a 800 °C fueron observadas tres fases: dos fases ternarias, la fase N y la fase X' y una fase binaria, la fase $ZrFe_2$ (C15). Ver Figura 3.1.

La fase N fue primero observada por Nieva y Arias en este sistema a 800 °C y a 900 °C [2000Nie] y su estructura cristalina fue determinada por Savidan [2010Sav]. Presenta una estructura ortorrómbica de tipo $Sc_3Mn_2Ga_6$ y los parámetros de red determinados en este trabajo fueron $a = 8,175 \text{ \AA}$, $b = 8,930 \text{ \AA}$ y $c = 10,720 \text{ \AA}$.

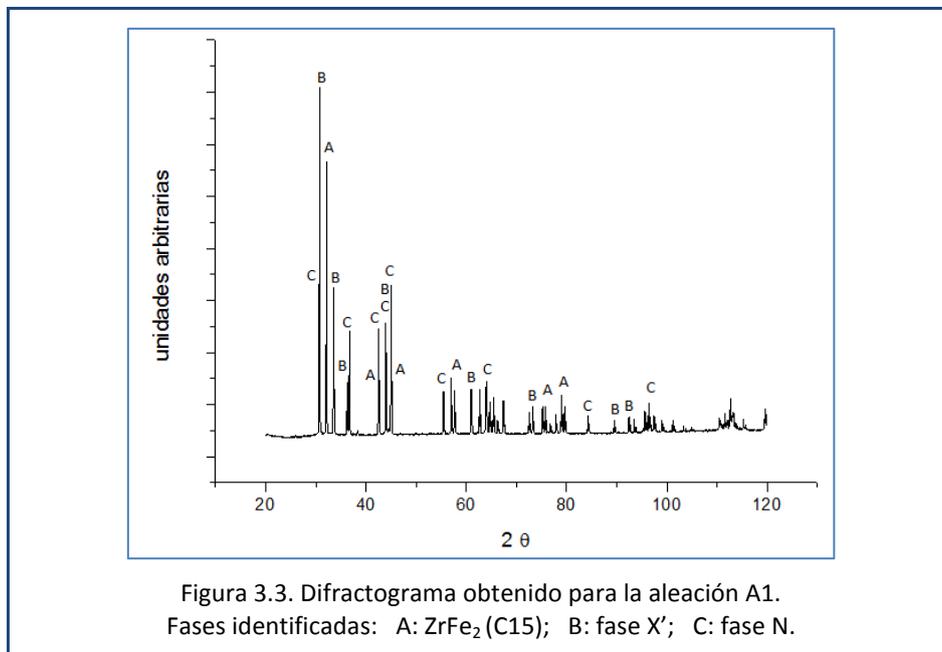
La fase binaria $ZrFe_2$ (C15), de tipo $MgCu_2$ de estructura cúbica, presenta gran solubilidad en Sn. Como fue mencionado, este hallazgo fue observado por [2006Nie] en este sistema pero en una aleación $Zr_{40}Fe_{40}Sn_{20} \%_{at}$ a 800 °C.



La fase X fue investigada por Savidan [2010Sav] en el mismo sistema a 900 °C. Y se pudo demostrar que dicha fase (investigada por [2006Nie]) consiste de hecho en dos componentes separados con composición cerrada (X' y X''). Ver Figura 3.2.

Aunque la estructura cristalina de la fase X' es desconocida, los picos de difracción generados por esta fase cristalina son conocidos [2010Sav] y se usaron para identificar la presencia de esta fase en esta muestra.

En la Figura 3.3 se muestra el difractograma obtenido para la aleación A1.



3.1.2. Aleación A2

La aleación A2 a 800 °C, mostró la presencia de tres fases: la fase Sn con poco Fe y Zr en solución (fase líquida a 800 °C), la fase N y la fase Fe_6Sn_6Zr . Esta última es del tipo $MgFe_6Ge_6$ (ver " $ZrFe_6Sn_6$ " del capítulo 1). Una fase de similar composición también fue

observada a 900 °C en el mismo sistema estudiado por [2010Sav]. En el difractograma de la Figura 3.4 se observan las fases identificadas para esta aleación.

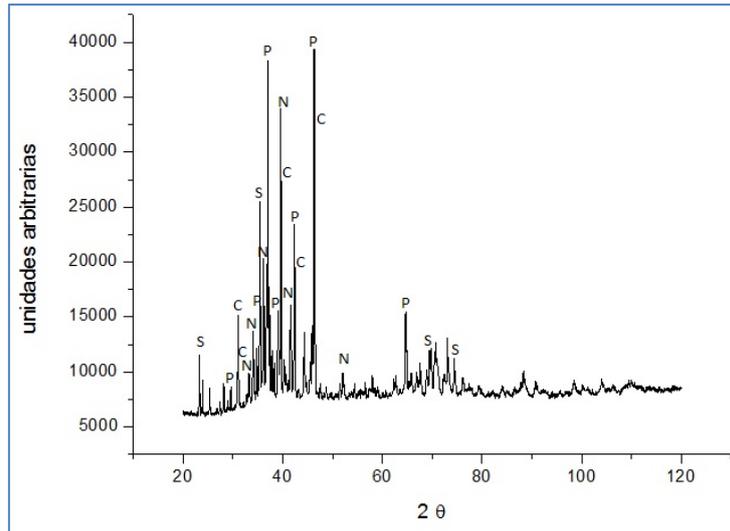


Figura 3.4. Difractograma obtenido para la aleación A2.
Fases identificadas: C: fase N; P: $\text{Fe}_6\text{Sn}_6\text{Zr}$; S: Sn.

3.1.3. Aleación A3

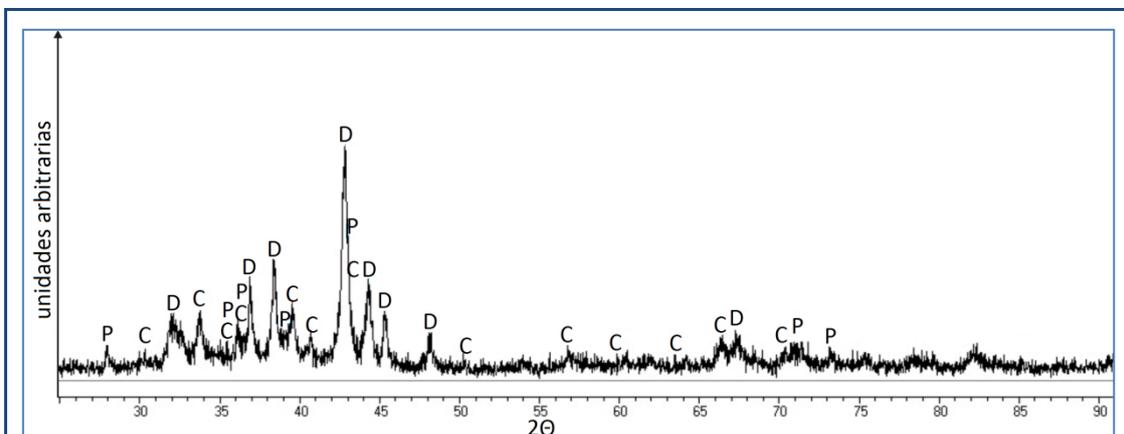
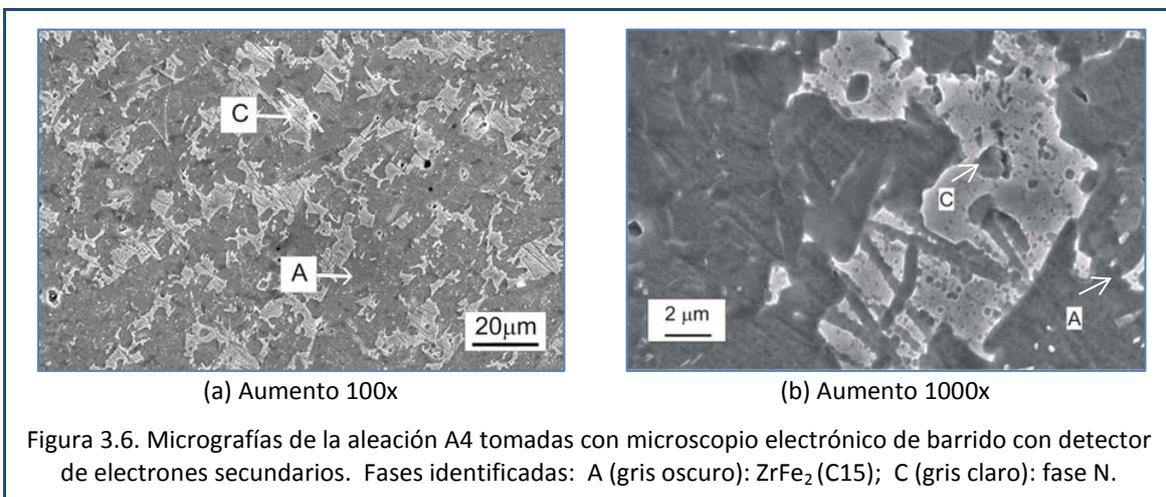


Figura 3.5. Difractograma obtenido para para la aleación A3.
Fases identificadas: C: fase N; D: fase Y; P: $\text{Fe}_6\text{Sn}_6\text{Zr}$.

La aleación A3, sometida a un tratamiento térmico de 800 °C, presenta un campo de tres fases: la fase N, la fase $\text{Fe}_6\text{Sn}_6\text{Zr}$ y la fase ternaria Y. Al igual que la fase X', los picos de difracción de la fase cristalina Y también se conocen del trabajo de Savidan [2010Sav], no así su estructura cristalina. En la Figura 3.5 se muestra el difractograma de esta aleación.

3.1.4. Aleación A4

La aleación A4, con tratamiento de térmico de 800 °C está en un campo de dos fases, la fase N y la fase cúbica ZrFe_2 (C15). Los parámetros de red de ambas composiciones pudieron ser determinados en este trabajo. Para la fase N: $a = 8,168 \text{ \AA}$, $b = 8,937 \text{ \AA}$, $c = 10,739 \text{ \AA}$. Y para la fase cúbica: $a = 7,082 \text{ \AA}$. Las micrografías de la Figura 3.6 muestran la apariencia general de las dos fases identificadas en esta muestra A4. Además, como ejemplo, el patrón de difracción y el refinamiento de Rietveld para esta aleación se muestran en la Figura 3.7.



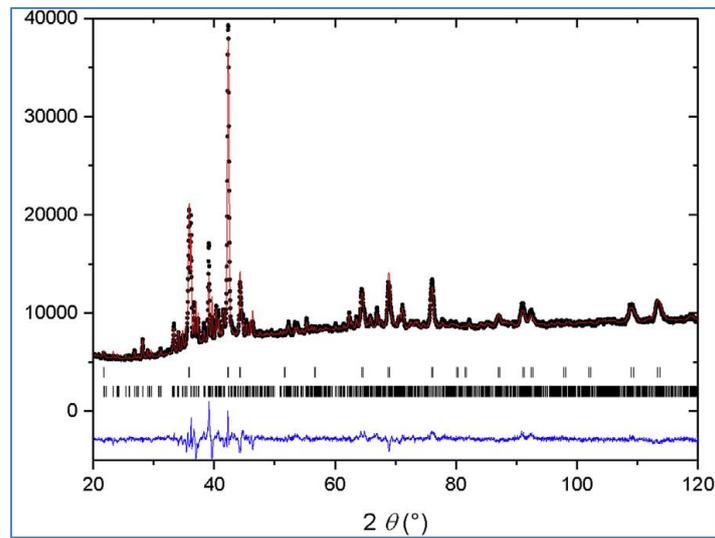


Figura 3.7. Gráfico de Rietveld obtenido para la muestra A4 a 800 °C. La diferencia entre los diagramas medidos y calculados se muestra en la curva azul inferior. Las barras verticales indican el ángulo de difracción para la fase $ZrFe_2$ (C15) y la fase N.

3.1.5. Aleación A5

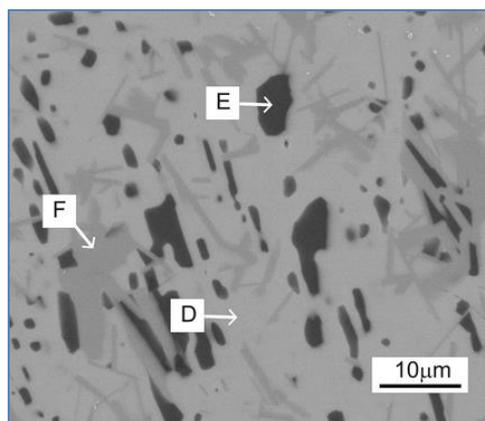
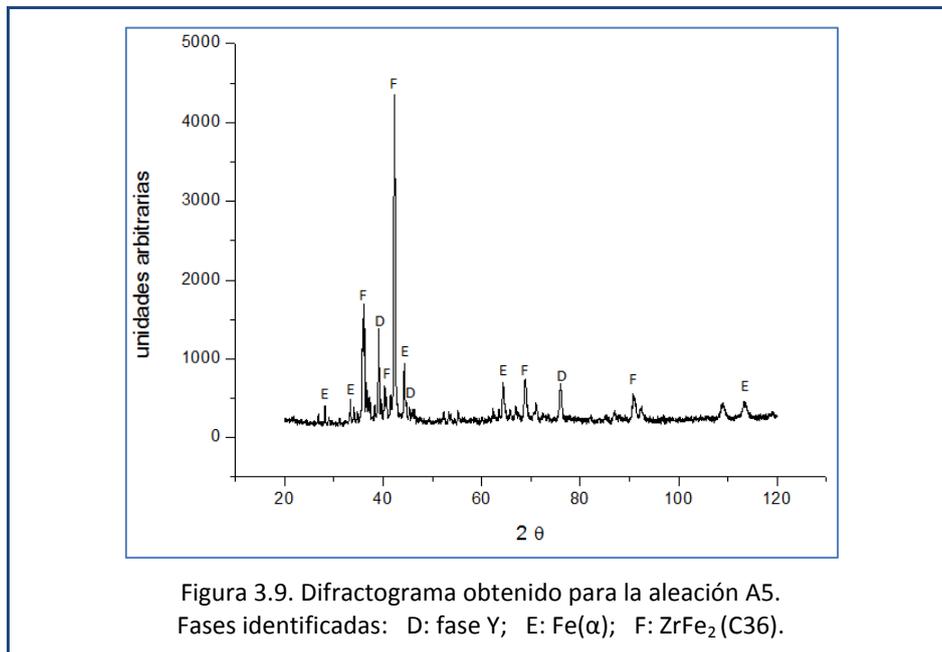


Figura 3.8. Micrografía de muestra A5 a 800 °C tomada con microscopio electrónico de barrido con detector de electrones retrodifundidos. Fases identificadas: D (blanca): fase Y; E (negra): $Fe(\alpha)$; F (gris): $ZrFe_2$ (C36).

La aleación A5, sometida a tratamiento térmico de 800 °C muestra la existencia de tres fases principales: la fase cúbica Fe(α), la fase ternaria Y y la fase ternaria hexagonal ZrFe₂ (C36). La Figura 3.8 muestra la apariencia típica en el SEM de la microestructura de la muestra A5 luego del tratamiento térmico. Y en la Figura 3.9 se puede observar el difractograma obtenido para esta aleación, indicando las fases reconocidas.



3.1.6. Aleación A6

La aleación A6, sometida a tratamiento térmico a 800 °C, presenta un campo de dos fases: la fase cúbica Fe(α) y la fase hexagonal ZrFe₂ (C36). En este caso se pudieron determinar los parámetros de red de las estructuras cristalinas: $a = 2,868 \text{ \AA}$ para la fase cúbica Fe(α) y $a = 4,994 \text{ \AA}$, $c = 16,261 \text{ \AA}$ para la fase hexagonal ZrFe₂ (C36). En la Figura 3.10 se observa una micrografía de esta aleación tomada con un microscopio electrónico de barrido. Y en la Figura 3.11 se muestra el difractograma obtenido.

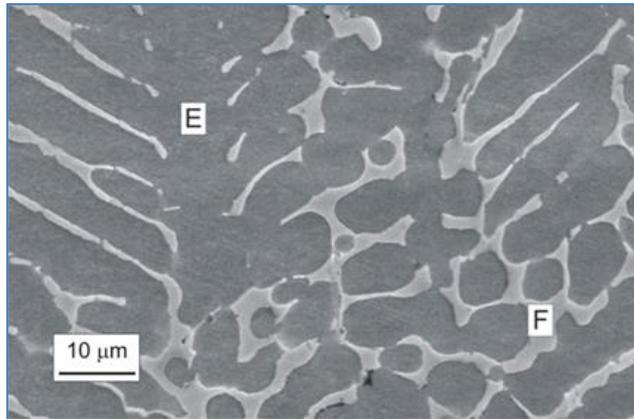


Figura 3.10. Micrografía de la muestra A6 tomada con microscopio electrónico de barrido con detector de electrones retrodifundidos.
Fases identificadas: E (gris oscuro): $\text{Fe}(\alpha)$; F (gris): ZrFe_2 (C36).

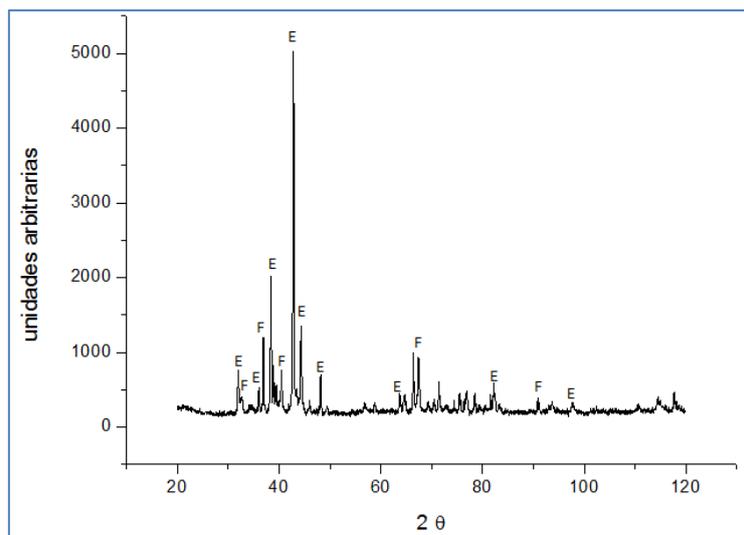


Figura 3.11. Difractograma obtenido para la aleación A6.
Fases identificadas: E: $\text{Fe}(\alpha)$; F: ZrFe_2 (C36).

3.1.7. Aleación A7

Por su parte, la aleación A7, con tratamiento térmico de 800 °C está en otro campo de dos fases: la fase cúbica $\text{Fe}(\alpha)$ ($a = 2,883 \text{ \AA}$) y la fase cúbica ZrFe_2 (C15) ($a = 7,030 \text{ \AA}$). La micrografía obtenida por microscopio electrónico de barrido de la Figura 3.12

muestra la microestructura de esta aleación. Y en la Figura 3.13 se puede observar el difractograma y las fases identificadas.

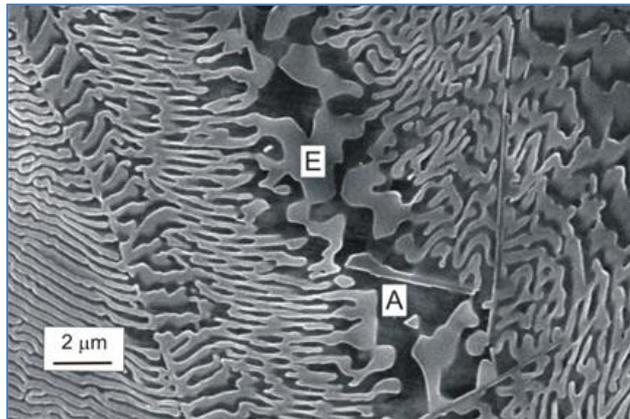


Figura 3.12. Micrografía de la muestra A7 tomada con microscopio electrónico de barrido con detector de electrones secundarios.
Fases identificadas: A (negra): $ZrFe_2(C15)$; E (gris): $Fe(\alpha)$.

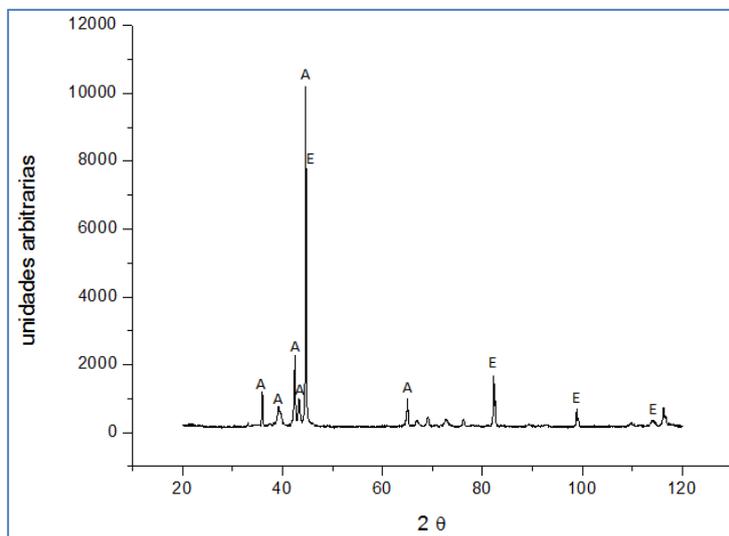


Figura 3.13. Difractograma obtenido para la aleación A7.
Fases identificadas: A: $ZrFe_2(C15)$; E: $Fe(\alpha)$.

3.1.8. Resumen del Sistema Ternario Fe-Sn-Zr a 800 °C

En la Tabla 3.1 se muestran las fases identificadas, la estructura cristalina y las composiciones químicas de las aleaciones sometidas a tratamiento térmico de 800 °C. La estructura cristalina fue obtenida a partir de los resultados de difracción con rayos X y las composiciones químicas a partir de las mediciones con el microscopio electrónico con EDS¹ y de los resultados de WDS² en la microsonda electrónica.

Tabla 3.1. Fases identificadas, estructura cristalina y composición de las mismas para cada muestra del sistema Fe-Sn-Zr a 800 °C. (n.d.: no determinado).

Muestras	Nro. de fases	Fases identificadas	Estructura cristalina		Composición (%at.)		
			Simetría	Tipo	Fe	Sn	Zr
A1	3	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	3	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	3	Fe ₆ Sn ₆ Zr	Hexagonal	MgFe ₆ Ge ₆	47,9	44,3	7,8
		Y	n.d.	-	55,9	29,0	15,1
		N	Ortorrónica	Sc ₃ Mn ₂ Ga ₆	35,7	36,3	28,0
A4	2	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	3	ZrFe ₂ (C36)	Hexagonal	MgNi ₂	63,3	18,7	18,0
		Y	n.d.	-	57,1	28,1	14,8
		Fe (α)	Cúbica	W	96,5	3,2	0,3
A6	2	Fe (α)	Cúbica	W	97,7	2,1	0,2
		ZrFe ₂ (C36)	Hexagonal	MgNi ₂	68,0	13,8	18,2
A7	2	Fe(α)	Cúbica	W	99,5	0,3	0,2
		ZrFe ₂ (C15)	Cúbica	MgCu ₂	68,7	7,7	23,6

Se propone un total de siete fases ternarias para el sistema Fe-Sn-Zr a 800 °C. En el presente trabajo se informa la existencia de al menos cinco nuevos compuestos

¹ Detector dispersivo en energía.

² Microanálisis dispersivo en longitud de onda.

ternarios en la región estudiada a esta temperatura: fase X', fase X'' (agregada considerando los informes a 900 °C [2010Sav]), fase Y, Fe₆Sn₆Zr y ZrFe₂ (C36). Las dos fases ternarias restantes son la fase N previamente informada ([2000Nie], también observada en este trabajo) y la fase θ [2006Nie].

Se resuelven cuatro campos de tres fases (triángulos): [Fe(α) - Y - ZrFe₂ (C36)], [Y - Fe₆Sn₆Zr - N], [Fe₆Sn₆Zr - Sn(liq) - N] y [ZrFe₂ (C15) - N - X']. También se resuelven las regiones de dos fases [Fe(α) - ZrFe₂ (C36)], [Fe(α) - ZrFe₂ (C15)] y [ZrFe₂ (C15) - N].

Se trazan los triángulos [Fe(α) - Fe₆Sn₆Zr - Y], [ZrFe₂ (C36) - Y - N], [ZrFe₂ (C15) - ZrFe₂ (C36) - N], [N - Sn₂Zr - X''], [X'' - Sn₂Zr - Sn₄Zr₅], [N - X'' - X'] y [X' - X'' - Sn₄Zr₅] teniendo en cuenta los resultados de [2010Sav] a 900 °C. La región entre las fases binarias Fe₃Sn₂ y Fe₅Sn₃ y la fase ternaria Fe₆Sn₆Zr se completa desde el diagrama propuesto por [1993Oka].

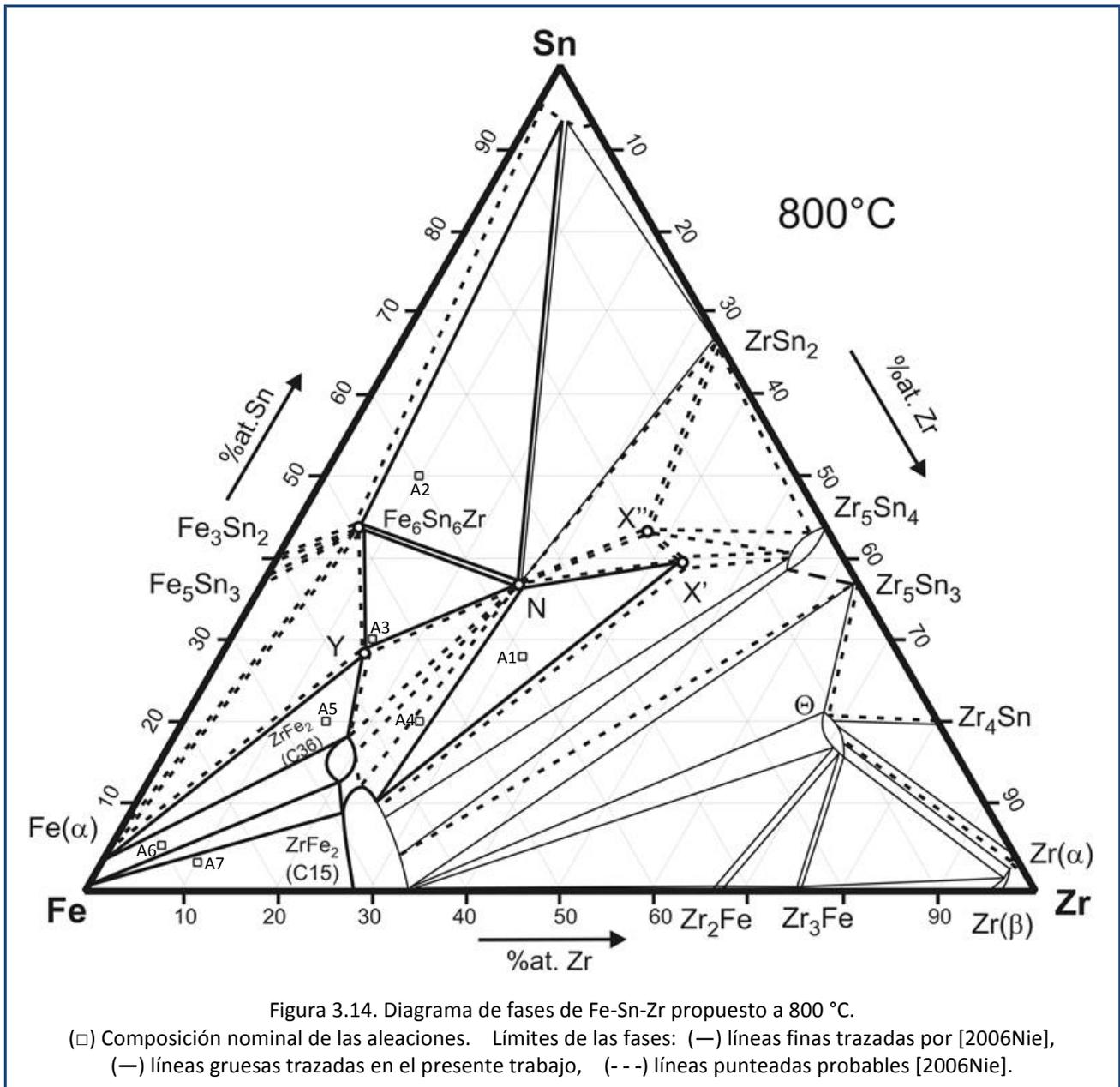
Los triángulos [Fe(α) - Fe₅Sn₃ - Fe₆Sn₆Zr], [Fe₅Sn₃ - Fe₃Sn₂ - Fe₆Sn₆Zr] y [Fe₃Sn₂ - Sn(liq) - Fe₆Sn₆Zr] se proponen como probables.

La región ternaria entre los compuestos ZrFe₂ (C15), Sn₃Zr₅ y la esquina rica en Zr es idéntica a la propuesta por [2006Nie] a 800 °C. Se observaron dos compuestos intermedios a 800 °C entre ZrFe₂ (C15) y Zr: FeZr₃ y FeZr₂, mientras que a 900 °C solo se observó el compuesto FeZr₂ [2006Nie, 2010Sav].

De acuerdo con los objetivos de este trabajo, descritos en la Introducción, una discusión puede basarse en la comparación de los resultados obtenidos en el presente trabajo con los obtenidos por [2010Sav] a 900 °C en la región de estudio. Estas comparaciones se presentan a continuación.

Las fases estables observadas a 900 °C también se observan a 800 °C (solo X'' no se observó porque no se sintetizó ninguna aleación en esta región). Esto incluye la presencia de la fase ZrFe₂ (C36), probablemente estabilizada a partir de la fase binaria a alta temperatura en el sistema Fe-Zr [2002Ste] mediante la sustitución de Sn en un proceso similar al observado en el sistema Al-Co-Nb [2010Dov].

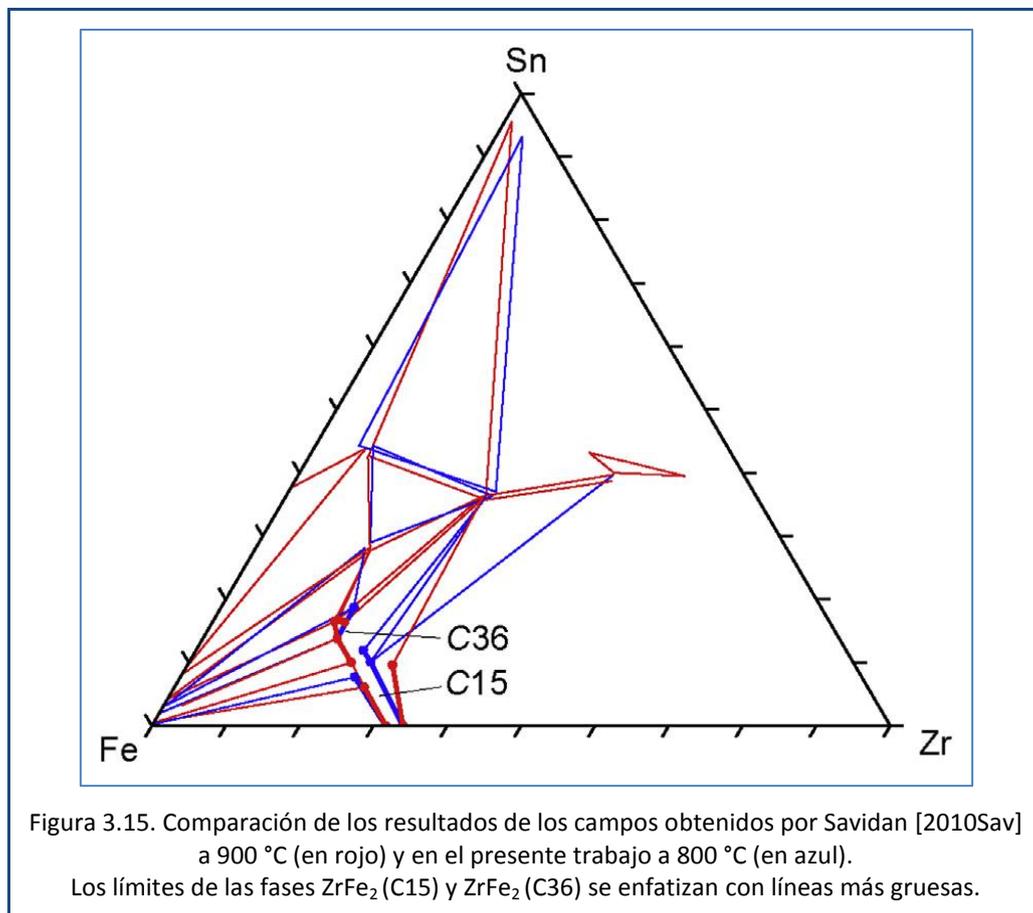
Los equilibrios bifásicos y los triángulos de compatibilidad son los mismos a 800°C que a 900 °C, de modo que se puede concluir que no existe reacción ternaria invariante entre estas dos temperaturas. Esta es una información importante para un futuro modelo Calphad³ de este sistema.



³ Calphad es un modelo que unifica datos termodinámicos, diagramas de fases y propiedades consistentemente con el objetivo de calcular diagramas de fases. El éxito de Calphad se debe al desarrollo de bases de datos multicomponentes, los cuales describen varios tipos de funciones termodinámicas comparadas con datos experimentales [2015Mar].

Los resultados obtenidos en el presente trabajo se grafican en el corte isotérmico del diagrama de fases del sistema ternario Fe-Sn-Zr a 800 °C que se presenta en la Figura 3.14.

En forma gráfica, en la Figura 3.15 se presenta un contraste de los resultados de [2010Sav] a 900 °C y del presente trabajo a 800 °C. Se puede hacer una comparación de las posiciones de los triángulos medidos en ambos casos. Algunos de ellos conservaron a 800 °C la misma posición que tenían a 900 °C ([Fe₆Sn₆Zr - Sn(liq) - N] y [Y - Fe₆Sn₆Zr - N]).



En el presente trabajo se pudo mostrar y medir un nuevo triángulo ([ZrFe₂(C15) - N - X']) anticipado en [2010Sav]. Se encuentra en una posición significativamente diferente, como lo atestigua la presencia de una línea de unión [N - ZrFe₂(C15)] (aleación 14 en [2010Sav]), cubierta en este trabajo por el triángulo [ZrFe₂(C15) - N - X']. El campo de

dos fases $[\text{ZrFe}_2 \text{ (C15) - N}]$ fue trazado a partir de los resultados del análisis de la aleación A4.

Esto da como resultado un dominio de homogeneidad para la fase $\text{ZrFe}_2 \text{ (C15)}$ a $800\text{ }^\circ\text{C}$ que se extiende en paralelo al borde $[\text{Sn-Zr}]$, al contrario de lo que se observa a $900\text{ }^\circ\text{C}$.

Finalmente, la esquina $\text{ZrFe}_2 \text{ (C36)}$ del triángulo de unión $[\text{Fe}(\alpha) - \text{Y} - \text{ZrFe}_2 \text{ (C36)}]$, observada en los dos estudios, tiene una composición significativamente diferente. Esto implica un dominio de homogeneidad de la fase $\text{ZrFe}_2 \text{ (C36)}$ que no se ha reducido comparándola con su presencia a $900\text{ }^\circ\text{C}$, pero se ha desplazado hacia la composición más rica en Sn.

Estas diferencias, pero también de manera importante, las similitudes entre las secciones isotérmicas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ y $900\text{ }^\circ\text{C}$ permitirán, hasta cierto punto, evaluar los parámetros ternarios dependientes de la temperatura en la evaluación termodinámica planificada de este sistema.

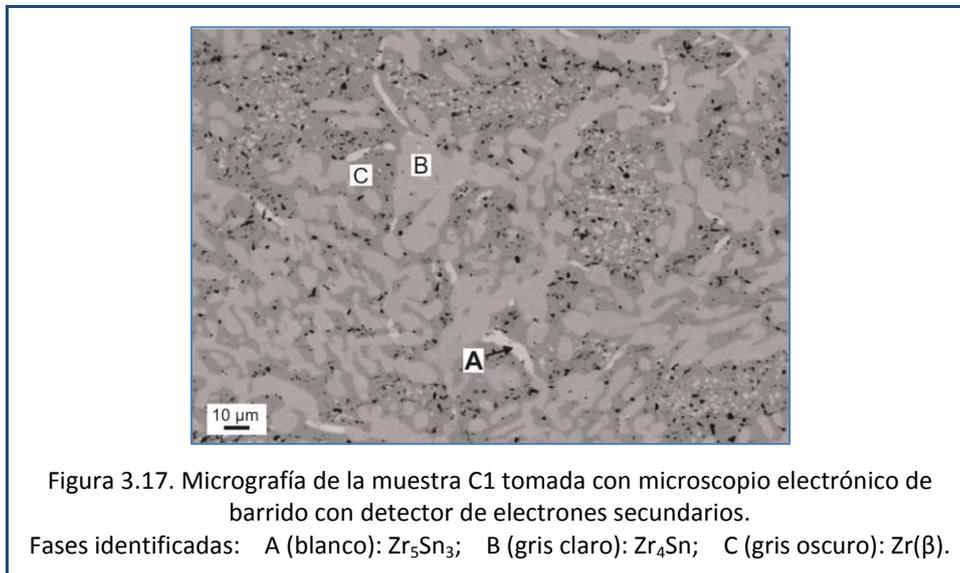
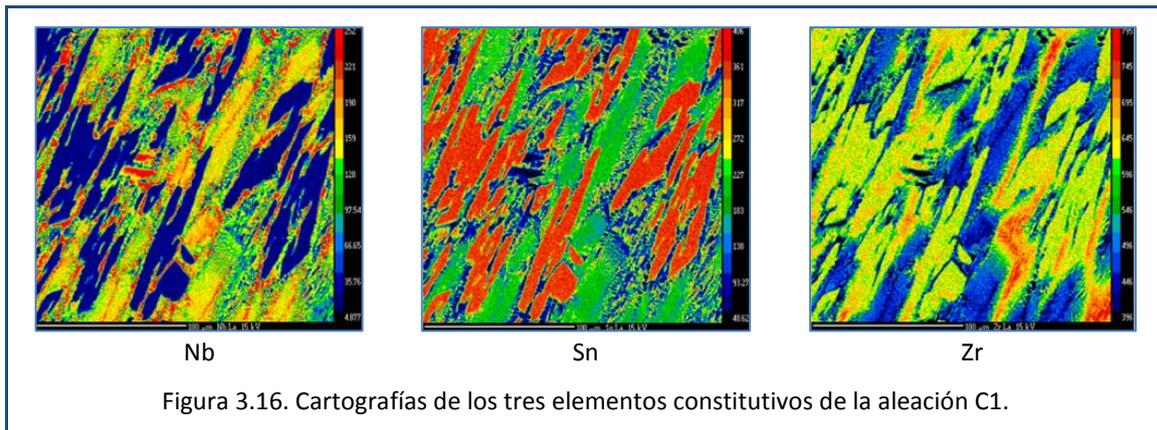
3.2. Sistema Ternario Nb-Sn-Zr a $950\text{ }^\circ\text{C}$

A continuación se indicarán para cada aleación analizada (C1, C2,..., C6), la identificación y caracterización de fases intermetálicas y sus respectivos campos asociados.

3.2.1. Aleación C1

En la Figura 3.16 se muestra una imagen cartográfica obtenida por microsonda para la aleación C1. Allí se puede observar cualitativamente la distribución de los elementos constitutivos de esta aleación.

Esta aleación presenta una microestructura (Figura 3.17) en la que se observa la existencia de dos fases mayoritarias y se puede notar además la existencia de una tercera fase minoritaria (Zr_5Sn_3), que habría quedado retenida de la aleación recién fundida y que no llegó a transformarse durante el tratamiento térmico.



Mediante el análisis de rayos X se verifica la existencia de las dos fases principales ($Zr(\beta)$ y Zr_4Sn) y de la fase Zr_5Sn_3 inestable. De esta última fase se observó baja intensidad en los picos de difracción, lo que indica que casi el total de la aleación sufrió la transformación de fases durante el tratamiento térmico. En la Figura 3.18 se muestra el difractograma con las fases identificadas.

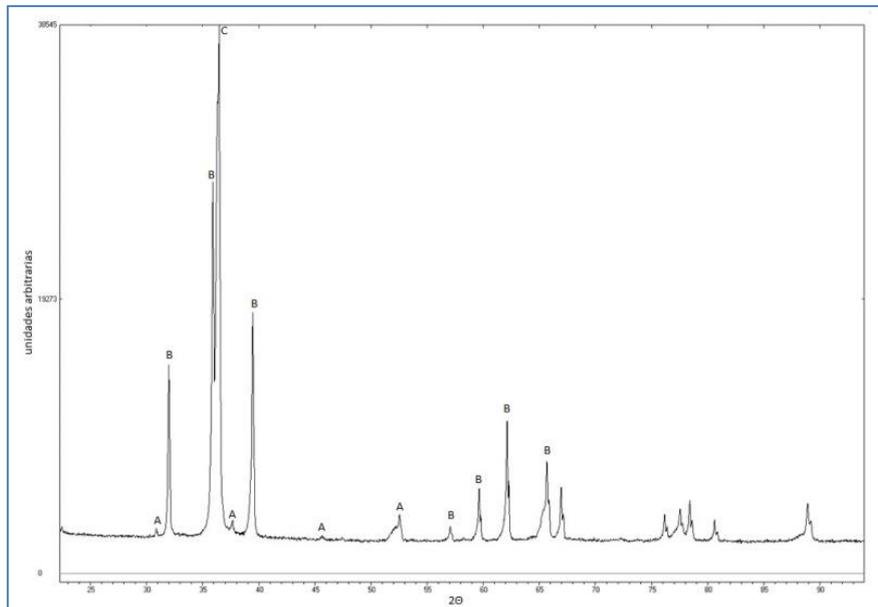


Figura 3.18. Difractograma obtenido para la aleación C1.
Fases identificadas: A: Zr_5Sn_3 ; B: Zr_4Sn ; C: $Zr(\beta)$.

Los valores de composición medidos para las dos fases principales identificadas con microsonda, junto con el valor de composición nominal de la muestra C1, se grafican en el diagrama de la Figura 3.19.

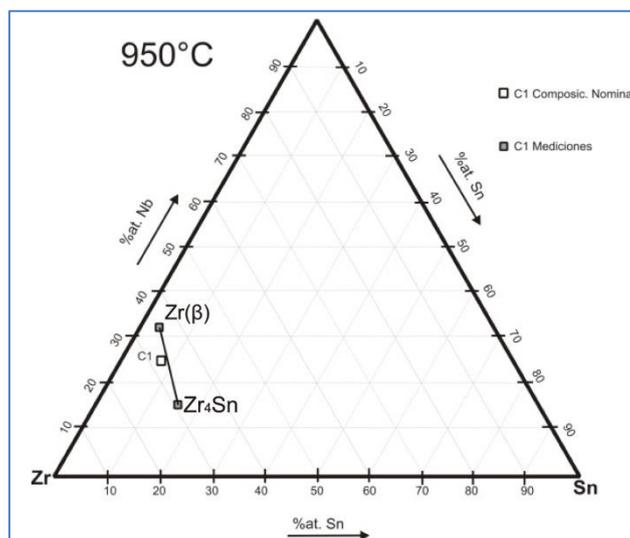
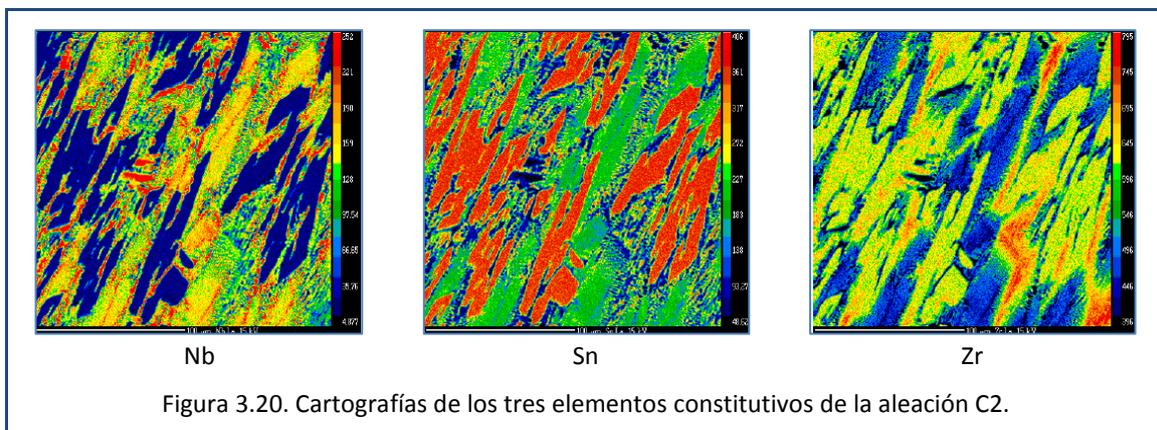


Figura 3.18. Triángulo de composiciones del análisis de microsonda electrónica de la aleación C1.

3.2.2. Aleación C2

En la Figura 3.20 se muestra una imagen cartográfica obtenida por microsonda para la aleación C2. Allí se puede observar en forma cualitativa la distribución de los elementos constitutivos de esta aleación.



La aleación C2 presenta una microestructura (Figura 3.21) en la que se observan tres fases.



A partir del análisis con el difractómetro, se elaboró el difractograma de la Figura 3.22, donde se observan las fases identificadas.

A partir del análisis con microscopio electrónico, en la Figura 3.23 se indican las distintas composiciones de las fases halladas en la muestra, junto con la composición nominal de la muestra C2. Los resultados que arrojaron los análisis de difracción de rayos X coinciden con los que se obtuvieron de microsonda electrónica.

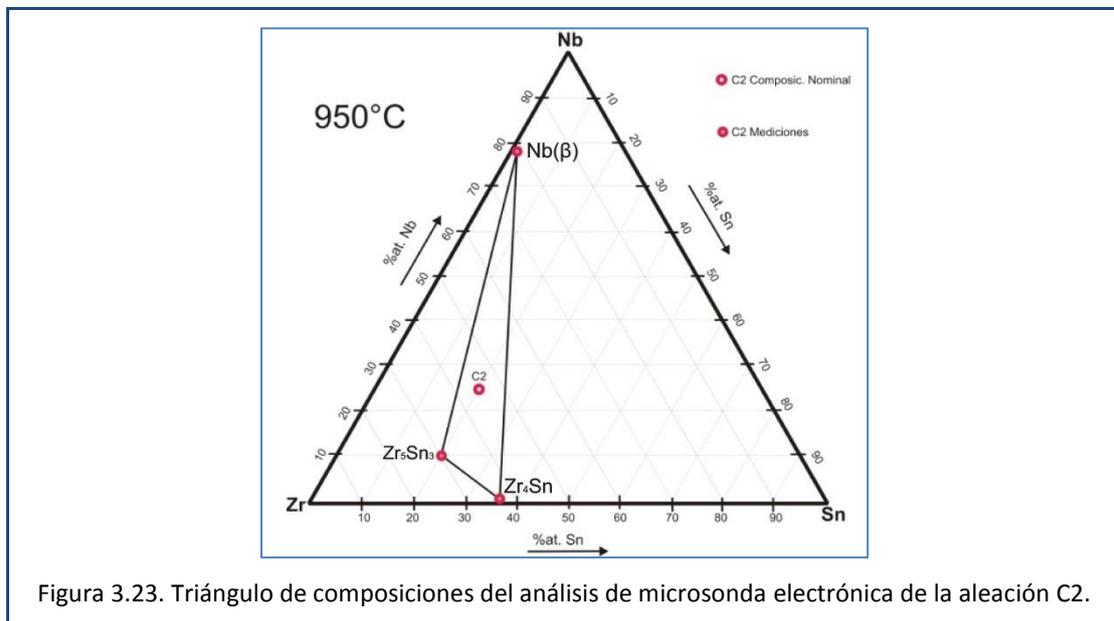
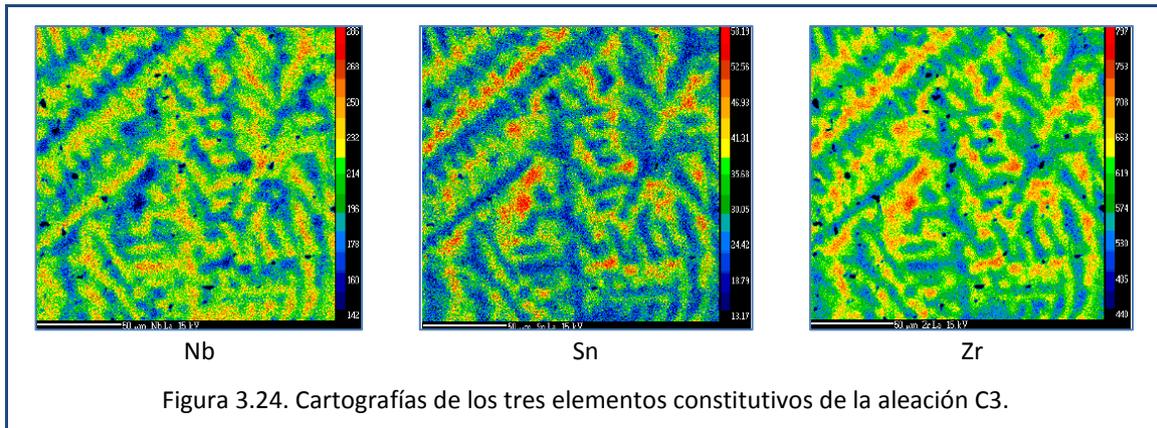


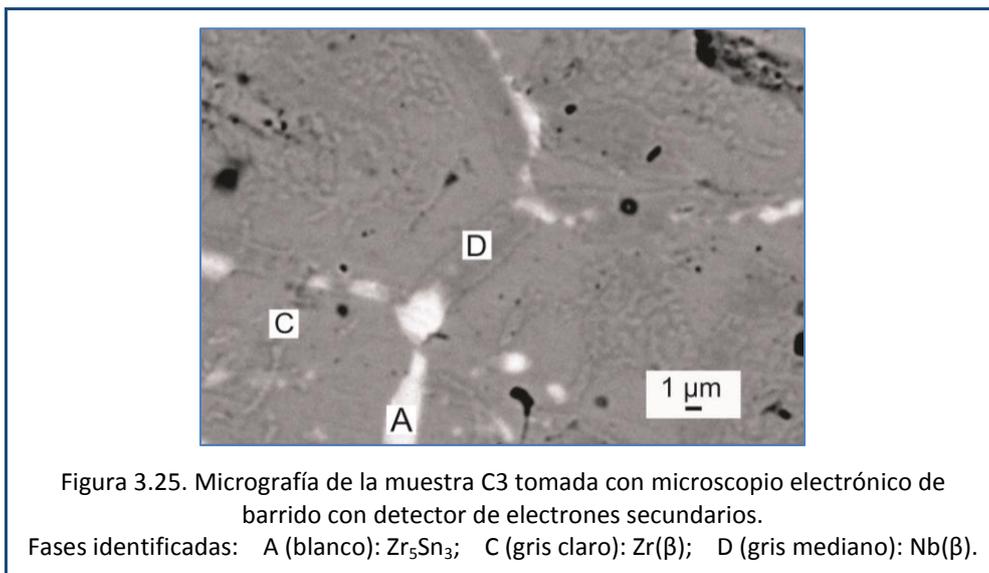
Figura 3.23. Triángulo de composiciones del análisis de microsonda electrónica de la aleación C2.

3.2.3. Aleación C3

En la Figura 3.24 se muestra una imagen obtenida por microsonda para la aleación C3. Se trata de una cartografía, donde se puede observar la distribución de los elementos constitutivos de esta aleación.



En la Figura 3.25 se observa una micrografía representativa de la muestra C3, en la que se diferencian tres fases.

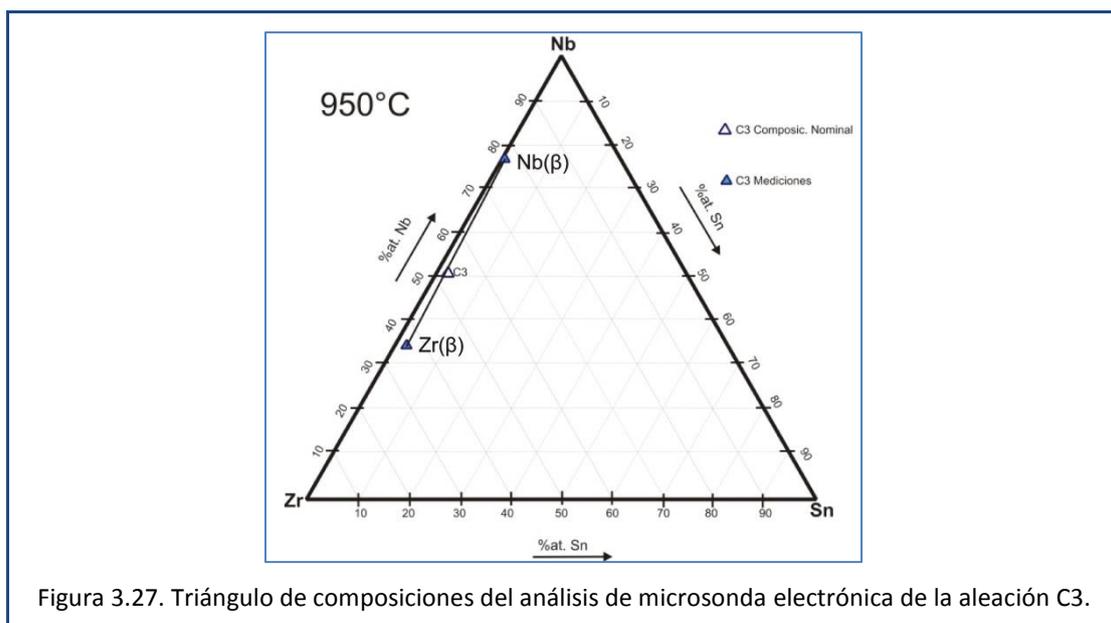
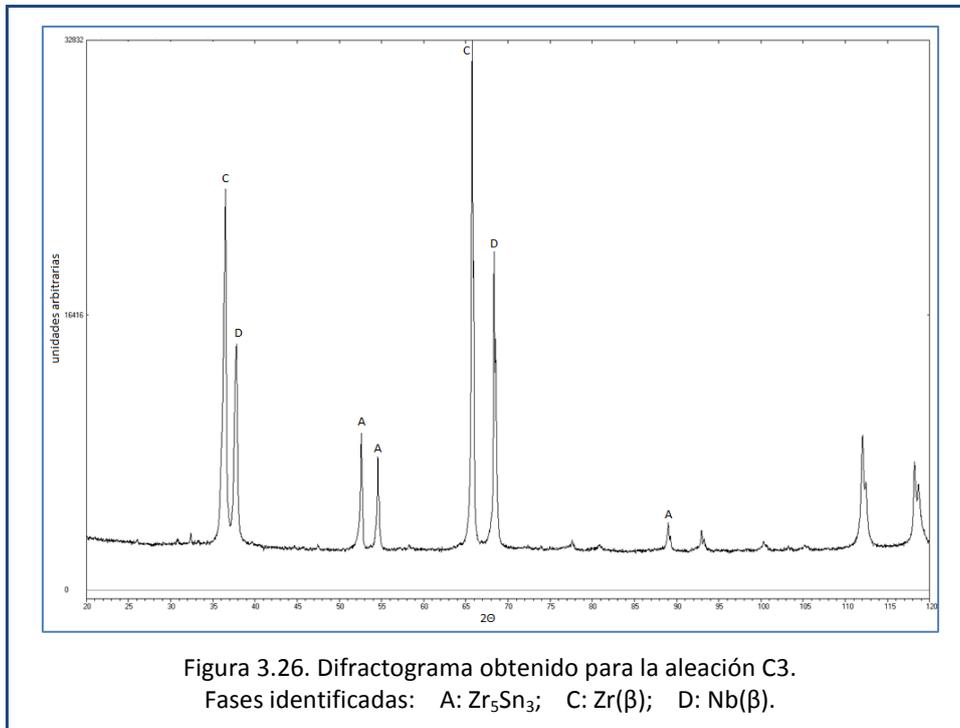


En el análisis de rayos X se verifica la existencia de tres fases cristalinas: $Nb(\beta)$, $Zr(\beta)$ y Zr_5Sn_3 (ver Figura 3.26). La fase Zr_5Sn_3 presenta picos de difracción de muy baja intensidad, por lo que se puede suponer que esta fase es minoritaria en la aleación debido a que está en un proceso de transformación.

Se considera que la fase Zr_5Sn_3 es un remanente de la fundición. En realidad en la muestra hay dos fases claramente mayoritarias ($Nb(\beta)$ y $Zr(\beta)$) puesto que la aleación se encuentra prácticamente sobre la línea que une estas dos fases, tal como se

Capítulo 3: Resultados y Discusión

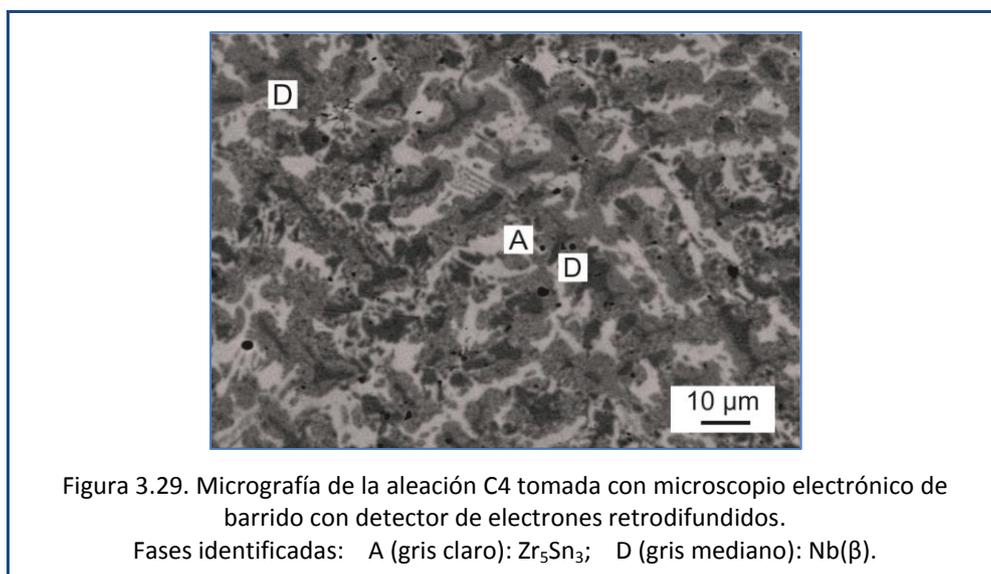
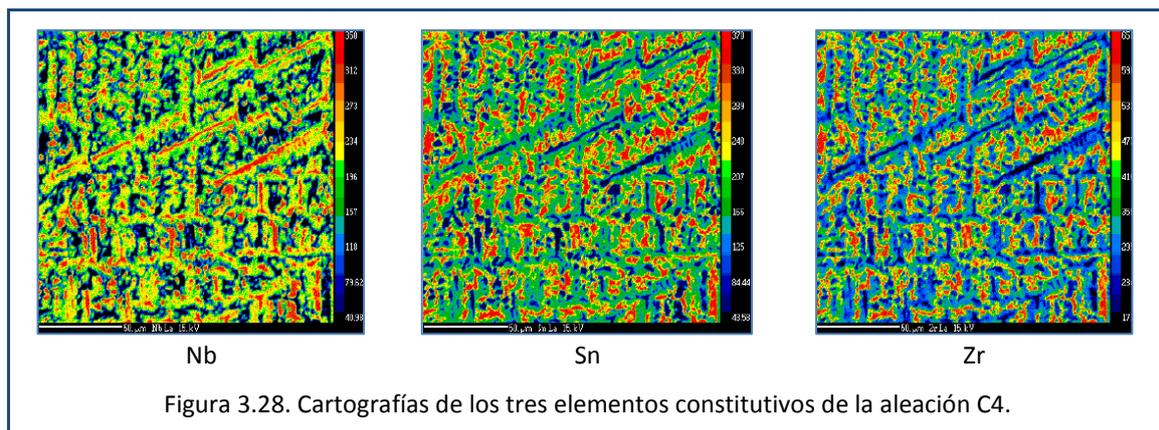
muestra en la Figura 3.27, en donde se indican las composiciones medidas con microsonda electrónica para ambas fases y la composición nominal de la muestra C3.



Se verifica también el resultado obtenido por Kim [2000Kim] que el límite de solubilidad del Sn en el sistema Nb-Zr se encuentra alrededor del 2%_{at}.

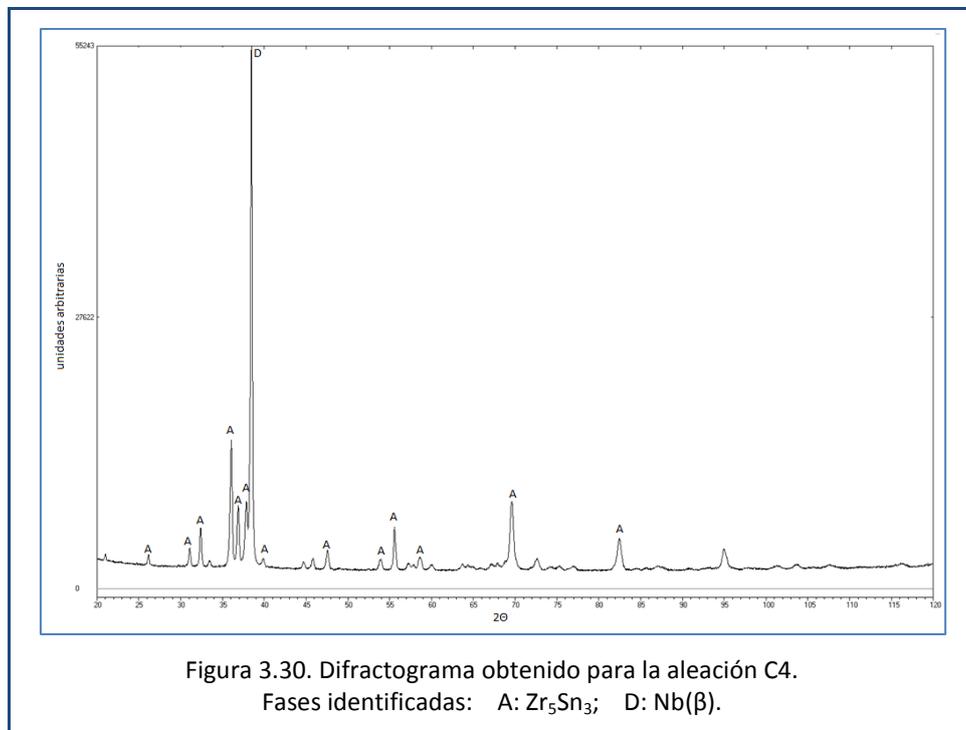
3.2.4. Aleación C4

En la Figura 3.28 se observa una imagen cartográfica obtenida por microsonda, tomada en una región representativa de la muestra, para la aleación C4. Allí se distingue, en forma cualitativa, la distribución de los elementos constitutivos de esta aleación.



La aleación C4 se encontraría en un campo de dos fases. Se observó que la microestructura exhibe dos tonalidades para la fase Nb(β), (ver Figura 3.29), y esto puede deberse a que uno de ellos corresponda a la fase oxidada superficialmente (la oscura).

En la Figura 3.30 se observa el difractograma obtenido para esta aleación. Allí se indican las fases identificadas.



Las mediciones de microsonda electrónica, indicadas en la Figura 3.31, marcan claramente la línea conodal entre una fase rica en Nb (Nb(β) con Sn en solución) y la fase Zr₅Sn₃. También puede observarse en la figura la composición nominal de la muestra C4.

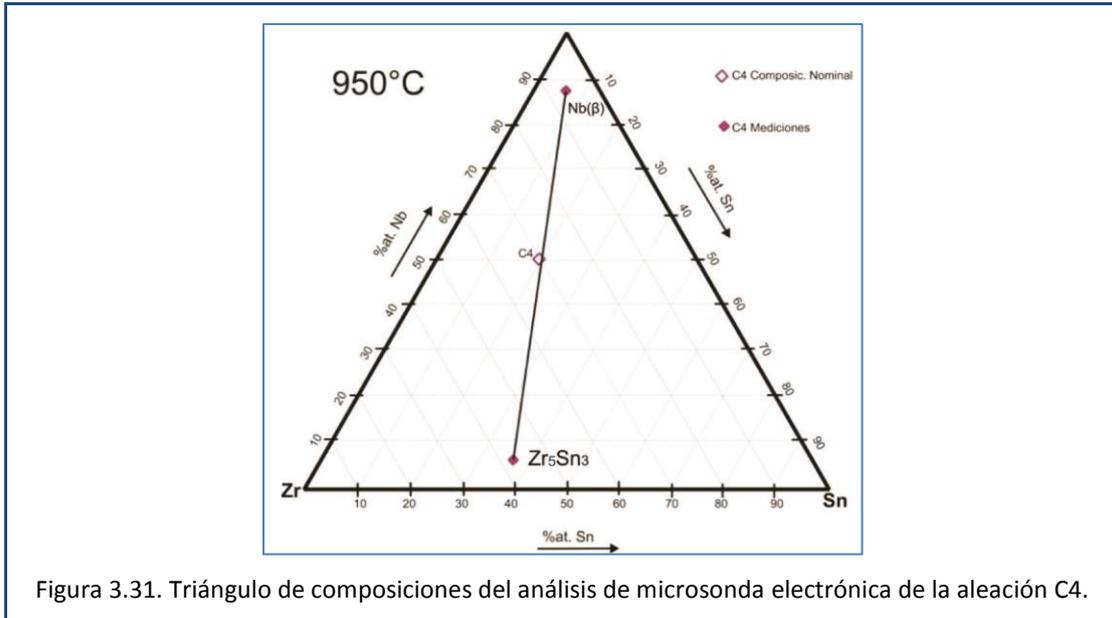


Figura 3.31. Triángulo de composiciones del análisis de microsonda electrónica de la aleación C4.

3.2.5. Aleación C5

En la Figura 3.32 se muestra una imagen cartográfica obtenida por microsonda para la aleación C5. Allí se observa la distribución de los elementos constitutivos de esta aleación.

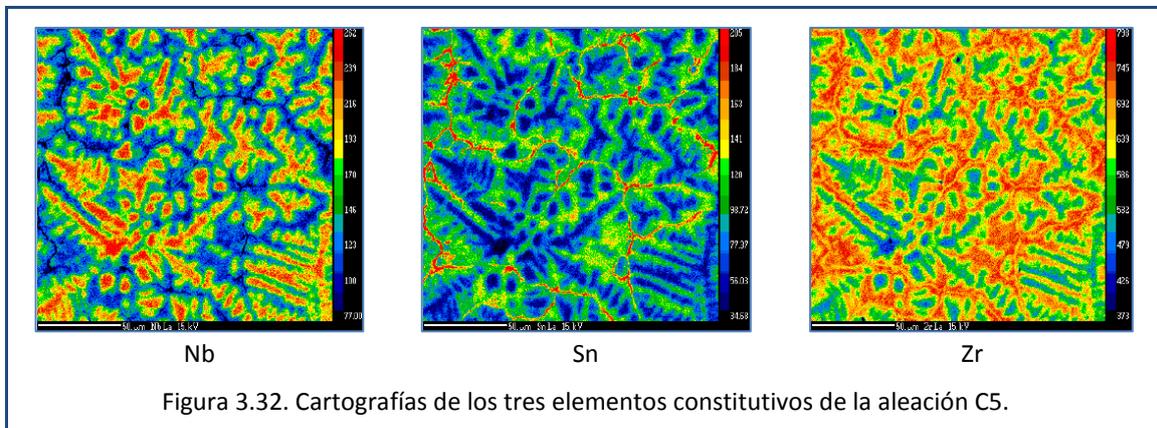


Figura 3.32. Cartografías de los tres elementos constitutivos de la aleación C5.

Por su parte, la microestructura de C5, en la Figura 3.33, muestra cuatro fases. Tres de ellas corresponden al equilibrio (Zr_4Sn , $Zr(\beta)$ y $Nb(\beta)$), la cuarta, la fase Zr_5Sn_3 , se considera que todavía está en proceso de transformación, o sea que no se trata de una fase en equilibrio.

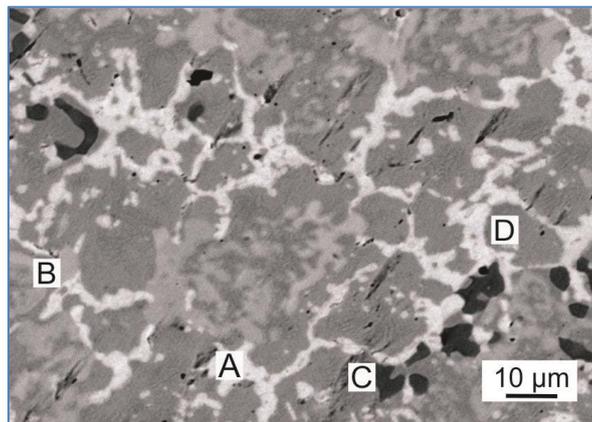


Figura 3.33. Micrografía de la muestra C5 tomada con microscopio electrónico de barrido con detector de electrones retrodifundidos.

Fases identificadas: A (blanco): Zr_5Sn_3 ; B (gris claro): Zr_4Sn ; C (gris oscuro): $Zr(\beta)$; D (gris mediano): $Nb(\beta)$.

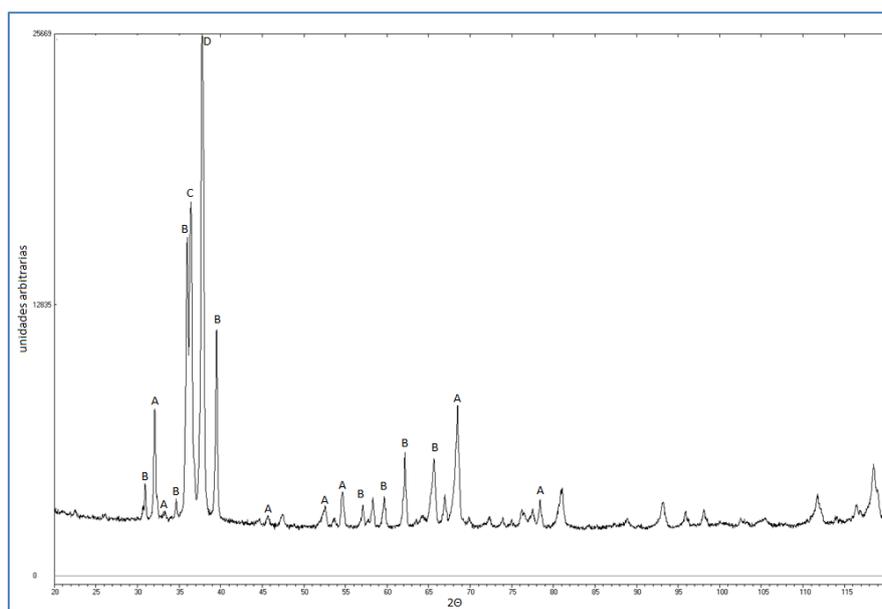
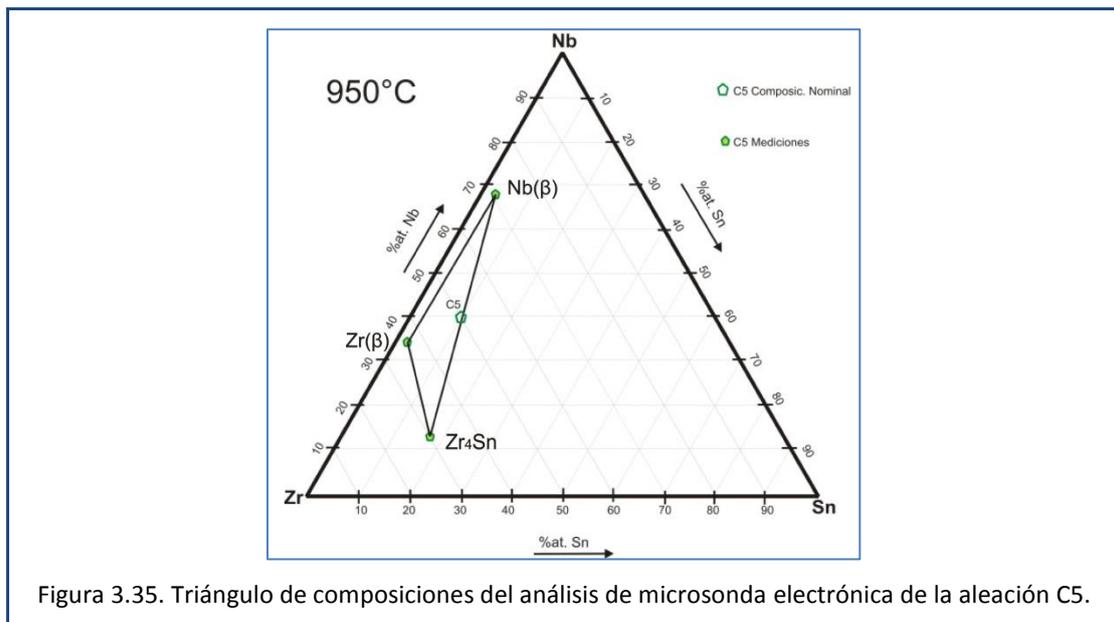


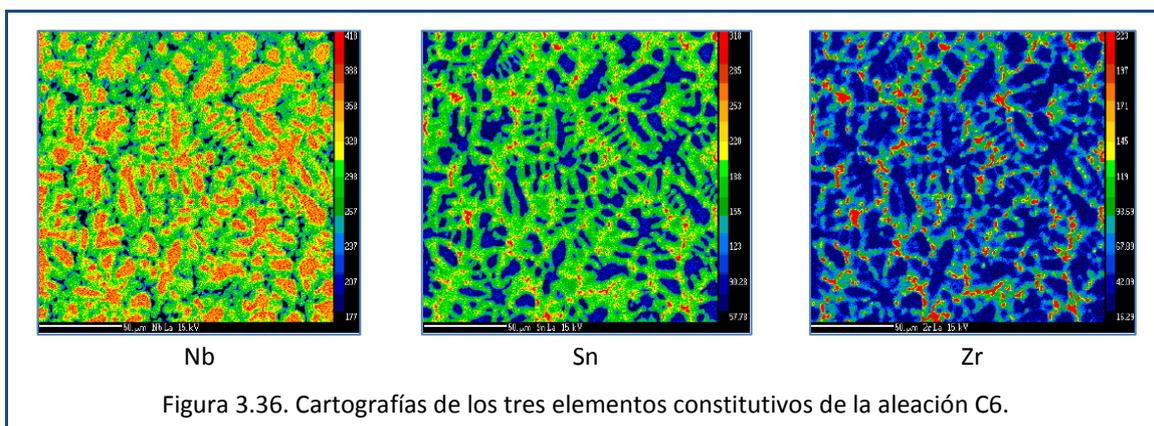
Figura 3.34. Difractograma obtenido para la aleación C5.
Fases identificadas: A: Zr_5Sn_3 ; B: Zr_4Sn ; C: $Zr(\beta)$; D: $Nb(\beta)$.

En el análisis de rayos X de la Figura 3.34, también aparece la cuarta fase Zr_5Sn_3 (junto a las 3 fases principales).

En la Figura 3.35 se muestra el triángulo de composiciones de la muestra C5 obtenido del análisis de microsonda electrónica, junto con la composición nominal de la misma.

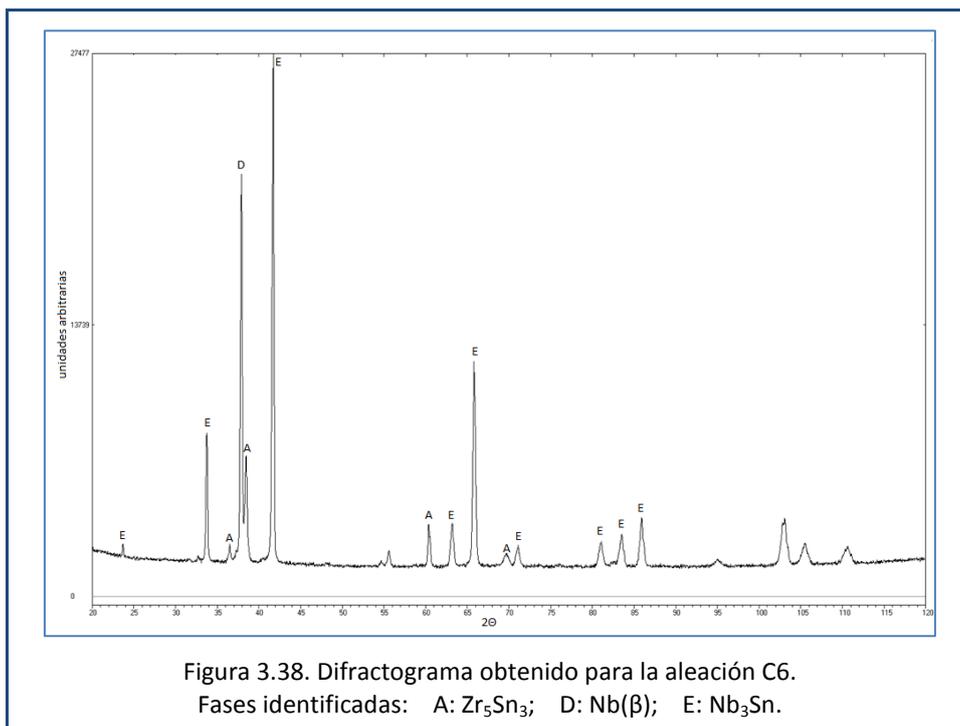
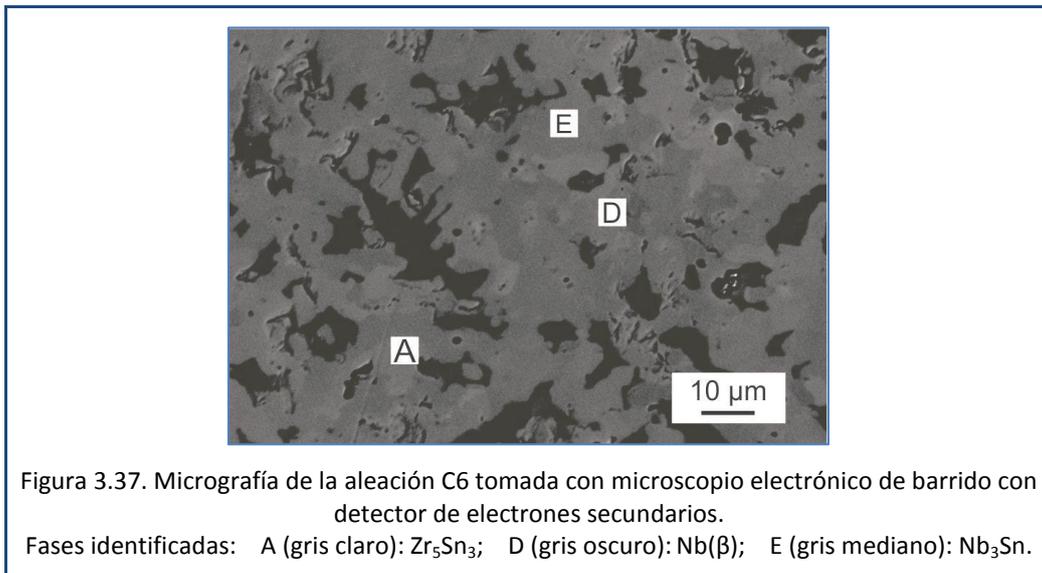


3.2.6. Aleación C6



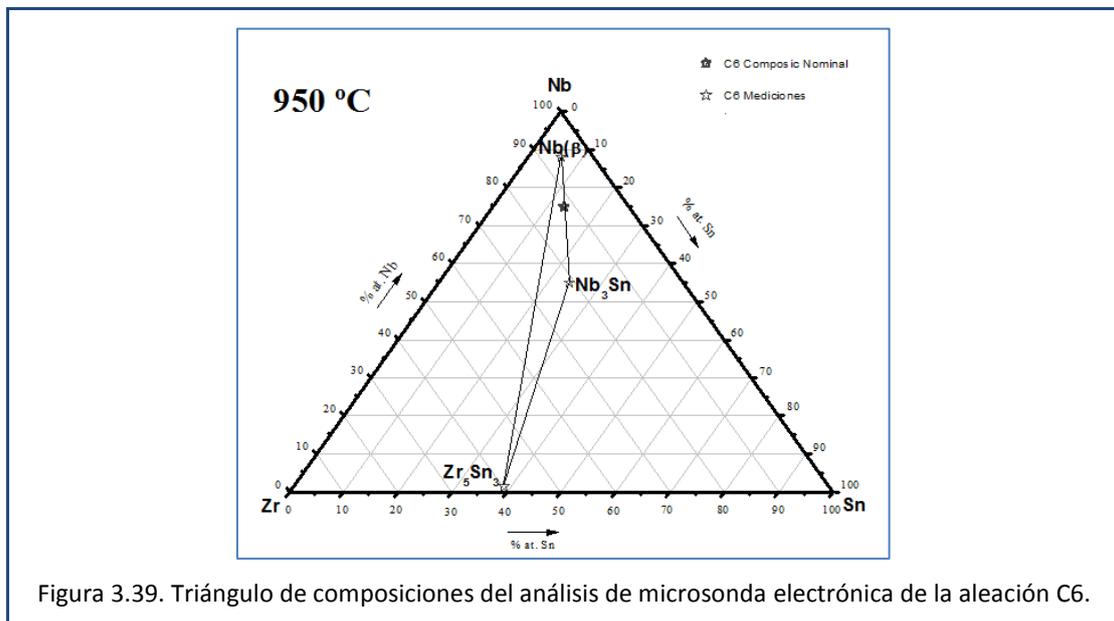
En la Figura 3.36 se muestra una imagen cartográfica obtenida por microsonda para la aleación C6. Allí se puede observar en forma cualitativa la distribución de los elementos constitutivos de esta aleación.

En la Figura 3.37 se observa la microestructura de la aleación C6, en la que se diferencian tres fases.



En el análisis de rayos X se observaron principalmente las fases Nb_3Sn y $Nb(\beta)$ y en mucha menor medida la fase Zr_5Sn_3 . El difractograma se puede observar en la Figura 3.38. En el análisis por microsonda electrónica también se midieron las tres fases.

En la Figura 3.39 se muestra el triángulo de composiciones de la muestra C6 obtenido del análisis de microsonda electrónica, junto con la composición nominal de la misma.



3.2.7. Resumen del Sistema Ternario Nb-Sn-Zr a 950 °C

A partir de los análisis metalográficos, las mediciones cuantitativas de microsonda electrónica y la determinación de estructuras cristalinas con difracción de rayos X, se pudieron determinar las características de las diferentes regiones del diagrama de fases del sistema ternario Nb-Sn-Zr para el corte isotérmico de 950 °C. En la Tabla 3.2 se resumen, para cada muestra las fases identificadas, su estructura cristalina y composición.

La estructura cristalina fue obtenida a partir de los resultados de difracción con rayos X y las composiciones químicas a partir de las mediciones con el microscopio electrónico con EDS⁴ y de los resultados de WDS⁵ en la microsonda electrónica.

Tabla 3.2. Fases identificadas, estructura cristalina y composición de las mismas para cada muestra del sistema Nb-Sn-Zr a 950 °C.

Muestra	Nro. fases halladas	Fases identificadas	Estructura cristalina		Composición [%at]		
			Simetría	Tipo	Zr	Sn	Nb
C1	2	Zr(β)	Cúbica	W	64,0	3,5	32,5
		Zr ₄ Sn	Cúbica	Cr ₃ Si	71,5	15,5	13,0
C2	3	Zr ₄ Sn	Cúbica	Cr ₃ Si	70,6	19,0	10,4
		Nb(β)	Cúbica	W	20,7	0,9	78,4
		Zr ₅ Sn ₃	Hexagonal	Mg ₅ Si ₃	61,5	37,5	1,0
C3	2	Nb(β)	Cúbica	W	23,2	0,5	76,3
		Zr(β)	Cúbica	W	63,4	2,4	34,2
C4	2	Zr ₅ Sn ₃	Hexagonal	Mg ₅ Si ₃	57,0	36,8	6,2
		Nb(β)	Cúbica	W	7,9	5,4	86,6
C5	3	Nb(β)	Cúbica	W	29,4	2,7	68,0
		Zr(β)	Cúbica	W	63,1	2,6	34,3
		Zr ₄ Sn	Cúbica	Cr ₃ Si	72,1	16,8	11,2
C6	3	Zr ₅ Sn ₃	Hexagonal	Mg ₅ Si ₃	59,8	38,8	1,5
		Nb ₃ Sn	Cúbica	Cr ₃ Si	21,0	24,0	55,0
		Nb(β)	Cúbica	W	6,0	6,0	88,0

Los resultados obtenidos en el presente trabajo admiten la proposición del corte isotérmico del diagrama de fases del sistema Nb-Sn-Zr a 950 °C que se presenta en la Figura 3.42.

Dado que se analizó a distinta temperatura la misma zona que [2011Tan] y [1990Kor], para hacer comparaciones, ver Figuras 3.40 y 3.41.

En el diagrama de [1990Kor] para este sistema a 940 °C (ver Figura 3.40) se presentan cuatro regiones de tres fases [Zr₄Sn - Nb₃Sn - Zr₅Sn₃], [Zr(β) - Nb₃Sn - Zr₄Sn], [Zr(β) - Nb(β) - Nb₃Sn] y [Zr(α) - Zr(β) - Zr₄Sn].

⁴ Detector dispersivo en energía.

⁵ Microanálisis dispersivo en longitud de onda.

Comparando los resultados del presente trabajo con los resultados obtenidos por [1990Kor] a 940 °C se establece que el campo de tres fases $[\text{Zr}_4\text{Sn} - \text{Nb}(\beta) - \text{Zr}_5\text{Sn}_3]$ obtenido en el presente trabajo, se encuentra en una zona donde [1990Kor] trazó líneas predictivas, que no acuerdan con los resultados aquí obtenidos.

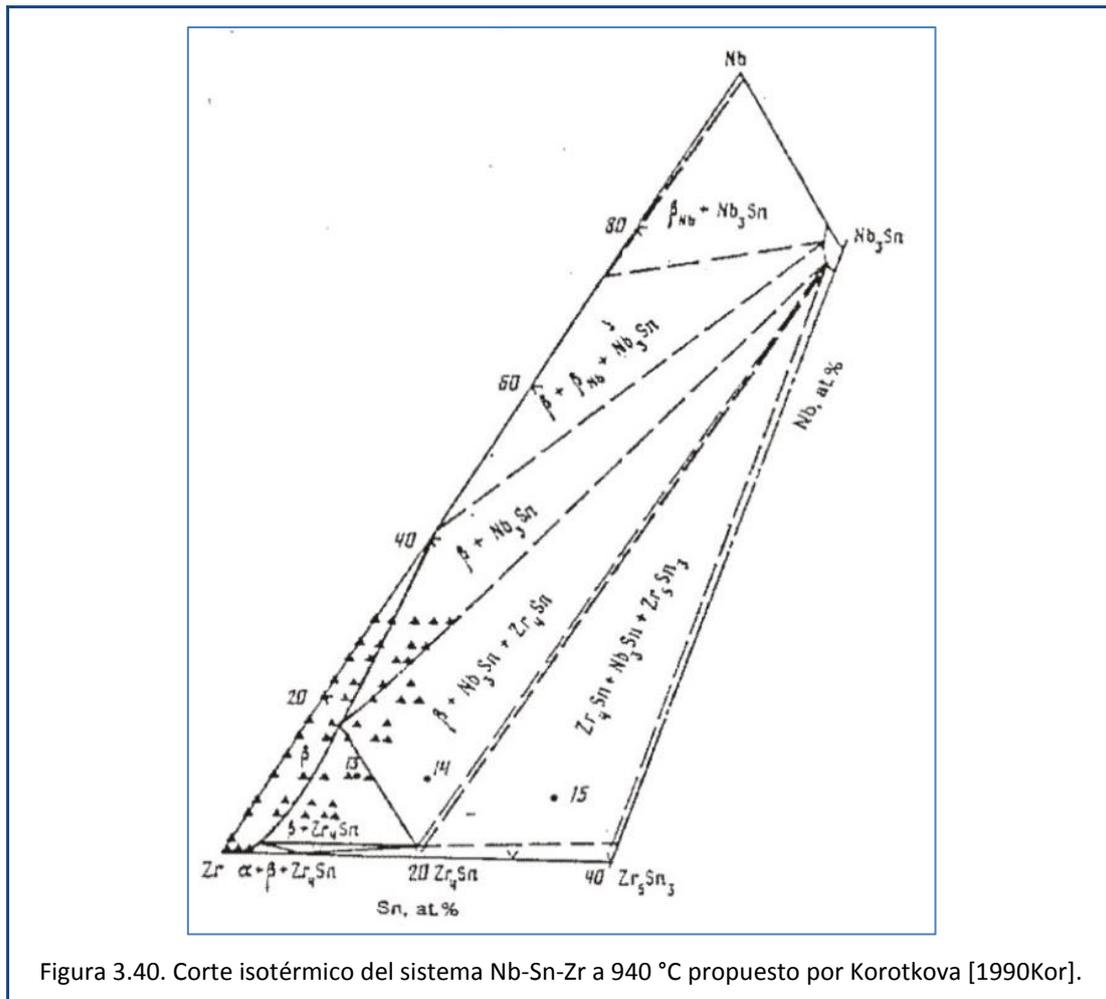
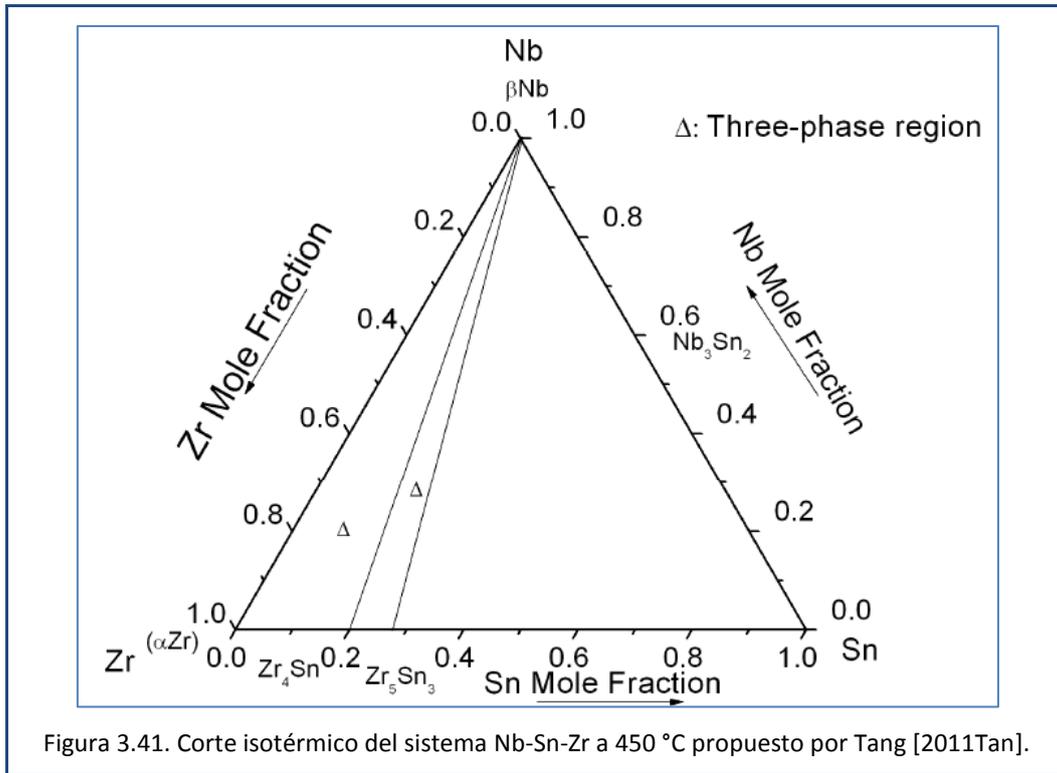


Figura 3.40. Corte isotérmico del sistema Nb-Sn-Zr a 940 °C propuesto por Korotkova [1990Kor].

En la Figura 3.41 [2011Tan] se puede observar que el diagrama para 450 °C presenta dos regiones de tres fases $[\text{Nb}(\beta) - \text{Zr}(\alpha) - \text{Zr}_5\text{Sn}_3]$ y $[\text{Nb}(\beta) - \text{Zr}_4\text{Sn} - \text{Zr}_5\text{Sn}_3]$. Esta última se mantiene estable a 950 °C, aunque con una ligera variación en el %_{at} Zr para el compuesto Zr_4Sn . En este diagrama el compuesto Zr_4Sn llega hasta casi el límite del Zr puro, en este caso $\text{Zr}(\alpha)$.



Cabe destacar que tanto para [1990Kor] como para [2011Tan] los compuestos Zr_4Sn y Zr_5Sn_3 presentan muy baja o nula solubilidad de Nb. La fase Zr_4Sn admite hasta 13 %_{at} Nb a 950 °C, mientras que para [1990Kor] se trata de un compuesto que no admite Nb a 940 °C.

El compuesto Nb_3Sn presenta solubilidad de hasta 21 %_{at} Zr a 950 °C, lo cual en parte es novedoso, ya que se trata de un compuesto que en estado puro es estable hasta 2152 °C [2003Oka]. Probablemente el Zr se ubicó en alguno de los intersticios tetraédricos ocupados normalmente por el Nb. Esto podría ser así, ya que la estructura cristalina más adecuada para este compuesto es la tipo Cr_3Si , propia del Nb_3Sn .

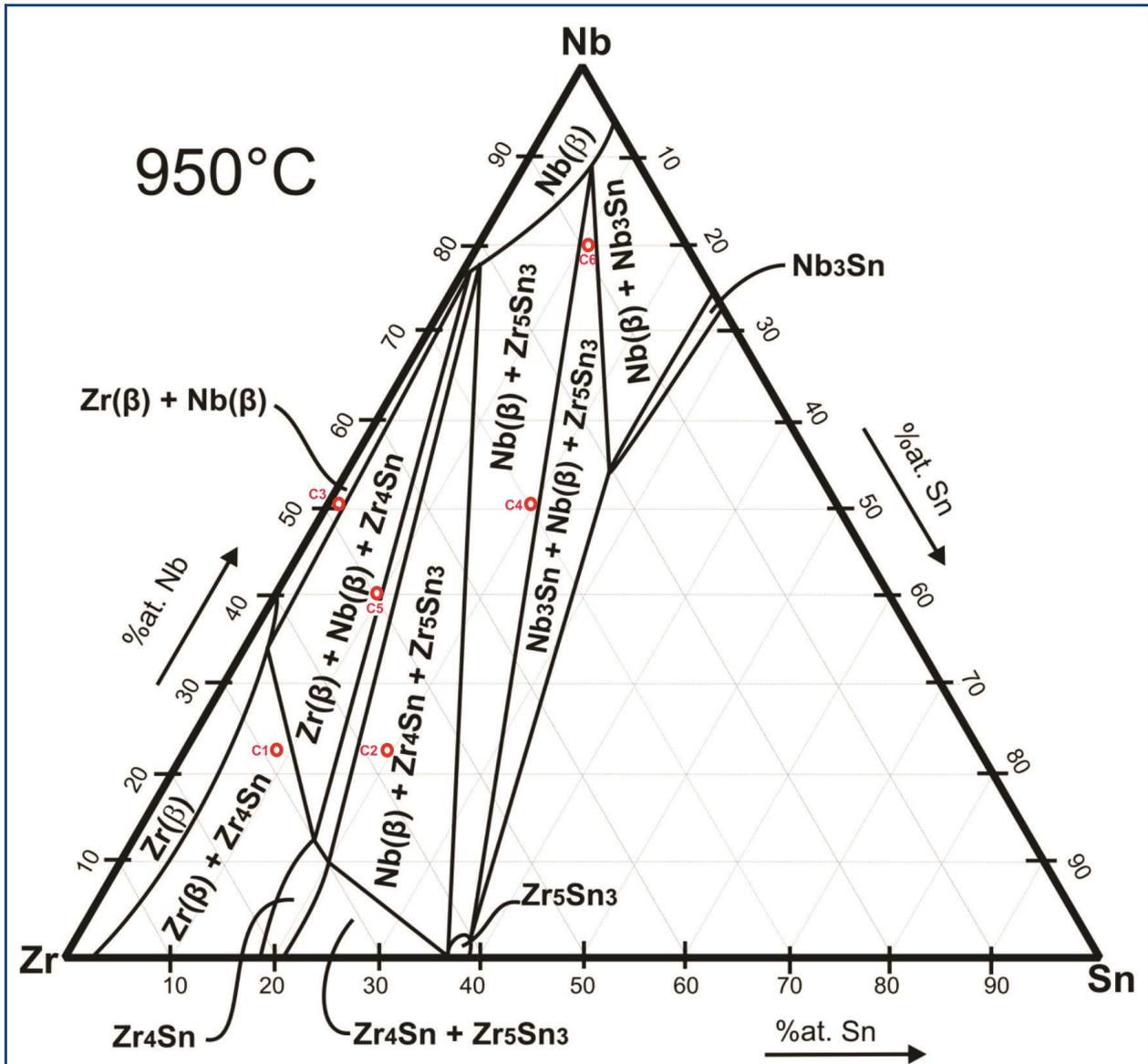


Figura 3.42. Diagrama de fases del sistema Nb-Sn-Zr propuesto en este trabajo para la isoterma 950°C.

(o) Composición nominal de las aleaciones.

3.3. Sistema Ternario Fe-Nb-Zr a 800 °C

A continuación se indicarán para las muestras analizadas (M1, M2, M3, M4), la identificación y caracterización de fases intermetálicas y sus respectivos campos asociados.

3.3.1. Aleaciones M1, M2 y M3

La Figura 3.43 muestra la microestructura característica de la aleación M1. Y en las Figuras 3.44 y 3.45 se pueden ver las micrografías obtenidas por microscopio óptico para las muestras M2 y M3.

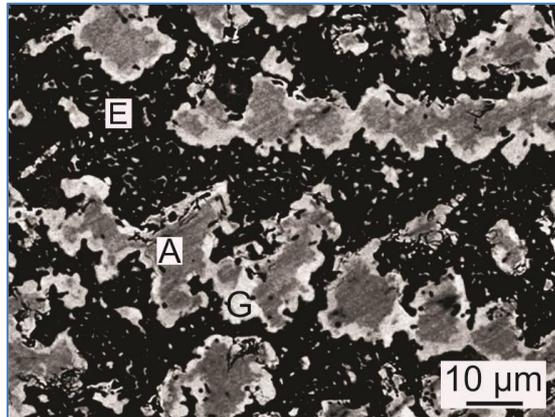
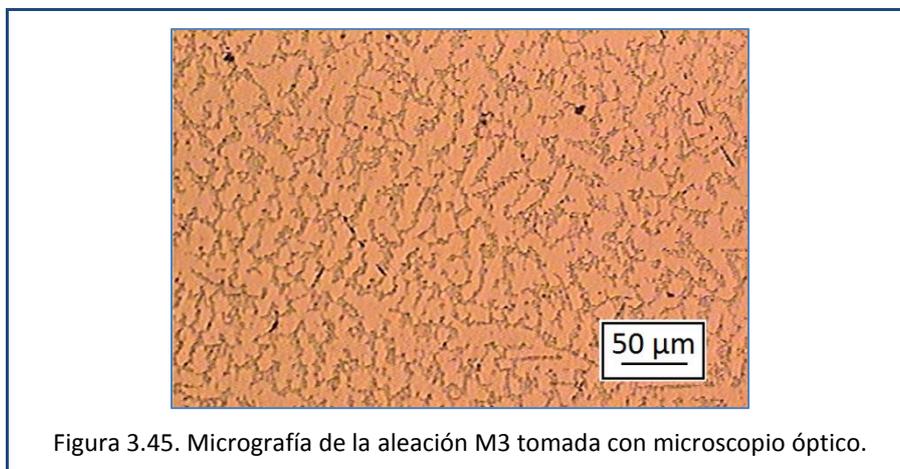


Figura 3.43. Micrografía de la aleación M1 tomada con microscopio electrónico de barrido con detector de electrones retrodifundidos.

Fases identificadas: A (gris): $ZrFe_2$ (C15); E (negro): $Fe(\alpha)$; G (blanco): $(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$ (C36).

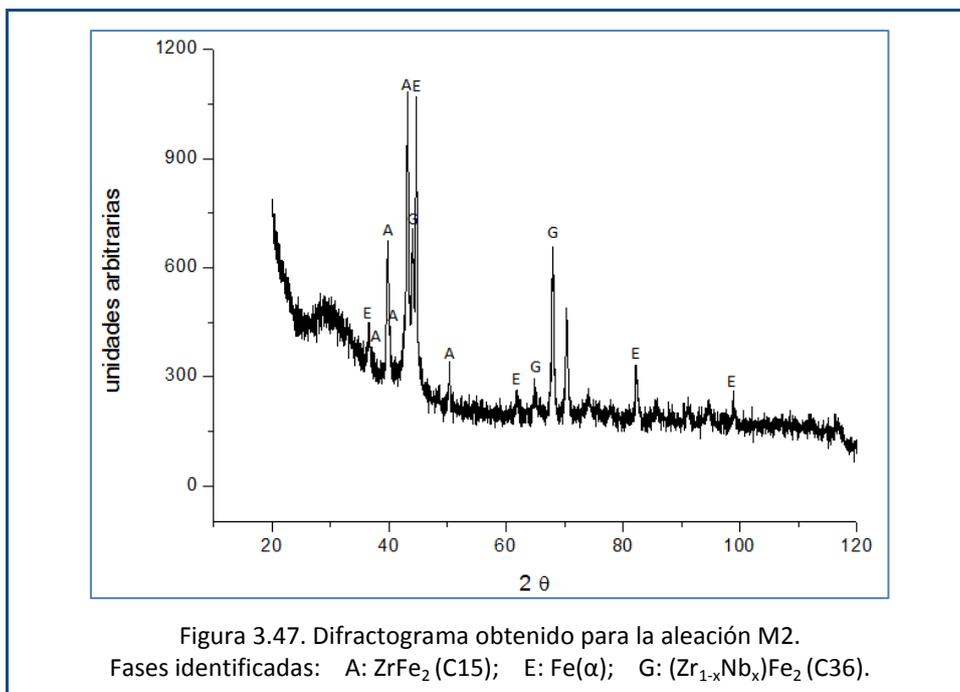
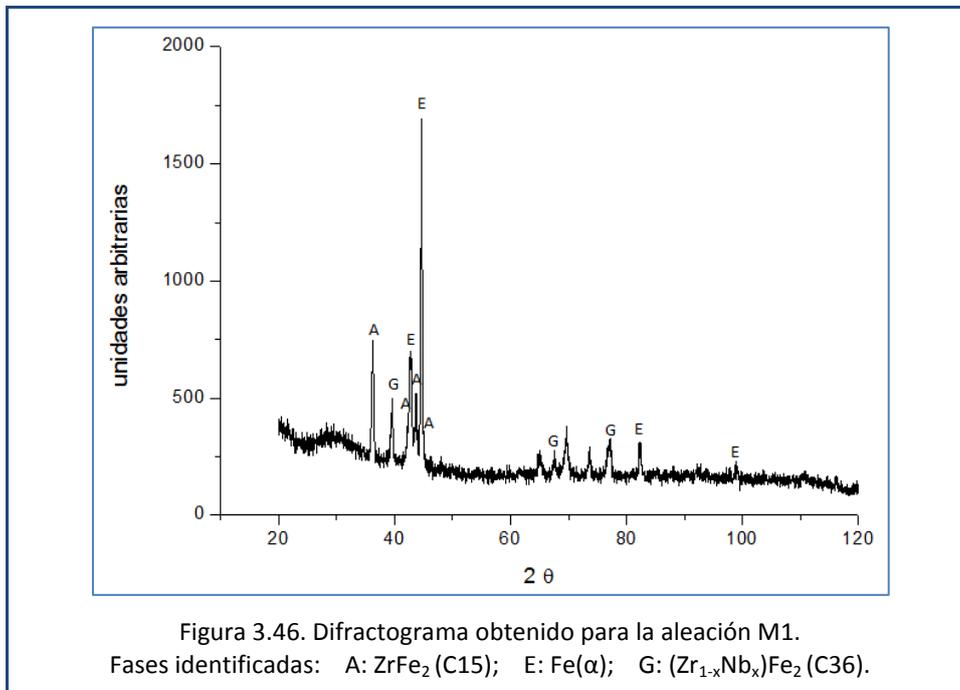
Las muestras M1, M2 y M3 se encontraron en un mismo campo de tres fases $[(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$ (C36) - $Fe(\alpha)$ - $ZrFe_2$ (C15)], por lo que sus micrografías son similares. Se midieron similares parámetros de red de la fase cúbica $Fe(\alpha)$ en los tres casos:

$a_{M1} = 2,8699 \text{ \AA}$; $a_{M2} = 2,8724 \text{ \AA}$; $a_{M3} = 2,8656 \text{ \AA}$. Estas pequeñas diferencias probablemente se deben a las variaciones de la concentración de Fe en las tres muestras analizadas ($\text{Fe}[\%_{\text{at}}]_{M1} = 81$, $\text{Fe}[\%_{\text{at}}]_{M2} = 80$, $\text{Fe}[\%_{\text{at}}]_{M3} = 83$).



También se midieron similares parámetros de red en la fase cúbica ZrFe_2 (C15) y en la fase hexagonal $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Fe}_2$ (C36). Los parámetros de red medidos en la fase cúbica ZrFe_2 (C15) fueron: $a_{M1} = 7,0155 \text{ \AA}$; $a_{M2} = 7,0101 \text{ \AA}$; $a_{M3} = 6,9247 \text{ \AA}$. Y los parámetros de red medidos en la fase hexagonal $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Fe}_2$ (C36) fueron: $a_{M1} = 4,9363 \text{ \AA}$, $c_{M1} = 16,1509 \text{ \AA}$; $a_{M2} = 4,9146 \text{ \AA}$, $c_{M2} = 16,0393 \text{ \AA}$; $a_{M3} = 4,8610 \text{ \AA}$, $c_{M3} = 15,9770 \text{ \AA}$. Estas pequeñas diferencias probablemente se deben a las diferencias de concentración de los elementos constitutivos de las aleaciones referidas.

A continuación, en las Figuras 3.46, 3.47 y 3.48 se podrán observar los difractogramas correspondientes a las aleaciones M1, M2 y M3, repectivamente.



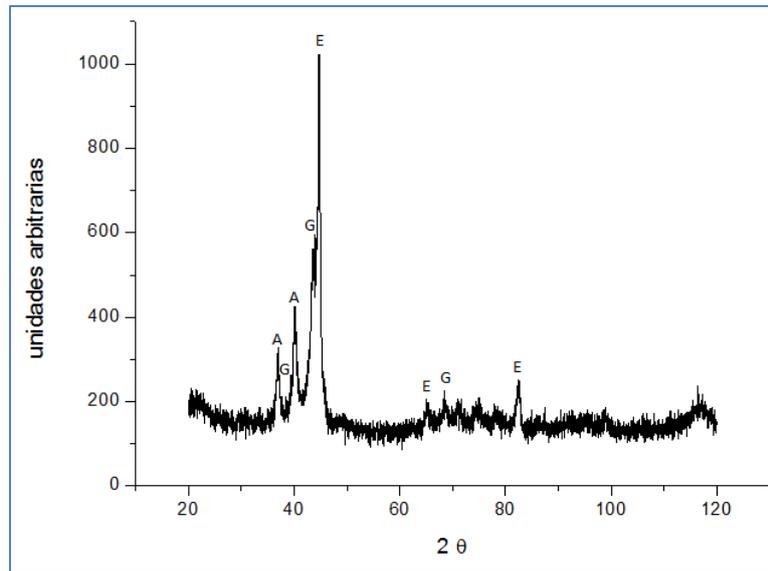


Figura 3.48. Difractograma obtenido para la aleación M3. Fases identificadas: A: $ZrFe_2$ (C15); E: $Fe(\alpha)$; G: $(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$ (C36).

3.3.2. Aleación M4

En la Figura 3.49 se puede observar una micrografía obtenida con microscopio óptico de la aleación M4.

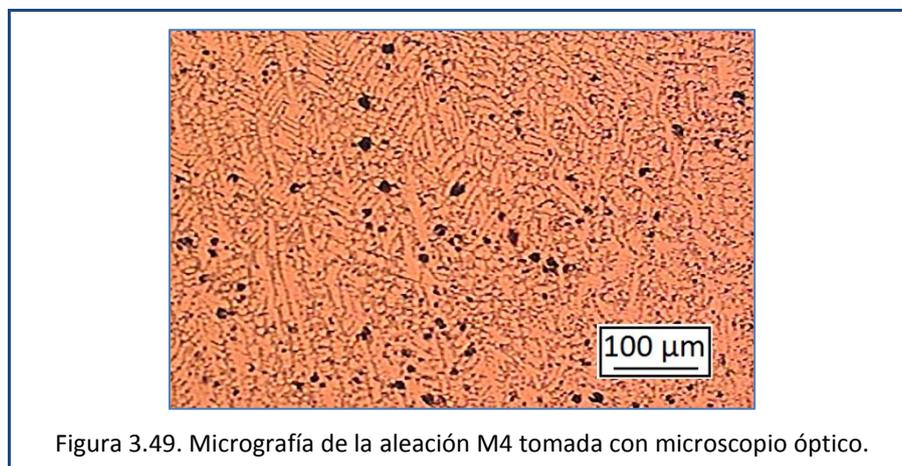


Figura 3.49. Micrografía de la aleación M4 tomada con microscopio óptico.

La aleación M4 se encuentra inscrita en un campo de tres fases $[(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$ (C36) - $Fe(\alpha)$ - Fe_2Nb (C14)]. Debido a la baja cantidad de fase Fe_2Nb (C14) y las superposiciones máximas entre las fases Fe_2Nb (C14) y $(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$ (C36), no se pudieron encontrar los parámetros reticulares utilizando difracción de rayos X.

De acuerdo con Kanematsu [1969Kan] la estructura $MgNi_2$ tiene patrones de rayos X similares al tipo $MgZn_2$, por lo que es difícil distinguir entre el tipo de estructura $MgNi_2$ y el tipo de estructura $MgZn_2$ mediante el uso de técnicas de difracción de rayos X.

Dado que la fase $(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$ (C36) es una fase tipo $MgNi_2$ y la fase Fe_2Nb (C14) es una fase tipo $MgZn_2$ (ver Capítulo 1), ambas fases de interés presentan patrones de difracción de rayos X similares (ver Figura 3.50). Sin embargo, utilizando microanálisis dispersivo en longitud de onda (WDS) en la microsonda electrónica, fue posible discriminarlas y medirlas. Como se muestra en la Figura 3.51, mediante microscopio electrónico de barrido se observaron tres fases.

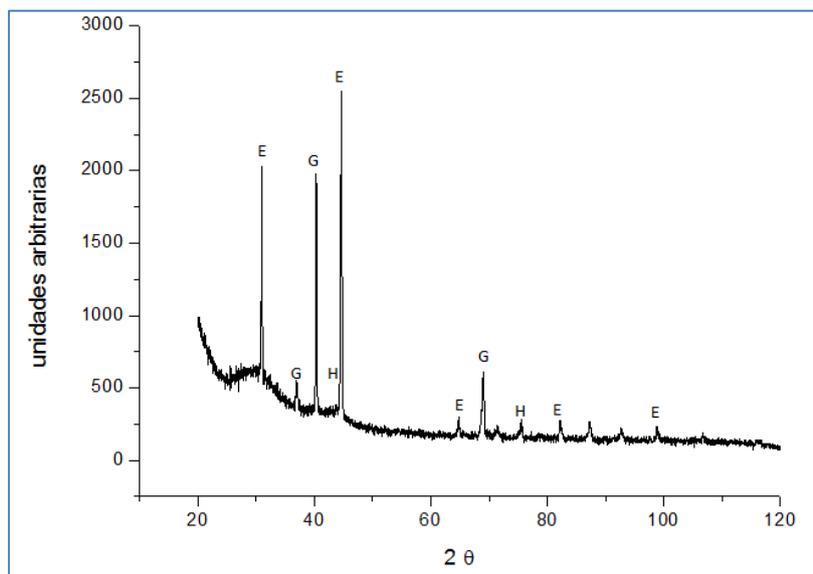
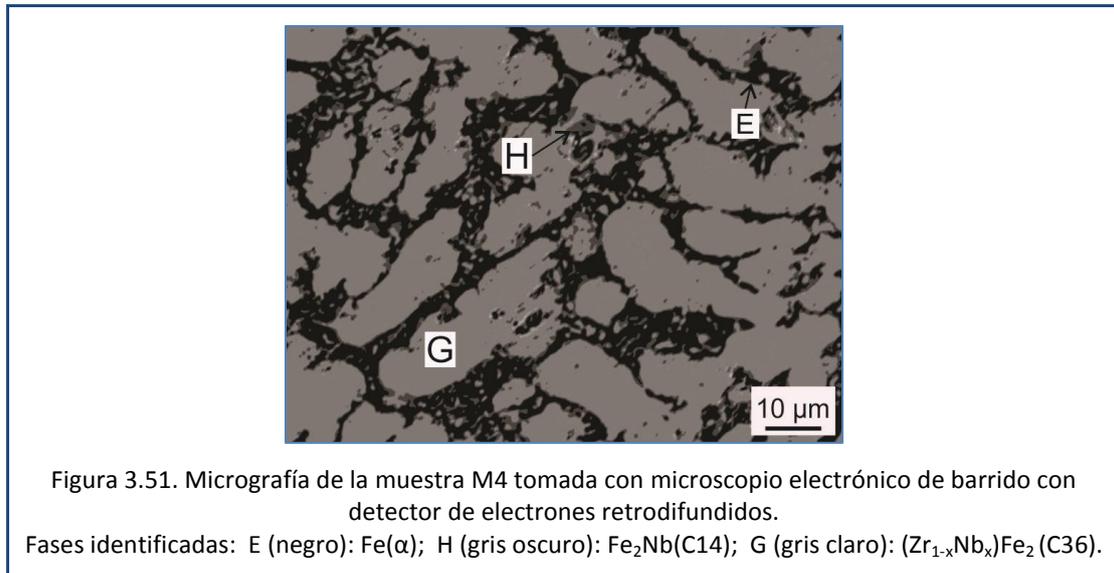


Figura 3.50. Difractograma obtenido para la aleación M4.
Fases identificadas: E: $Fe(\alpha)$; G: $(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$ (C36); H: Fe_2Nb (C14).



3.3.3. Resumen del Sistema Ternario Fe-Nb-Zr a 800 °C

A partir de los análisis metalográficos, las mediciones cuantitativas de microsonda electrónica y la determinación de estructuras cristalinas con difracción de rayos X, se pudieron determinar las características de las diferentes regiones del diagrama de fases del sistema ternario Fe-Nb-Zr para el corte isotérmico de 800 °C. En la Tabla 3.3 se resumen, para cada muestra las fases identificadas, su estructura cristalina y composición.

La estructura cristalina fue obtenida a partir de los resultados de difracción con rayos X y las composiciones químicas a partir de las mediciones con el microscopio electrónico con EDS⁶ y de los resultados de WDS⁷ en la microsonda electrónica.

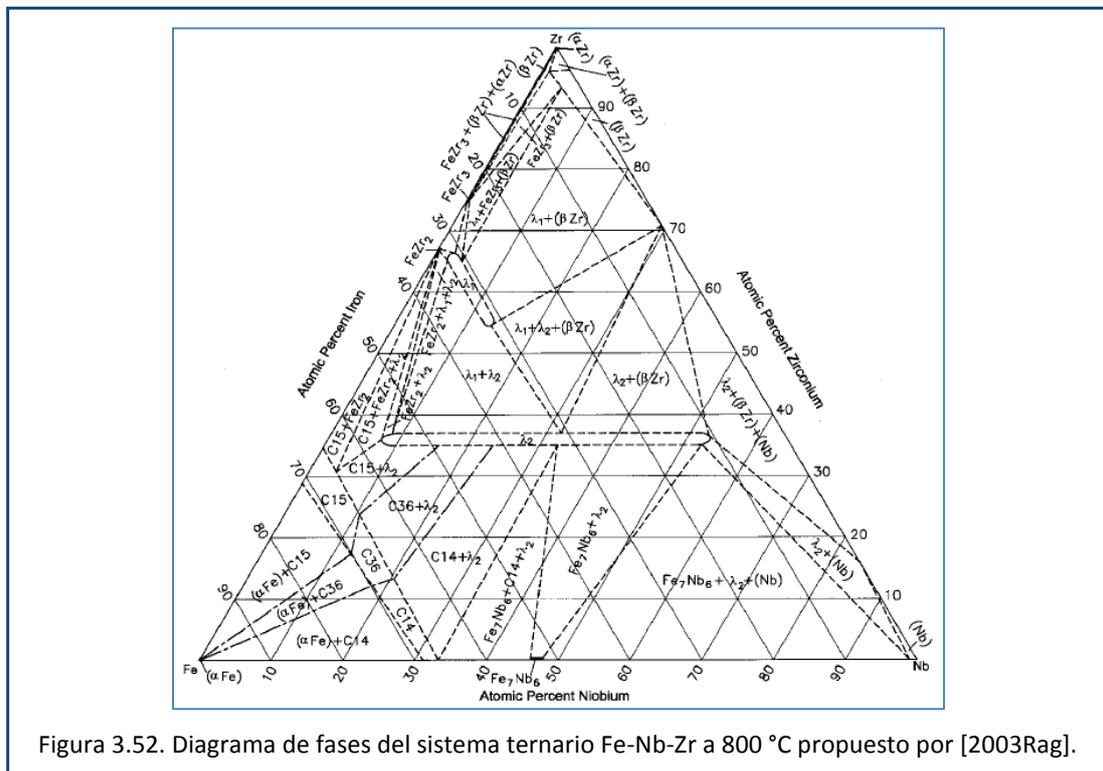
⁶ Detector dispersivo en energía.

⁷ Microanálisis dispersivo en longitud de onda.

Tabla 3.3. Fases identificadas, estructura cristalina y composición de las mismas para cada muestra del sistema Fe-Nb-Zr a 800 °C.

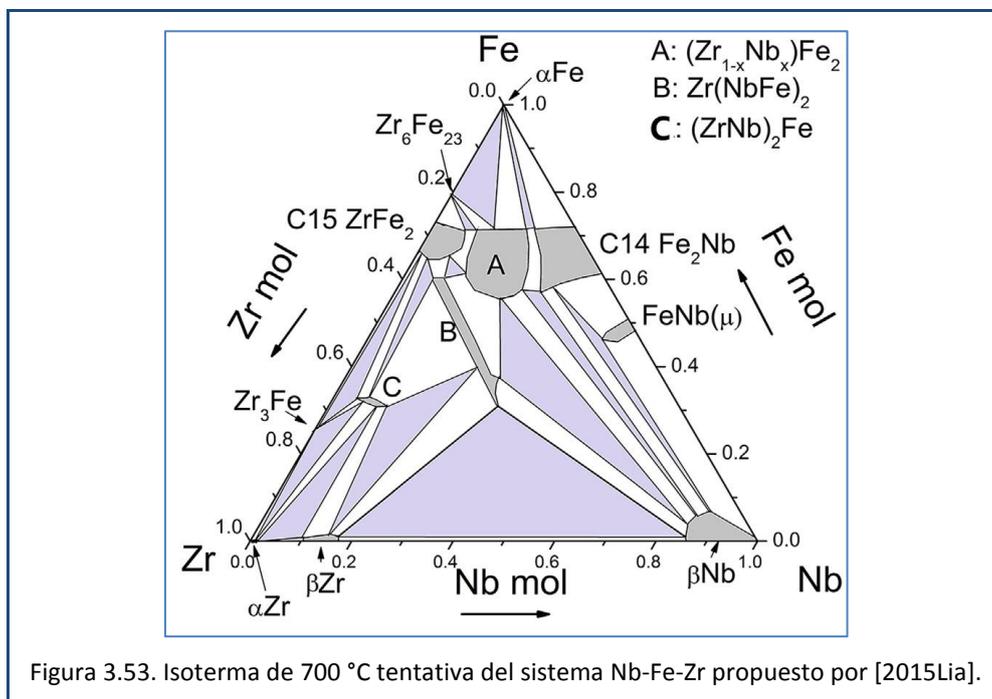
Muestras	Nro. de Fases	Fases identificadas	Estructura cristalina		Composición [%at]		
			Simetría	Tipo	Fe	Nb	Zr
M1	3	Fe(α)	Cúbica	W	98,7	0,6	0,7
		ZrFe ₂ (C15)	Cúbica	Cu ₂ Mg	71,4	2	26,6
		(Zr _{1-x} Nb _x)Fe ₂ (C36)	Hexagonal	Ni ₂ Mg	72,4	13,7	13,9
M2	3	Fe(α)	Cúbica	W	98,8	0,5	0,7
		ZrFe ₂ (C15)	Cúbica	Cu ₂ Mg	71,4	6,0	22,6
		(Zr _{1-x} Nb _x)Fe ₂ (C36)	Hexagonal	Ni ₂ Mg	72,3	12,7	15,0
M3	3	Fe(α)	Cúbica	W	98,5	0,8	0,7
		ZrFe ₂ (C15)	Cúbica	Cu ₂ Mg	71,5	3,9	24,6
		(Zr _{1-x} Nb _x)Fe ₂ (C36)	Hexagonal	Ni ₂ Mg	72,5	14,7	12,8
M4	3	Fe(α)	Cúbica	W	98,0	1,0	1,0
		(Zr _{1-x} Nb _x)Fe ₂ (C36)	Hexagonal	Ni ₂ Mg	71,8	18,7	9,5
		Fe ₂ Nb (C14)	Hexagonal	MgZn ₂	69,8	24,2	6,0

Los resultados obtenidos difieren de los propuestos por [2003Rag]. En la esquina rica en Fe, [2003Rag] propone tres campos de dos fases [Fe₂Nb (C14) - Fe(α)], [ZrFe₂ (C15) - Fe(α)] y [(Zr_{1-x}Nb_x)Fe₂ (C36) - Fe(α)] como se muestra en la Figura 3.52.



En el presente trabajo, en la esquina rica en Fe, se encontró la existencia de dos campos trifásicos $[(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$ (C36) - $Fe(\alpha)$ - $ZrFe_2$ (C15)] y $[(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$ (C36) - $Fe(\alpha)$ - Fe_2Nb (C14)] y la existencia de tres campos bifásicos $[(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$ (C36) - $Fe(\alpha)$], $[Fe(\alpha)$ - Fe_2Nb (C14)] y $[Fe(\alpha)$ - $ZrFe_2$ (C15)].

Estos resultados obtenidos a 800 °C se asemejan a los propuestos por [2015Lia] en la esquina rica en Fe a 700 °C, representados en la Figura 3.53.



La composición de la fase $ZrFe_2$ (C15) de [2015Lia] es similar a la obtenida en este trabajo.

La fase Fe_2Nb (C14) de [2015Lia] admite hasta 14 %_{at} Zr a 700 °C, mientras que para 800 °C la solubilidad del Zr se limita a 6 %_{at}.

La principal discrepancia con [2015Lia] se relaciona a que no se encontró la fase $Fe_{23}Zr_6$, podría deberse a que dicha fase se forma a temperaturas menores que la analizada.

Capítulo 4: Conclusiones y Diagramas Ternarios Resultantes

Los resultados obtenidos en el presente trabajo se resumen en los diagramas de fases correspondientes a los sistemas ternarios Fe-Sn-Zr a 800 °C, Nb-Sn-Fe a 950 °C y Fe-Nb-Zr a 800 °C.

Es importante destacar que para llegar a esta conclusión final se aprovecharon las distintas informaciones que brinda cada una de las técnicas utilizadas, lo que las hace complementarias entre sí. Esta característica aporta a la confiabilidad de los resultados experimentales obtenidos.

4.1. Sistema Ternario Fe-Sn-Zr a 800 °C

Los resultados obtenidos en el presente trabajo, a partir de los análisis metalográficos, las mediciones cuantitativas de microsonda y la determinación de estructuras cristalinas con rayos X, admiten la proposición del corte isotérmico del diagrama de fases del sistema ternario Fe-Sn-Zr a 800 °C, que se presenta en la Figura 3.14.

Sobre este diagrama se puede decir:

1. Están propuestas para este sistema a 800 °C, siete fases ternarias. En el presente trabajo fueron investigadas la existencia de, por lo menos, cuatro nuevas composiciones

ternarias en la región estudiada a esta temperatura: la fase X', la fase Y, la fase Fe₆Sn₆Zr y la fase ZrFe₂ (C36).

Las otras tres fases son: la fase N previamente investigada [2000Nie] (también observada en este trabajo), la fase X'' (teniendo en cuenta los resultados de [2010Sav] a 900 °C) y la fase θ [2000Nie, 2006Nie].

2. La estructura cúbica ZrFe₂ (C15) muestra un nivel alto de solubilidad en Sn (casi del 12%) y la estructura hexagonal ZrFe₂ (C36) presenta un amplio campo de una sola fase a 800 °C. Algo similar es observado a 900 °C [2010Sav].

3. La región ternaria entre el binario Fe-Sn y Fe₆Sn₆Zr fue completada por el diagrama binario de Okamoto [1993Oka]. Conforme a ello, los triángulos demarcados son: [Fe(α) - Fe₅Sn₃ - Fe₆Sn₆Zr], [Fe₅Sn₃ - Fe₃Sn₂ - Fe₆Sn₆Zr] y [Fe₃Sn₂ - Sn - Fe₆Sn₆Zr].

4. La región entre las composiciones ZrFe₂ (C15), Zr₅Sn₃ y la zona rica en Zr es idéntica a la propuesta por [2006Nie] a 800 °C. Entre ZrFe₂ (C15) y el Zr puro se observaron dos compuestos intermedios a 800 °C: Zr₃Fe y Zr₂Fe, mientras que a 900 °C fue observada solamente el compuesto Zr₂Fe.

5. Los triángulos [Fe(α) - Fe₆Sn₆Zr - Y], [ZrFe₂ (C36) - Y - N], [ZrFe₂ (C15) - ZrFe₂ (C36) - N], [N - ZrSn₂ - X''], [X'' - ZrSn₂ - Zr₅Sn₄], [N - X'' - X'] y [X' - X'' - Zr₅Sn₄] fueron trazados teniendo en cuenta los resultados de [2010Sav] a 900 °C.

4.2. Sistema Ternario Nb-Sn-Zr a 950 °C

A partir de los análisis metalográficos, las mediciones cuantitativas de microsonda y la determinación de estructuras cristalinas con rayos X, se pudieron determinar las

características de las diferentes regiones del diagrama de fases del sistema ternario Nb-Sn-Zr para el corte isotérmico de 950°C.

Con esta información se elaboró el diagrama de fases del sistema ternario Nb-Sn-Zr sobre la isoterma 950°C, que se muestra en la Fig. 3.42, donde se trazaron los límites de fases y se identificaron los campos de existencia de una, dos y tres fases.

Respecto a este diagrama, se puede concluir:

1. Están propuestas para este sistema, a 950 °C, tres regiones trifásicas compuestas por [Nb(β) - Zr₄Sn - Zr₅Sn₃]; [Nb(β) - Zr₄Sn - Zr(β)] y [Nb(β) - Nb₃Sn - Zr₅Sn₃].
2. El campo de tres fases (Zr₄Sn - Nb(β) - Zr₅Sn₃) se encuentra en una zona donde [1990Kor] trazó líneas predictivas, que no se correspondieron con los resultados obtenidos en este trabajo.
3. La estructura cúbica Zr₄Sn muestra un nivel alto de solubilidad en Nb (aproximadamente del 13%_{at}) y la estructura hexagonal Zr₅Sn₃ tiene solubilidad de 6%_{at} Nb.
4. La fase cúbica Nb₃Sn admite hasta 21 %_{at} Zr a 950 °C. Probablemente el Zr se sitúa en alguno de los intersticios tetraédricos ocupados normalmente por el Nb.

4.3. Sistema Ternario Fe-Nb-Zr a 800 °C

Este diagrama fue trazado a partir de los resultados obtenidos en este trabajo, analizando aleaciones después de largos tiempos de recocido, junto con resultados preliminares publicados en trabajos previos [2002Gra, 2002Ste, 2003Rag, 2011Voß, 2015Lia]. En la Figura 3.54 se muestra el diagrama de fases del sistema Fe-Nb-Zr a 800 °C en la esquina rica en Fe.

Sobre este diagrama, se puede concluir:

1. Para este sistema a 800 °C están propuestas dos regiones trifásicas compuestas por $[(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2 (C36) - Fe(\alpha) - ZrFe_2 (C15)]$ y $[(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2 (C36) - Fe(\alpha) - Fe_2Nb (C14)]$ y tres campos bifásicos $[(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2 (C36) - Fe(\alpha)]$, $[Fe(\alpha) - Fe_2Nb (C14)]$ y $[Fe(\alpha) - ZrFe_2 (C15)]$.
2. La principal discrepancia con [2015Lia] se relaciona con que la fase $Fe_{23}Zr_6$ expuesta no se correspondió con los resultados obtenidos en este trabajo.
3. A partir del diagrama de fases del sistema Fe-Nb-Zr a 700 °C de [2015Lia], se propone el diagrama del sistema Fe-Nb-Zr a 800 °C.

4.4. Proyecciones y continuidad para este trabajo

Para el sistema ternario Fe-Sn-Zr a 800 °C, se podría analizar con mayor profundidad las estructuras cristalinas aún no resueltas de las fases Y, X' y X''.

En el sistema ternario Nb-Sn-Zr a 950 °C, se podría estudiar las fases presentes en toda la zona rica en Sn, que aún no fue determinada.

Se considera que para completar el trabajo que inició [2003Rag] sobre el sistema Fe-Nb-Zr a 800 °C, este diagrama debe terminar de ser trazado a partir de nuevos trabajos experimentales.

Anexo A

En este anexo se desarrollan brevemente algunas definiciones y conceptos relacionados a los diagramas de fases y las estructuras cristalinas en general. Existe abundante bibliografía sobre este tema. Para el presente trabajo se han consultado, entre otros, los textos de Porter y Esterling [1992Por] y Gernot Kostorz [2001Kos].

A.1. Definiciones relacionadas a diagramas de fases

A.1.1 Fase: Se define como el conjunto de cada una de las partes de un sistema con iguales propiedades físicas y químicas.

A.1.2 Diagrama de equilibrio de fases o diagrama de fases: Es la forma gráfica más usual para representar las zonas o campos de existencia de las diferentes fases presentes en un sistema en función de diferentes variables termodinámicas. Un sistema queda termodinámicamente definido cuando se conocen la presión, la temperatura y la composición de cada una de las fases.

En metalurgia los diagramas de fases más comunes son aquellos en los que la presión se mantiene constante y son variables la composición y la temperatura. Una composición y una temperatura determinan un punto en dicho diagrama.

La información de las fases que se esperan encontrar en un sistema en equilibrio se obtiene observando el campo en que se encuentra dicho punto dentro del diagrama.

A.1.3 Regla de las fases de Gibbs: Es una herramienta de análisis muy útil para los diagramas de fases. Fue deducida por Gibbs mediante consideraciones termodinámicas. Es el fundamento teórico de los diagramas de fases y junto con otras relaciones termodinámicas permite dar reglas para la construcción de diagramas.

Permite deducir el número máximo de fases que pueden existir en un sistema dado. Se puede expresar de la siguiente manera: “el número de fases F que se encuentran en equilibrio en un sistema, sumado al número de grados de libertad o variancia V del sistema es igual al número de componentes C más dos”: $F + V = C + 2$

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

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

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

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

A.1.4 Solución sólida binaria metálica: Es aquella mezcla en estado sólido en la cual los átomos de dos metales están homogéneamente distribuidos en la red cristalina.

En forma general, la distribución del soluto en la red del solvente puede presentarse de dos maneras:

(1) el átomo del soluto ocupa los intersticios de la red del solvente, en este caso se llama solución sólida de tipo intersticial;

(2) el átomo del soluto reemplaza átomos del solvente en la red, en este caso se llama solución sólida tipo sustitucional.

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

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

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

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

A.1.5 Fases intermedias o compuestos intermetálicos: Toda fase que no sea componente puro o solución sólida se denomina fase intermedia, o compuesto intermetálico. Estos cristalizan con estructura diferente a la de cada elemento componente y quedan definidos por su composición química, su sistema cristalino y parámetro de red. Su rango de composición es pequeño, pudiendo quedar restringido en ocasiones a la composición estequiométrica.

A.1.6 Diagramas binarios: Se definen para sistemas de dos componentes. Si se aplica la regla de las fases de Gibbs a un sistema de este tipo (manteniendo la presión constante) se observa que se encuentran dominios o campos de una, dos y tres fases en equilibrio: $C = 2 \Rightarrow V = 3 - F$.

En campos de una fase: $F = 1 \Rightarrow V = 2$, la temperatura y la presión varían independientemente, por lo que se llaman bivariantes.

En campos de dos fases: $F = 2 \Rightarrow V = 1$, si se fija una de las variables la otra queda determinada. En este caso se denominan monovariantes.

Cuando tres fases están en equilibrio: $V = 0$, tanto la temperatura como la composición están fijos, y se denominan invariantes.

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

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

Casos típicos de invariantes tipo eutécticos son los siguientes:

- Eutéctico $L \rightleftharpoons S_1 + S_2$
- Monotéctico $L_1 \rightleftharpoons L_2 + S_1$
- Eutectoide $S_1 \rightleftharpoons S_2 + S_3$

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

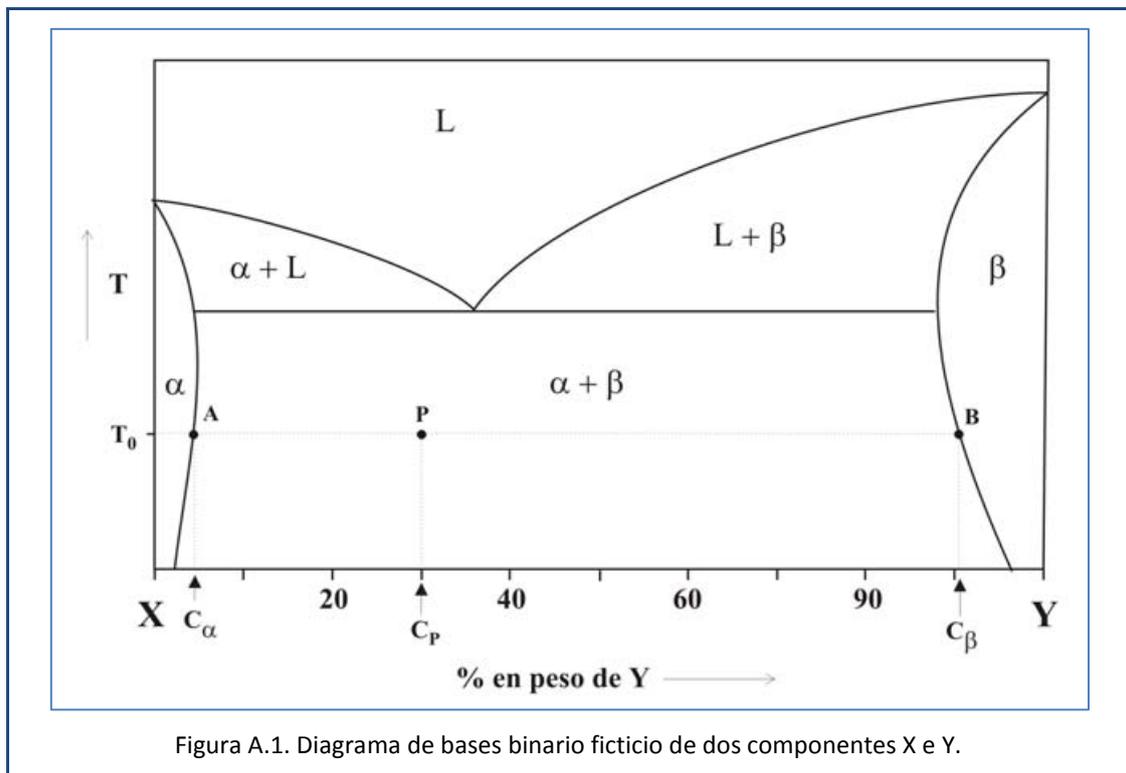
Casos típicos de invariantes tipo peritéticos son los siguientes:

- Peritético $L + S_1 \rightleftharpoons S_2$
- Sintético $L_1 + L_2 \rightleftharpoons S$
- Peritectoide $S_1 + S_2 \rightleftharpoons S_3$

A.1.7 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 A.1 el punto P representa la ubicación en un diagrama de fases binario ficticio (de componentes X e Y) de una aleación de composición C_p a una temperatura T_0 .



A esta temperatura y para esta composición se encuentran en equilibrio la fase α de composición C_α y la fase β de composición C_β .

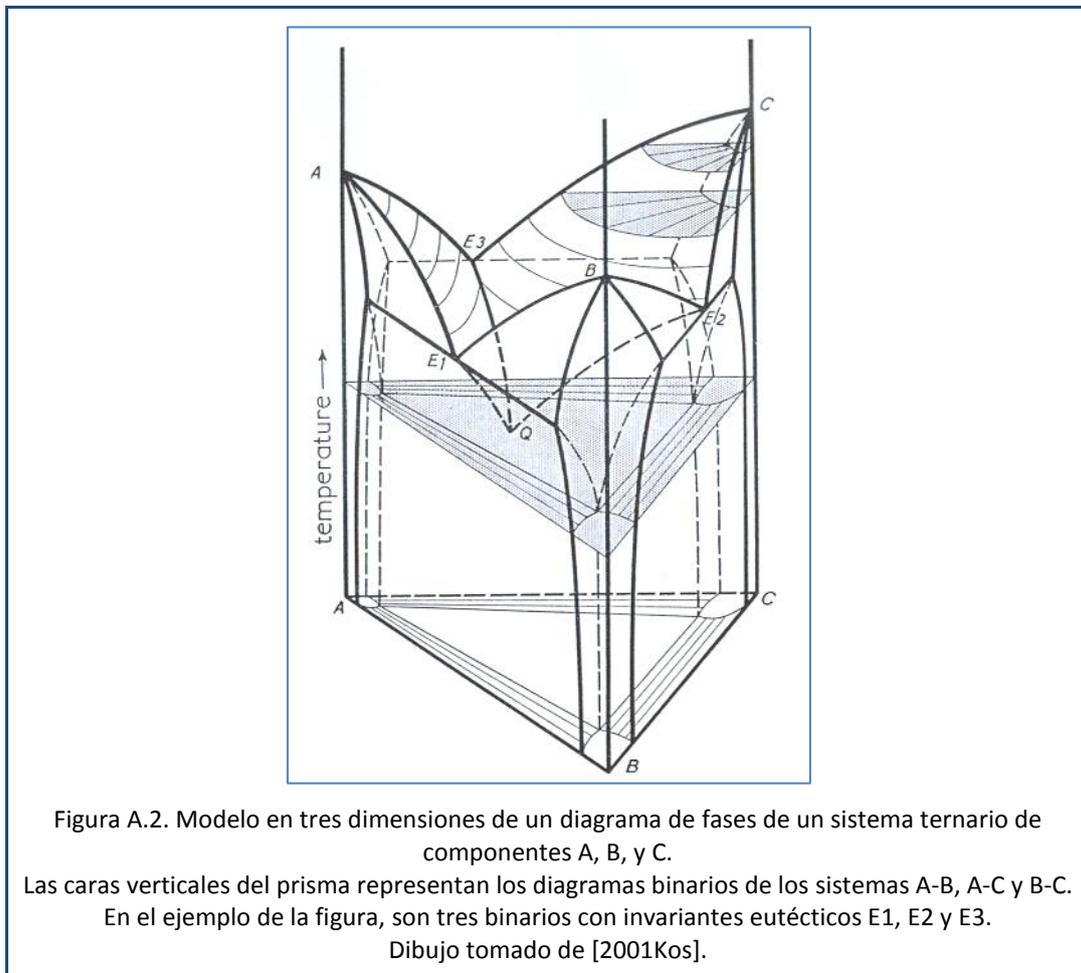
La regla de la palanca permite establecer las siguientes relaciones:

$$\frac{\text{masa de fase } \alpha}{\text{masa total de la aleación}} = \frac{PB}{AB} = \frac{C_\beta - C_p}{C_\beta - C_\alpha}$$

$$\frac{\text{masa de fase } \beta}{\text{masa total de la aleación}} = \frac{PA}{AB} = \frac{C_p - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha}$$

A.1.8 Diagramas ternarios: La representación de un diagrama de equilibrio de fases de un sistema ternario necesita un modelo tridimensional. Se requieren dos dimensiones para indicar la variación en composición y una tercera dimensión para la variación de temperatura. El diagrama consiste en un prisma de base triangular en cuyos lados se encuentran los diagramas binarios de los componentes puros de cada extremo. La altura del prisma representa la temperatura del sistema.

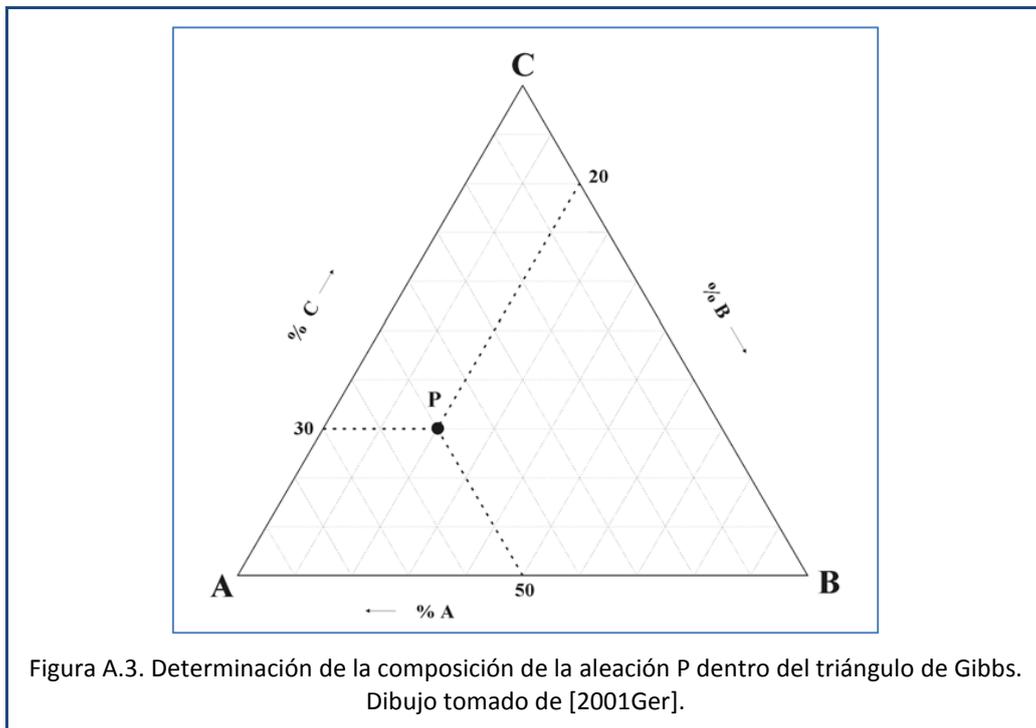
En la figura A.2 se muestra un diagrama ternario ficticio completo de componentes puros A, B y C. Tres binarios tipo eutécticos conforman los lados del prisma.



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

La composición de una aleación ternaria puede ser indicada en el triángulo equilátero (plano horizontal en el prisma, perpendicular al eje de temperatura) cuyos vértices representan el 100 % de los componentes puros de la aleación. Este marco de referencia triangular se conoce como triángulo de Gibbs.

Tomemos como ejemplo el triángulo dibujado en la Figura A.3. Los componentes puros de los vértices están indicados con las letras A, B y C. Se acostumbra subdividir el triángulo con líneas equidistantes paralelas a los lados del triángulo marcando, por ejemplo, intervalos de 10 % en porcentaje atómico o en peso. De este modo todos los puntos sobre una línea paralela al lado BC contienen el mismo porcentaje de A. Las líneas paralelas al lado AC representan los puntos de composición B constante, y las líneas paralelas al lado AB representan los puntos de composición C constante.



Por ejemplo, la aleación de composición indicada con la letra P en el triángulo de Gibbs de la figura A.3 tiene una composición: A 50 % - B 20 % - C 30 %.

A.1.9 Cortes isotérmicos en diagramas ternarios: Como vimos, el diagrama ternario completo puede ser representado únicamente mediante un modelo tridimensional. Es difícil tratar con tales modelos aún en los sistemas ternarios más sencillos. Es más usual describir los diagramas ternarios por medio de secciones o cortes planos horizontales del prisma tridimensional. Tales secciones se denominan cortes isotérmicos, y representan diagramas bidimensionales de las fases presentes a una temperatura dada.

En la figura A.2 antes expuesta se observa un corte isotérmico (sombreado en perspectiva y también proyectado sobre la base del prisma) a una temperatura por debajo del eutéctico ternario Q. Este corte se muestra en la figura A.4.

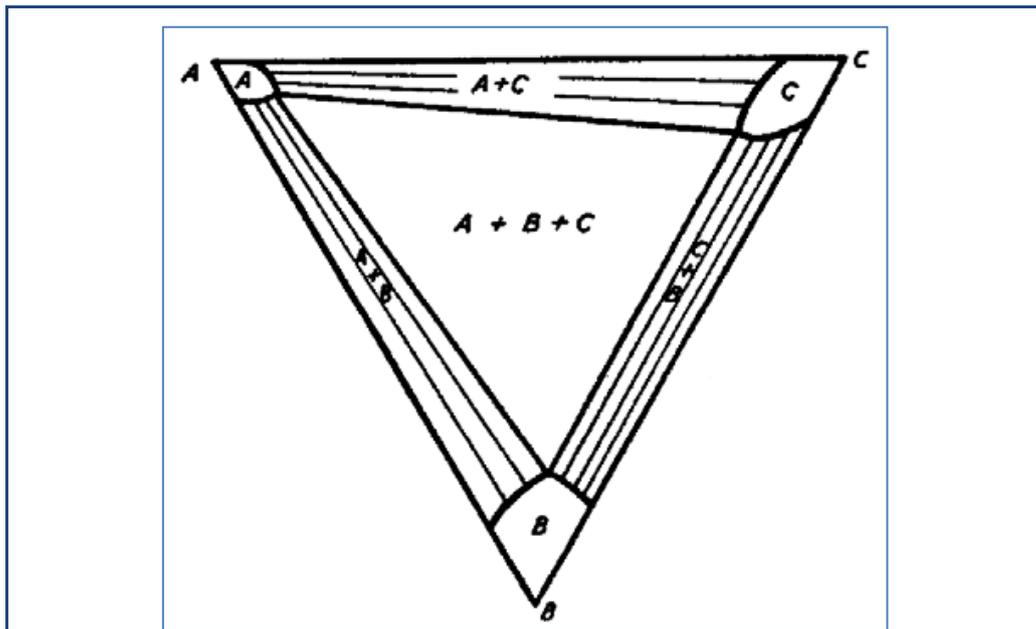


Figura A.4. Corte isotérmico por debajo del eutéctico ternario Q del diagrama tridimensional de la figura A.2.

Están indicados los campos de una fase (A, B y C), los campos de dos fases (A+B, A+C y C+B) con sus líneas de compatibilidad (tie-lines) y el campo triangular de tres fases (A + B + C).

Dibujo tomado de [2001Ger].

Se pueden resaltar los siguientes detalles:

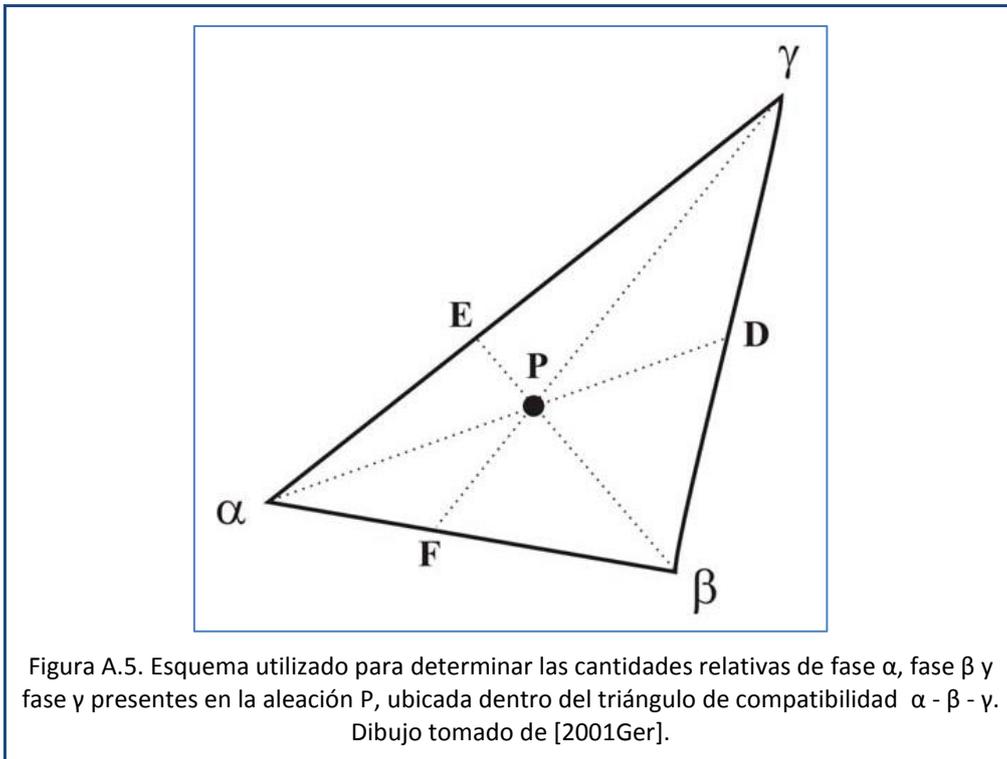
1. Los campos de una fase están representados por áreas blancas. Tal es el caso de las áreas A, B y C que corresponden a los campos de las soluciones sólidas

ternarias provenientes de los componentes puros A, B y C. Las líneas que limitan estas áreas representan las composiciones de la fase en equilibrio con otras fases.

2. Los campos de dos fases están representados por áreas atravesadas por líneas denominadas líneas de compatibilidad (tie-lines en inglés). Todas las aleaciones cuyas composiciones se encuentren sobre una de estas líneas consisten de dos fases, siempre de la misma composición, y sobre las cuales se puede aplicar la regla de la palanca para sistemas binarios para encontrar las cantidades relativas de cada una de las fases. En la figura del ejemplo se pueden observar tres campos de dos fases: $A + B$, $A + C$ y $B + C$.
3. El campo de tres fases está representado por un triángulo, denominado triángulo de compatibilidad (tie-triangle en inglés). Todas las aleaciones con composición ubicada dentro de este triángulo presentan las mismas tres fases en equilibrio, cuyas composiciones están dadas por los vértices. En la figura del ejemplo se observa un triángulo de compatibilidad: $A + B + C$.

A.1.10 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 A.5.

En esta figura el punto P representa la composición de una aleación dentro del triángulo de compatibilidad de las fases α , β y γ . Si se trazan rectas que partan desde cada uno de los vértices α , β y γ , y que pasen por el punto P, las mismas intersectan los lados opuestos del triángulo en los puntos D, E y F respectivamente.



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

$$\frac{\text{masa de fase } \alpha}{\text{masa total de la aleación}} = \frac{DP}{D\alpha}$$

$$\frac{\text{masa de fase } \beta}{\text{masa total de la aleación}} = \frac{EP}{E\beta}$$

$$\frac{\text{masa de fase } \gamma}{\text{masa total de la aleación}} = \frac{FP}{F\gamma}$$

A.2. Cristalografía de las estructuras

A.2.1 Simetría de una sustancia cristalina: Una operación de simetría es una transformación de un objeto de modo que la situación resultante no se puede distinguir del inicial. Todas las operaciones de simetría (o los elementos de simetría correspondientes) se pueden dividir en rotaciones adecuadas alrededor de ciertos ejes y rotaciones inadecuadas (rotoinversiones) que surgen como combinación de una rotación con la inversión en un punto.

A.2.2 Notación Cristalográfica Internacional ó de Hermann-Mauguin: La notación cristalográfica internacional representa un eje propio mediante un número (1, 2, 3, 4 ó 6) correspondiente a su orden, es decir, al número de rotaciones elementales consecutivas que restaurarán el objeto a su orientación inicial. Por ejemplo, 4 representa el cuádruple eje, que consta de cuatro rotaciones posibles: por 90, 180, 270 y 360, donde la última rotación, por 360 (efectivamente equivalente a 0 rotación), es trivial y no mueve el objeto en absoluto. El eje N implica N rotaciones individuales por $n \times 360/N$ (donde $1 \leq n \leq N$). Las rotoinversiones están representadas por un número con una barra arriba, por ejemplo $\bar{6}$ (pronunciado seis barra).

Si la notación para el eje es $\bar{1}$, representa un centro de simetría trivial, ya que el componente rotacional de este eje es 360° . Si es $\bar{2}$ es equivalente a la reflexión en un plano de simetría perpendicular a la dirección del eje. El símbolo $\bar{2}$ no se utiliza y se usa en su lugar al símbolo m , que representa al espejo.

Los objetos reales, finitos, pueden (y normalmente es así) poseer varios elementos de simetría simultáneamente. Sin embargo, la acción combinada de dos operaciones de simetría debe dar lugar a una transformación que corresponda a un elemento de simetría existente de ese objeto.

Todos los ejes de rotación (adecuados e inadecuados) deben pasar por el centro del objeto. Por lo tanto siempre hay al menos un punto que sigue siendo invariable, es decir, que no se mueve bajo la acción de cualquiera de las operaciones de simetría.

Un símbolo de grupo consta de un máximo de tres lugares que describen la simetría de varias direcciones según el sistema de cristal. Por ejemplo:

- En el sistema triclínico, el único término describe la presencia ($\bar{1}$) o ausencia (1) de un centro de inversión.
- El primer término de un símbolo tetragonal describe la simetría del eje z. Si en el plano (xy) también hay direcciones simétricas serán descritas en el segundo término (x e y), y en el tercero sus diagonales.
- La convención en los sistemas hexagonal y trigonal es como en el sistema tetragonal
- Un símbolo cúbico se distingue por un “3” en el segundo lugar, que hace referencia a las cuatro diagonales del cuerpo de un cubo. El primer término describe la simetría de los ejes x, y y z equivalentes. El tercer término (si es necesario) está reservado para las diagonales del plano entre las direcciones axiales.

De la misma manera que los conjuntos de elementos de simetría puntual combinados en grupos puntuales se utilizaron para describir la simetría de objetos finitos (cristales), las combinaciones de operaciones de simetría de redes cristalinas infinitas y periódicas corresponden a los 230 grupos espaciales. Sólo 65 de los grupos espaciales no incluyen elementos de simetría inadecuados. Como sugiere el nombre “grupo espacial”, no hay puntos invariables, ya que las transformaciones en las redes no dejan ningún punto inmóvil, debido a que las rotaciones van acompañadas de traslaciones.

El símbolo Hermann-Mauguin de un grupo espacial se construye especificando primero la red de Bravais y luego, en el mismo orden que en el símbolo del grupo puntual correspondiente, la simetría de las direcciones características. Todas las posiciones

especiales (si existen) se enumeran inmediatamente después de las posiciones generales, utilizando los nombres que Wyckoff en su Tabla les asignó a las coordenadas.

A continuación se describen las principales características para las estructuras cristalográficas de interés:

- El sistema triclinico tiene sólo dos grupos espaciales posibles, $P1$ y $P\bar{1}$.
- El sistema monoclinico, donde la simetría está restringida a la dirección y , posee un eje doble paralelo al eje y , y/o un plano perpendicular al eje y , pero la notación completa, por ejemplo $C12/m1$, generalmente se acorta y queda $C2/m$.
- El grupo espacial ortorrómbico requiere especificación de simetría en las tres direcciones, x , y y z , en ese orden.
- En los grupos espaciales tetragonales, trigonales y hexagonales, el primer término después del símbolo de Bravais se refiere a la dirección z , el segundo a las direcciones x o y (ambas son equivalentes), y el tercero a la dirección diagonal entre x e y . Si no hay elementos de simetría en las dos últimas direcciones, estas posiciones se omiten y sólo se presenta la relacionada con z .
- En la simetría cúbica, el primer término se refiere a x (o y o z , que son todos equivalentes). El segundo (3 o $\bar{3}$) a las diagonales espaciales, las cuatro del cubo. Y el tercer término (si existe, un eje doble o un espejo) a las direcciones (seis de ellas) paralelas a las diagonales o por las caras del cubo.
- En la simetría rombohedral (R), el primer término (3 o $\bar{3}$) denota la diagonal de espacio único de la celda y el siguiente define las direcciones perpendiculares al eje triple.

Resumiendo, la notación cristalográfica internacional consta de:

- Una letra mayúscula que indica el tipo de red de Bravais.
- Un conjunto de caracteres, después de la letra mayúscula, que indican elementos de simetría referidos a las direcciones de simetría de la red.

- Pueden incluir:
 - Barra de quebrado.
 - Numerador, que es el número que hace referencia al orden del eje de rotación.
 - Denominador (letra *m*).

A continuación, en la Tabla A.1 se muestran algunos ejemplos de sistemas cristalinos y su representación de acuerdo a la notación cristalográfica internacional.

Tabla A.1. Ejemplos de notación cristalográfica internacional para diferentes tipos de cristales [2010Zbi].

Cristal	Ejemplos	Descripción
Triclínico	$P1, P\bar{1}$	Un solo centro de inversión posible.
Monoclínico	$C2, P2_1/m$	Solamente es posible doble simetría en una dirección (<i>y</i>).
Ortorrómbico	$P222_1, Fdd2$	Doble simetría a lo largo del eje <i>x</i> , luego del <i>y</i> y luego del <i>z</i> .
Tetragonal	$P4_3, I4_1/amd$	Cuádruple simetría a lo largo del eje <i>z</i> , luego <i>x(y)</i> , y luego la diagonal (<i>xy</i>).
Trigonal	$P3_212, P\bar{3}m2$	Triple simetría a lo largo del eje <i>z</i> , luego <i>x(y)</i> , y luego la diagonal (<i>xy</i>).
	$R3, R\bar{3}2$	Triple simetría a lo largo de la diagonal, y luego perpendicular a ella.
Hexagonal	$P6_2, P6/mcc$	Séxtuple simetría a lo largo del eje <i>z</i> , luego <i>x(y)</i> , y luego la diagonal (<i>xy</i>).
Cúbico	$P2_13, F432$	Simetría a lo largo de <i>x(y,z)</i> , luego triple simetría en las diagonales del espacio, luego en las diagonales de la cara.

Anexo B

En este anexo se desarrolla la técnica de refinamiento de una muestra cristalina por el método de Rietveld.

B.1. Método de Rietveld

El método de Rietveld consiste en ajustar los parámetros teóricos de una estructura cristalina tales como los parámetros de red, deslizamientos atómicos, anisotropía, tensiones de la red, etc., y aquellos parámetros que dependen de las condiciones experimentales tales como la textura y las microdeformaciones, al perfil completo del difractograma de un polvo.

Se parte del supuesto que el difractograma es la suma de un número de reflexiones de Bragg centradas en sus posiciones angulares respectivas. Luego los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico.

En la determinación de la estructura cristalina el método de Rietveld juega un papel importante debido a su capacidad de determinar con mayor precisión los parámetros cristalinos de la muestra.

El método de Rietveld tiene tanta trascendencia debido a que introdujo una forma innovadora para la resolución del problema, que consiste en la medición cuidadosa de un patrón de difracción de polvos completo, punto a punto en un intervalo angular amplio, tomando en consideración tanto las zonas con picos como las zonas de fondo.

Esta serie de puntos presenta intensidades $y_i = y(2\theta_i)$ causadas por un conjunto de factores físicos, susceptibles de ser cuantificados. Entre los más importantes de estos factores están la estructura cristalina (geometría de la celda unitaria, posiciones atómicas y vibraciones térmicas); las características de la muestra (tamaño de los cristales, microtensiones, textura y mezcla de fases) y las condiciones del instrumento (foco, centralización y monocromaticidad del haz y absorción).

Desde el punto de vista del análisis de datos y la solución de problemas numéricos, la función $y_i = y(2\theta_i)$ conforma una gran base de datos asociada a una cantidad también grande, aunque soluble, de incógnitas a determinar.

La proposición de Rietveld entonces consistió en resolver a la vez todas las incógnitas que permitieran modelar satisfactoriamente el patrón de polvos completo, punto a punto.

El planteamiento y la solución del problema de Rietveld implican el empleo de toda la información contenida en un patrón de difracción policristalina y conduce a la caracterización detallada de todos los factores físicos, estructurales e instrumentales que intervienen en el experimento. La estructura cristalina entre estos factores, es uno de los más importantes.

Una característica personal de Rietveld que jugó un papel notable en la difusión mundial de su método fue su gesto de permitir el libre uso del programa que él elaboró para realizar en la práctica el refinamiento de estructuras a partir del ajuste de patrones punto a punto. Se trata de un programa realmente complejo y poderoso, de modo que quien lo usa se está beneficiando del gran volumen de trabajo realizado por Rietveld con anterioridad.

Un refinamiento de Rietveld comienza por el planteamiento de una estructura modelo para la fase cristalina a investigar y la simulación en una computadora del patrón de difracción (punto a punto) que este material produce en un experimento de difracción policristalina.

Una vez que se ha comprobado que el patrón modelado se parece cualitativamente al experimental, se desarrolla un cuidadoso proceso de variaciones sistemáticas en las características de la muestra y del experimento, se calculan los efectos de estas variaciones sobre el patrón calculado de difracción y se va ajustando este proceso hasta lograr que el patrón simulado se parezca lo máximo posible al experimental.

Se considera que la estructura ha sido refinada cuando se ha llegado a un modelo que da lugar a un patrón calculado que satisface un criterio de convergencia por mínimos cuadrados con el patrón experimental.

La forma de modelar el patrón punto a punto a partir de una estructura ideal es la siguiente:

- La determinación del grupo espacial y de los parámetros de red conduce a generar el conjunto de picos que conforman el patrón. Por aplicación de la Ley de Bragg, se obtiene de manera sistemática la lista de posiciones $2\theta_k$ de los picos posibles.
- Las intensidades integrales de todos los picos se determinan a partir de los factores de estructura y otros datos.
- Con esta información, se selecciona una fórmula $\varphi = \varphi(2\theta)$ para describir la forma de los picos. Los dos modelos de picos sencillos y más empleados son las campanas de Gauss y de Lorentz. La intensidad y_{ci} del patrón calculado en el punto de observación $2\theta_i$ estará dada por una superposición de contribuciones de todos los picos de difracción en el ángulo considerado [2004Fue]:

$$y_{ci} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \varphi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (\text{B.1})$$

Donde:

- s es el factor de escala.
- L_k agrupa los factores de Lorentz, polarización y multiplicidad.
- F_k es el factor de estructura (incluye los factores de temperatura de los diferentes átomos).
- $\varphi(2\theta_i - 2\theta_k)$ es la función de forma de los picos centrada en el ángulo de Bragg $2\theta_k$.
- P_k describe la textura.
- A es el factor de absorción (constante en la geometría de Bragg-Brentano).
- y_{bi} es la intensidad del fondo en la posición $2\theta_i$.
- Los índices k e i recorren respectivamente los picos de difracción y los puntos del patrón.

La ecuación (B.1) sintetiza la dependencia del patrón de difracción respecto de un número elevado de parámetros. Por ejemplo, el factor de estructura está determinado por las posiciones y los factores de dispersión de todos los átomos de la celda unitaria y; la función de forma de los picos depende del espectro energético del haz incidente, de la perfección y forma de los cristales y de varios parámetros instrumentales.

Los programas que desarrollan este método y que están disponibles en forma libre son FullProf, DBWS, GSAS y Rietan, entre otros.

En este trabajo se utilizó FullProf, dado que el archivo de entrada (en el cual es ingresada la información estructural de la muestra, así como las condiciones del experimento) resulta más amigable que los correspondientes a los otros programas mencionados. Este programa en su versión actual se encuentra integrado en el paquete FullProf SUITE, que se obtiene sin costo por internet¹.

El FullProf permite modelar patrones teóricos y refinar estructuras tomando patrones experimentales a partir de difracción de rayos X o de neutrones [2004Fue].

La marcha de un ciclo del método de Rietveld requiere de un programa ejecutable y uno, dos o más ficheros de datos.

¹ Se encuentra disponible en la dirección http://www-llb.cea.fr/fullweb/fp2k/fp2k_os_win.htm (10/11/19).

Para modelar (sin comparación con el experimento) un patrón DRX, se requiere un fichero con datos estructurales y parámetros instrumentales simulados. Para refinar una estructura a partir de un patrón experimental se necesita el fichero de parámetros estructurales e instrumentales, el patrón DRX experimental y eventualmente otros ficheros de datos (por ejemplo, el fondo puede ser dado como un juego de datos adicionales).

La calidad del difractograma observado está dada por el bajo nivel de fondo, la resolución angular, la representatividad estadística de los conteos en cada paso y la suficiente amplitud del intervalo registrado. A su vez estos factores están relacionados con las características de la muestra y las condiciones de trabajo del difractómetro.

El fichero con el patrón experimental se designa con la extensión “.dat” y puede tener formatos diversos. El formato más sencillo (INS = 0) tiene una estructura simple. La primera línea contiene tres datos: ángulo inicial, incremento (paso) y ángulo final. Estos valores son de 2θ , medido en grados. Las líneas siguientes contienen 8 números cada una. Éstas corresponden a las intensidades del patrón punto a punto, comenzando por el valor asociado al ángulo inicial.

El fichero de control de parámetros, con extensión “.pcr”, contiene datos del experimento y la muestra, más las aproximaciones iniciales a los parámetros por determinar y los comandos para su refinamiento.

Un proceso de refinamiento implica editar un número de veces el fichero “.pcr” y correr en reiteradas ocasiones el programa de que se dispone. En las primeras corridas se refinan unos pocos parámetros que acercan los cálculos al experimento y luego, gradualmente, el ajuste se va haciendo más y más fino a medida que se refinan más y más parámetros instrumentales, cristalográficos y de la muestra.

La estructura típica de los ficheros “.pcr”, en su parte relativa a parámetros refinables, está organizada en unidades de dos renglones, uno a continuación del otro y relacionados entre sí.

Se toma a modo de ilustración la determinación de los parámetros de red en un cristal hexagonal. En este caso se usará el refinado de la fase $(Zr+Nb)Fe_2$ (C36) de la aleación M1 del sistema Fe-Nb-Zr. Deben refinarse a , b ($= a$) y c . Los ángulos α y β son fijos e iguales a 90° y γ es de 120° . En el fichero de datos “.pcr”, esta parte del trabajo se organiza mediante dos líneas como las de la Figura B.1, que es una captura de pantalla del archivo correspondiente:

!	a	b	c	alpha	beta	gamma	#Cell Info
	4.962000	4.962000	16.150000	90.000000	90.000000	120.000000	
	11.00000	11.00000	21.00000	0.00000	0.00000	0.00000	

Figura B.1. Captura de pantalla del fichero de datos de los parámetros de red para el compuesto $(Zr+Nb)Fe_2$ (C36) de la aleación M1.

Vale destacar que la información escrita a continuación de un signo de admiración (!) es ignorada por FullProf. Por lo tanto el primer renglón de la Figura 2.18 está siendo utilizado como referencia de la información que figura en los dos renglones siguientes.

El segundo renglón corresponde a los valores de los parámetros de red, en este ejemplo los valores corresponden a un primer ciclo de refinamiento.

La tercera línea corresponde a los códigos de refinamiento. Aquí se le ordena al programa que refine o no cada uno de los parámetros que han sido dados.

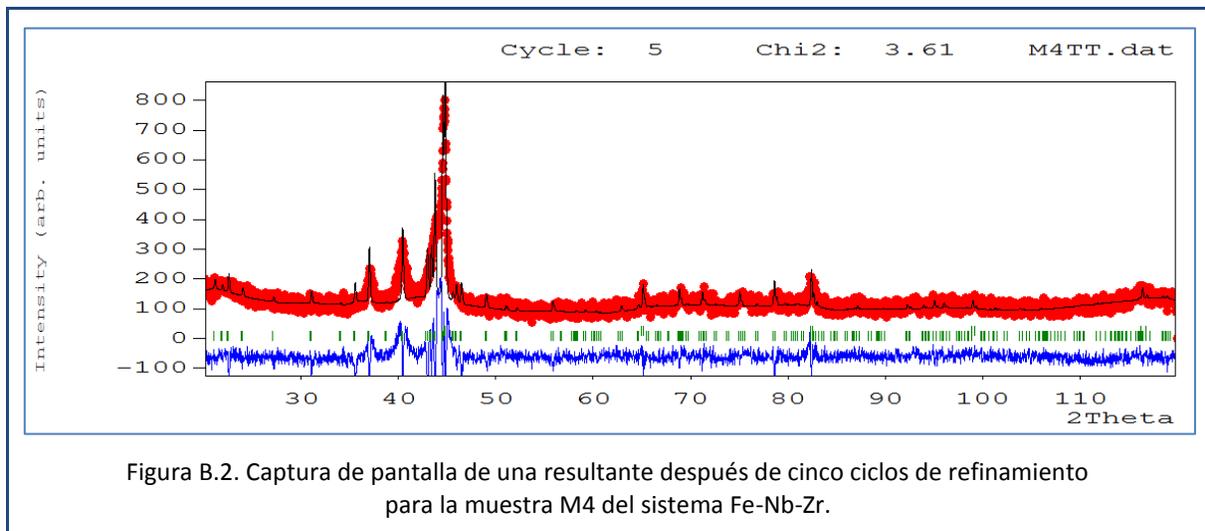
Los tres “ceros” al final del último renglón conforman la orden de no refinar ningún ángulo.

Los números distintos de cero organizan en cierto orden las incógnitas a refinar. Los primeros dígitos 1, 1 y 2 en el ejemplo asignan el mismo número de orden “1” a los parámetros de red “a” y “b” y el número de orden “2” al parámetro “c”. Al ponerle el mismo código de orden a los parámetros “a” y “b”, se está decidiendo refinar estos dos parámetros simultáneamente. El refinamiento de “c” es independiente.

El segundo dígito de las órdenes del tercer renglón habilita el refinamiento. Si es uno se refina, si es cero no lo hace.

No se deben refinar muchos parámetros a la vez, ni tampoco con todos inicialmente lejos de sus valores óptimos. El refinamiento debe hacerse gradualmente, comenzando por los parámetros más estables e introduciendo oportunamente el ajuste de los parámetros cuyas variaciones pueden producir la divergencia del proceso, si no son tratados adecuadamente.

En la Figura B.2 se muestra el resultante a partir de cinco ciclos de refinamiento sobre la aleación M4 del sistema Fe-Nb-Zr, obtenido por FullProf. En rojo se marcan los datos experimentales, en negro la curva resultante del refinamiento y en azul la diferencia entre la experimental y la refinada. Los indicadores verdes son los ángulos de difracción de los distintos planos de las fases presentes.



Referencias

- [1958Iva] IVANOV O. (1958). "Structure and Properties of Zr Alloys" en Segunda Conferencia Internacional de Uso Pacífico de la Energía Atómica, Ginebra, páginas 34-51.
- [1969Kan] KANEMATSU K. (1969). "Estructural and Magnetic Properties of Pseudobinary System $(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$ " en Journal Physics Society, Nro. 27, páginas 849-856.
- [1970Cha] CHARLESWORTH J., MACPHAIL I. y MADSEN P. (1970). "Experimental Work on the Niobium-Tin Constitution Diagram and Related Studies" en Journal of Materials Science, Nro. 5, páginas 580-603.
- [1978Buc] BUCHHOLZ W. y SCHUSTER H. (1978). "Die Verbindungen $MgFe_6Ge_6$ und $LiCo_6Ge_6$ " en Zeitschrift für Naturforschung, sección 33 b, páginas 877-880.
- [1981Rob] ROBERTSON J. (1981). "Zirconium-An International Nuclear Materials" en Journal of Nuclear Materials, Nro. 100, páginas 108-118.
- [1982Abr] ABRIATA J. y BOLCICH J. (1982). "The Nb-Zr (Niobium-Zirconium) System" en Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol. 3, Nro. 1, páginas 34-44.
- [1983Abr] ABRIATA J., BOLCICH J. y ARIAS D. (1983). "The Sn-Zr (Tin-Zirconium) System" en Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol. 4, Nro. 2, páginas 147-154.
- [1985Nor] NORTHWOOD D. O. (1985). "The Development and Applications of Zirconium Alloys." en Materials & Design, Vol. 6, Nro.2, páginas 58-70.
- [1986Pau] PAUL E. y SWARTZENDRUBER L. (1986). "The Fe-Nb (Iron-Niobium) System" en Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol. 7, Nro. 3, páginas 248-254.
- [1989Ale] ALEKSEEVA Z. y KOROTKOVA N. (1989). "Isothermal sections of state diagram of Zr-Nb-Fe in the temperature range 1600 - 850 °C" en Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metally, Nro. 1, páginas 199-205.
- [1989Bel] BELYAVINA N. y MARKIV V. (1989). "Crystal structure of the $ScCo_{1.2}Ga_{1.8}$ compound, its analog and a new representative of the $Sc_3Mn_2Ga_6$ " en Dopov Akad Nauk A, Nro. 9, páginas 78-81.
- [1989Kor] KOROTKOVA N. y ALEKSEEVA Z. (1989). "Topology of Zr-Nb-Fe phase diagram within the temperature range of 500 to 800 deg C" en Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metally, Nro 3, páginas 207-214.
- [1989Sab] SABOL G., KILP G., BALFOUR M. y ROBERTS E. (1989). "Development of a Cladding Alloy for High Burnup" en Proceedings of the 8th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023, página 227.

- [1990Kor] KOROTKOVA N. (1990). "Phase equilibria in Zr-Nb-Sn system (Fazovyie ravnovesiya v sisteme Zr-Nb-Sn)" en *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metally*, Nro. 4, páginas 202-208.
- [1990Woo] WOO O., CARPENTER G., SAWICKI J. y MacEWEN S. (1990). "Zr-Fe Intermetallic Precipitates and Fe Partitioning in Zr - 2.5 %at Nb" en *Journal of Nuclear Materials*, Nro. 172, páginas 71-76. North-Holland.
- [1991Cha] CHAFIK EL IDRISSE B., VENTURINI G. y MALAMAN B. (1991). "Refinement of HfFe₆Ge₆ isostructural ScMn₆Sn₆ and TbMn₆Sn₆" en *Materials Research Bulletin*, Vol. 26, Issue 6, páginas 431-437.
- [1991Gui] GUILLERMET A. (1991). "Thermodynamic Analysis of Stable Phases in the Zr-Nb System and Calculation of the Phase Diagram" en *Zeitschrift für Metallkunde*, Vol. 82, páginas 478-487.
- [1992Por] PORTER D. y EASTERLING K. (1992). "Phase Transformations in Metals and Alloys". Second Edition. Hong Kong. Ed. Springer-Science + Business Media.
- [1992Rag] RAGHAVAN V. (1992). "Phase Diagrams of Ternary Fe Alloys" en *Indian Institute of Metals, Calcutta*, parte 6b, página 1031.
- [1993Oka] OKAMOTO H. (1993). "Fe-Zr (Iron-Zirconium)" en *Journal of Phase Equilibria*, Vol. 14, Nro. 5, páginas 652-653.
- [1993Oka(i)] OKAMOTO H. (1993). "Fe-Sn (Iron-Tin)" en *Phase Diagrams of Binary Iron Alloys*, ASM Int. Materials Park, página 385.
- [1994Mar] MARKELOV V., RAFIKOV V., NIKULIN S., GONCHAROV V., SHISHOV V., YU GUSEV A. y CHESNOKOV E. (1994). "Changes in the microstructure of the alloy of zirconium with tin, niobium and iron during deformation and heat treatment" en *The Physics of Metals and Metallography*, Nro. 77, página 380.
- [1996Shi] SHISHOV V., NIKULINA A., MARKELOV V., PEREGUD M., KOZLOV A., AVERIN S., KOLBENKOV S. y NOVOSELOV A. (1996). "Influence of Neutron Irradiation on Dislocation Structure and Phase Composition of Zr-Base Alloys" en *Proceedings of the 11th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*, ASTM STP 1295, página 603.
- [1997Kut] KUTTY T., JARVIS T. y GANGULY C. (1997). "Hot hardness and indentation creep studies on Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe alloy" en *Journal of Nuclear Materials*, Nro. 246, páginas 189-195.
- [1998Sub] SUBASIC N. (1998). "Thermodynamic Evaluation of Sn-Zr Phase Diagram" en *Calphad*, Vol. 22, Nro. 2, páginas 157-165.
- [1999Muk] MUKHERJEE P., NAMBISSON P., SEN P., BARAT P. y BANDYOPADHYAY S. (1999). "Proton irradiation effects in Zr-1.0 Nb-1.0 Sn-0.1 Fe probed by positron annihilation" en *Journal of Nuclear Materials*, Nro. 273, páginas 338-342.
- [1999Ram] RAMOS C., SARAGOVI C., GRANOVSKY M. y ARIAS D. (1999). "Mössbauer spectroscopy of the Zr rich region with low Nb content" en *Hyperfine Interactions*, Nro. 122, páginas 201-207.

- [1999Saw] SAWICKI J. (1999). "Mössbauer spectroscopy of tin in unirradiated and neutron irradiated Zircaloy" en Journal of Nuclear Materials, Nro. 264, páginas 169-179.
- [2000Can] CANAY M., DANON C. y ARIAS D. (2000). "Phase transition temperature in the Zr-rich corner of Zr-Nb-Sn-Fe alloys" en Journal of Nuclear Materials, Nro. 280, páginas 365-371.
- [2000Kim] KIM Y., KIM S., BANG J. y JUNG Y. (2000). "Effects of Sn and Nb on massive hydriding kinetics of Zr-XSn-YNb alloy" en Journal of Nuclear Materials, Nro. 279, páginas 335-343.
- [2000Lam] LAMARSH J. y BARATTA A. (2000). "Introduction to Nuclear Engineering". Third Edition. New Jersey. Ed. Prentice-Hall.
- [2000Mar] MARDON J., CHARQUET D. y SENEVAT J. (2000). "Influence of Composition and Fabrication Process on Out-of-Pile and In-Pile Properties of M5". en Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium. Editores: George P. Sabol y Gerry D. Moan. ASTM STP 1354, página 505.
- [2000Muk] MUKHERJEE P., BARAT P., BANDYOPADHYAY S., SEN P., CHATTOPADHYAY S., CHATTEYIE S., MEIKAP A. y MITRA M. (2000). "Microstructural Studies on Lattice Imperfections in Deformed Zirconium-Base Alloys by X-Ray Diffraction" en Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 31A, página 2.405.
- [2000Nie] NIEVA N. y ARIAS D. (2000). "A new ternary compound in the Zr-Sn-Fe system" en Journal of Nuclear Materials, Nro. 277, páginas 120-122.
- [2000Ram] RAMOS C., SARAGOVI C., GRANOVSKY M. y ARIAS D. (2000). "Estudio de algunos intermetálicos en el sistema Zr-Nb-Fe utilizando Espectroscopia Mössbauer" en Jornadas SAM 2000 - IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga, páginas 295-301. Neuquén, Argentina.
- [2001Ari] ARICÓ S. y GRIBAUDO L. (2001). "Influencia de Elementos Intersticiales en el Compuesto $(Zr_xTi_{1-x})_5Sn_3$ " en Jornadas SAM – CONAMET – AAS 2001. Posadas, Argentina.
- [2001Kos] KOSTORZ G. (2001). "Phase Transformations in Materials". 1st ed. Zürich. Ed. Wiley-VCH.
- [2002Gra] GRANOVSKY M., CANAY M., LENA E. y ARIAS D. (2002). "Experimental investigation of the Zr corner of the ternary Zr-Nb-Fe phase diagram" en Journal of Nuclear Materials, Nro. 302, páginas 1–8.
- [2002Kap] KAPOOR R., WADEKAR S. y CHAKRAVARTTY J. (2002). "Deformation in Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe using stress relaxation technique" en Materials Science and Engineering A, Nro. 328, páginas 324–333.
- [2002Ram] RAMOS C., SARAGOVI C., GRANOVSKY M. y ARIAS D. (2002). "Mössbauer Spectroscopy Studies of Some Intermetallics in the Zr-Nb-Fe System" en Hyperfine Interactions, Nros. 139/140, páginas 363-368.
- [2002Ste] STEIN F., SAUTHOFF G. y PALM M. (2002). "Experimental Determination of Intermetallic Phases, Phase Equilibria, and Invariant Reaction Temperatures in the Fe-Zr System" en Journal of Phase Equilibria, Vol. 23, Nro. 6, páginas 480-494.

- [2002Tof] TOFFOLON-MASCLET C., BRACHET J. y JAGO G. (2002). "Studies of second phase particles in different zirconium alloys using extractive carbon replica and an electrolytic anodic dissolution procedure" en *Journal of Nuclear Materials*, Nro. 305, páginas 224–231.
- [2002Tof] C. Toffolon, C. Servant, J.C. Gachon y B. Sundman. (2002). "Reassessment of the Nb-Sn System" en *Journal of Phase Equilibria*, Vol. 23, Nro. 2, páginas 134-139.
- [2003Aur] AURELIO G. (2003). "Propiedades estructurales y estabilidad termodinámica de fases metaestables en aleaciones Zr-Nb y Ti-V". Tesis Doctoral. Inst. Balseiro. CNEA. Universidad Nacional de Cuyo.
- [2003Aur(i)] AURELIO G., FERNÁNDEZ GUILLERMET A., CUELLO G. y CAMPO J. (2003). "Structural Properties and Stability of Metastable Phases in the Zr-Nb System: Part II. Aging of BCC (β) Alloys and Assessment of β -Zr" en *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 34A. páginas 2771-2779.
- [2003Nie] NIEVA N. (2003). "Fases y transformaciones de fases asociadas al sistema Zr-Sn-Fe". Tesis Doctoral. Instituto de Tecnología J. Sabato CNEA-UNSAM.
- [2003Nie(ii)] NIEVA N. y ARIAS D. (2003). "Diagrama de Fases Experimental del Sistema Zr-Sn-Fe. Cortes Isotérmicos de 800 y 900 °C" en *Revista Matéria*, Vol. 8, Nro. 3, páginas 196 – 203.
- [2003Nik] NIKULINA A. (2003). "Zirconium-Niobium Alloys for Core Elements of Pressurized Water Reactors" en *Metal Science and Heat Treatment*, Vol. 45, Nros. 7– 8, páginas 287-292.
- [2003Oka] H. OKAMOTO. (2003). "Nb-Sn (Niobium-Tin)" en *Journal of Phase Equilibria*, Vol. 24, Nro. 4, página 380.
- [2003Rag] RAGHAVAN V. (2003). "Fe-Nb-Zr (Iron-Niobium-Zirconium)" en *Journal of Phase Equilibria*, Vol. 24, Nro. 4, páginas 354-355.
- [2003Ram] RAMOS C., SARAGOVI C., GRANOVSKY M. y ARIAS D. (2003). "Effects of Nb on the Zr₂Fe intermetallic stability" en *Journal of Nuclear Materials*, Nro. 312, páginas 266–269.
- [2004Bar] BARBERIS P., CHARQUET D. y REBEYROLLE V. (2004). "Ternary Zr–Nb–Fe(O) system: phase diagram at 853 K and corrosion behaviour in the domain Nb<0.8%" en *Journal of Nuclear Materials*, Nro. 326, páginas 163–174.
- [2004Cox] COX B., GARZAROLLI F., y RUDLING P. (2004). "Corrosion of Zr-Nb alloys" en *Advanced Nuclear Technology International*, Zirat 9 - Special Topics Report, Nros. 1-2, páginas 1-43.
- [2004Fue] FUENTES L. (2004). "Introducción al Método de Rietveld" en *Revista de la Sociedad Mexicana de Cristalografía*, Nro. 1, páginas 1-168.
- [2005Aur] AURELIO G., FERNÁNDEZ GUILLERMET A., CUELLO G. y CAMPO J. (2005). "Structural properties and high-temperature reactions of the metastable Ω phase in Zr–Nb alloys" en *Journal of Nuclear Materials*, Nro. 341, páginas 1–11.

- [2005Bro] BROWN P., CURTI E. y GRAMBOW B. (2005). "Introduction: 1.4 History of zirconium and its uses" en *Chemical Thermodynamics of Zirconium*. Edic. OECD Nuclear Energy Agency. Francia. Página 8.
- [2005CAS] CASTELLANOS O. y REYES C. (2005). "EPMA: Microsonda Electrónica; Principios de Funcionamiento" en *Revista Colombiana de Tecnologías de Avanzada*, Vol. 2, Nro. 6, páginas 1-6.
- [2005Wen] WENQING L., QIANG L., BANGXIN Z., QINGSONG Y. y MEIYI Y. (2005). "Effect of heat treatment on the microstructure and corrosion resistance of a Zr-Sn-Nb-Fe-Cr alloy" en *Journal of Nuclear Materials*, Nro. 341, páginas 97–102.
- [2005Ram] RAMOS C. (2005). "Estudio de las fases intermetálicas de alta temperatura en el sistema Zr-Nb-Fe y de los campos bifásicos y trifásicos asociados en la región central del diagrama de fases". Tesis Doctoral. Instituto de Tecnología J. Sabato CNEA-UNSAM.
- [2006Bay] BAYKOV V., JERLERUD PEREZ R., KORZHAVYI P., SUNDMAN B. y JOHANSSON B. (2006). "Structural stability of intermetallic phases in the Zr-Sn system" en *Scripta Materialia*, Nro. 55, páginas 485–488.
- [2006Nie] NIEVA N. y ARIAS D. (2006). "Experimental partial phase diagram of the Zr-Sn-Fe system" en *Journal of Nuclear Materials*, Nro. 359, páginas 29–40.
- [2006Oka] OKAMOTO H. (2006). "Fe-Zr (Iron-Zirconium)" en *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol. 27, Nro. 5, páginas 543-544.
- [2006Wol] WOLF C. (2006). Initial Growth and Interdiffusion of Nb/Fe(110) and Fe/Nb(110) studied by Scanning Tunneling Microscopy. Tesis Doctoral. Fakultät für Physik und Astronomie an der Ruhr-Universität Bochum. Bochum, Alemania.
- [2007Mor] MORRIS J. (2007). "Interstitial Compounds" en *A Survey of Materials Science I. Structure*, Department of Materials Science and Engineering University of California, Berkeley Fall, página 70.
- [2008Jer] JERLERUD PÉREZ R., TOFFOLON-MASCLET C., JOUBERT y SUNDMAN B. (2008). "The Zr-Sn binary system: New experimental results and thermodynamic assessment" en *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, Nro. 32, páginas 593–601.
- [2008Ven] VENTURINI G., IHOU-MOUKO H., LEFÈVRE C., LIDIN S., MALAMAN B., MAZET T., TOBOLA J. y VERNIÈRE A. (2008). "Structures and crystal chemistry of MT6X6 phases, filled derivatives of the CoSn-B35 structure" en *Chemistry of Metals and Alloys*, Nro.1. páginas 24-33.
- [2009Ted] TEDENAC J. y PERROT P. (2009). "Iron-Niobium-Zirconium Iron Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data" en *Landolt-Börnstein New Series IV/11D5*, capítulo 8, páginas 1-16.
- [2010Dov] DOVBENKO O., STEIN F., PALM M. y PRYMAK O. (2010). "Experimental determination of the ternary CoeAleNb phase diagram" en *Intermetallics*, Nro. 18, páginas 2191-2207.

- [2010Nie] NIEVA N., JIMÉNEZ J., GÓMEZ A., ARIAS D. y GRANOVSKY M. (2010). “Diagrama de fases experimental Zr-Fe y Zr-Sn-Fe de la zona rica en Fe a la temperatura de 1100 °C” en IBEROMET XI - X CONAMET/SAM. Viña del Mar, Chile.
- [2010Oka] OKAMOTO H. (2010). “Sn-Zr (Tin-Zirconium)” en *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol. 31, Nro. 4, páginas 411-412.
- [2010Osh] OSHCHAPOVSKY I., PAVLYUK V., FÄSSLERB T. y HLUKHYY V. (2010). “TbNb6Sn6: the first ternary compound from the rare earth–niobium–tin system” en *Acta Crystallographica*, sección E66, página i82-2.
- [2010Sav] SAVIDAN J., JOUBERT J. y TOFFOLON-MASCLET C. (2010). “An experimental study of the Fe-Sn-Zr ternary system at 900 °C” en *Intermetallics*, Nro. 18, páginas 2224-2228.
- [2010Shi] SHISHOV V. (2010). “The Evolution of Microstructure and Deformation Stability in Zr-Nb-Fe (Sn,O) Alloys under Neutron Irradiation” en 16 th ASTM International Symposium on Zirconium in Nuclear Industry. Chengdu, Sichuan, China
- [2010Tur] TURINA L. (2010). “Central Nuclear CAREM: Otra Apuesta Argentina al Desarrollo de la Tecnología Nuclear” en *Boletín Energético CNEA*, Nro. 25, página 4.
- [2010Zbi] ZBIGNIEW D. y MARIUSZ J. (2010). “How to read (and understand) Volume A of International Tables for Crystallography: an introduction for nonspecialists” en *Journal of Applied Crystallography*, Nro. 43, página 1157.
- [2011Rag] RAGHAVAN V. (2011). “Fe-Sn-Zr (Iron-Tin-Zirconium)” en *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol. 32, Nro. 4, páginas 379-380.
- [2011Tan] TANG Y., MA F. y JIANG H. (2011). “Isothermal Section of the Zr-Sn-Nb System at 450 °C in Zirconium Rich Corner (Zr≥55 at.%)” en *Advanced Materials Research*, Vol. 399-401, páginas 32-35.
- [2011Voß] VOß S., PALM M., STEIN F. y RAABE D. (2011). “Phase Equilibria in the Fe-Nb System” en *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol. 32, Nro. 2, páginas 97-104.
- [2013Hua] HUANG W., YU Y., YANG Y., WANG P., LIU X., KAINUMA R. e ISHIDA K. (2013). “Experimental Investigation of Phase Equilibria in the Cu-Fe-Zr Ternary System” en *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Nro. 34, páginas 438-446.
- [2013Tan] TANG Y., LIAO C., MENG J., ZHU J., ZHU Q., NONG L. y LIANG J. (2013). “Phase equilibria in the Fe–Nb–Zr ternary system at 1.200 °C” en *Rare Metals*, Nro. 32(2), páginas 201–207.
- [2013Yan] YANG Y., TAN L., BEI H. y BUSBY J. (2013). “Thermodynamic modelling and experimental study of the Fe-Cr-Zr system” en *Journal of Nuclear Materials*, Nro. 441, páginas 190–202.
- [2015Ati] ATI. (2015). “Allegheny Technologies Incorporated. Zirconium Alloys” en *Technical Data Sheet*, Versión 1, página 2.
- [2015Bal] BALIŃSKA A., KORDAN V., MISZTAL R. y PAVLYUK V. (2015). “Electrochemical and thermal insertion of lithium and magnesium into Zr5Sn3. *Journal of Solid State*

- Electrochem” en Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2015. Fecha de aceptación: 15 de mayo de 2015.
- [2015Jou] JOUBERT J., ANDASMAS M. y CRIVELLO J. (2015). “Irregular Homogeneity Domains in Ternary Intermetallic Systems” en Applied Sciences, Nro. 5, páginas 1570-1589.
- [2015Lia] LIANG J., ZHANG M., OUYANG Y., YUAN G., ZHU J., SHEN J. y DAYMOND M. (2015). “Contribution on the phase equilibria in Zr-Nb-Fe system” en Journal of Nuclear Materials, Nro. 466, páginas 627-633.
- [2015Liu] LIU S., ZHAN Y., WU J. y WEI X. (2015). “Insight into structural, mechanical, electronic and thermodynamic properties of intermetallic phases in Zr-Sn system from first-principles calculations” en Journal of Physical and Chemistry of Solids. Fecha de aceptación: 12 de julio de 2015.
- [2015Mar] MARTÍNEZ U., LEDESMA K., MIRANDA V., LOPEZ V. y SAUCEDO M. (2015). “Aplicaciones del Programa Thermo-Calc para el Análisis de Aleaciones” en XII Encuentro de la Mujer en la Ciencia. Guanajuato, México.
- [2017Nie] NIEVA N., CORVALAN C., JIMENEZ M. J., GOMEZ A., ARREGUEZ C., JOUBERT J. y ARIAS D. (2017). “Phase diagram of the Fe-Sn-Zr system at 800°C” en Journal of Nuclear Materials, Nro. 487, páginas 186-191.
- [2017Oka] OKAMOTO H. (2017). “Supplemental Literature Review of Binary Phase Diagrams: Ag-Ni, Ag-Zr, Au-Bi, B-Ni, Co-Sb, Cu-Mn, Cu-Si, Cu-Zn, Fe-Zr, Li-Sb, Mg-Pu, and Si-Zr” en Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Nro. 44, páginas 101-114.
- [2018Jen] JENSEN S., ZAMORA A. y RIMANCUS P. (2018). “Evolución de la matriz eléctrica argentina” en Revista de la CNEA, Nro. 69-70, páginas 5-24.
- [2018Nie] NIEVA N., TOLOSA M., CORVALAN C. y ARIAS D. (2018). “Diagrama de fases experimental Fe-Sn-Zr. Nuevos resultados del corte isotérmico de 800 °C” en Revista Materia, Nro. 23, página 2.
- [2018Sav] SAVIDAN J., JOUBERT J. y TOFFOLON-MASCLET C. (2018). “An experimental study of the Fe-Sn-Zr ternary system at 900 °C” en Intermetallics, Nro. 18, n. 11, páginas 2224-2228.

Trabajos Publicados y Presentaciones en Congresos

Trabajos Publicados

Phase diagram of the Fe-Sn-Zr system at 800°C. N. Nieva, C. Corvalan, M. J. Jimenez, A. Gomez, C. Arreguez, J.-M. Joubert, D. Arias. *Journal of Nuclear Materials* 487 (2017) 186-191.

Short Communication on Experimental Phase diagram of the Fe corner in the Fe-Nb-Zr system at 800 °C. C. Arreguez, M. R. Tolosa, D. Arias, C. Corvalán, N. Nieva. *Journal of Nuclear Materials* 509 (2018) 158-161.

Presentaciones en Congresos

Expositora en las VIII Jornadas de Ciencia y Tecnología de Facultades de Ingeniería del NOA. *Diagrama experimental de fases de Zr-Nb-Sn a 950°C*. San Miguel de Tucumán, Argentina. 27 y 28 de Septiembre de 2012.

Presentación en el 15° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales Conamet-SAM. C. Arreguez, C. Corvalán, J. Jimenez, D. Arias y N. Nieva. *Revisión del diagrama de*

fases Fe-Nb-Zr a 800°C. Nuevos datos experimentales en la zona rica en Fe. Chile. 17 al 20 de noviembre de 2015.

Presentación en el 18° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-Conamet. M. Tolosa, C. Arreguez, A. Gómez, A. Lucía, D. Arias, C. Corvalán y N. Nieva. *Phase Diagram of the Fe-Nb-Zr at 1000°C. Determination of boundaries of the $(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$, $Zr(NbFe)_2$ and $(ZrNb)_2Fe$ phases.* San Carlos de Bariloche, Argentina. 01 al 05 de Octubre de 2018.

Presentación en el 18° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-Conamet. M. Tolosa, M. Jimenez, C. Arreguez, A. Gómez, M. Granovsky, D. Arias y N. Nieva. *Experimental results of the $Fe_{23}Zr_6$ phase at different high-temperatures.* San Carlos de Bariloche, Argentina. 01 al 05 de Octubre de 2018.

Presentación en el 18° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-Conamet. M. Tolosa, M. Jimenez, C. Arreguez, L. Acosta, A. Gomez, M. Granovsky, D. Arias y N. Nieva. *Stability of the $Fe_{23}Zr_6$ phase in Zr alloys.* San Carlos de Bariloche, Argentina. 01 al 05 de Octubre de 2018.