

Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Exactas

FASES PRECIPITADAS EN ZIRCALOY - 4
FASES DE LAVES

Marta Susana Granovsky

Tesis presentada para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas

1993

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado en la Gerencia de Desarrollo de la Comisión Nacional de Energía Atómica. Quiero expresar mi agradecimiento a sus autoridades y a todo el personal que de alguna manera me brindó su apoyo.

En particular quiero agradecer a:

Dra. Delia Arias, directora de tesis, por su dedicación y comprensión en las largas discusiones orientadoras, durante todo el desarrollo del trabajo.

Dr. Blas Rivero, codirector de tesis, por sus consejos para resolver los problemas en la UNLP.

Alejandro Peruzzi y Carlos Ayala por su generosa colaboración en la preparación de las aleaciones.

Silvio Zalcmán, Ramón Castillo Guerra y Ricardo Montero por su paciente ayuda en la preparación de las muestras y obtención de las micrografías.

Rubén González por los análisis en microsonda electrónica.

Claudio Di Grillo por la obtención de los diagramas de Rayos X y Adriana Pontini por su colaboración en los cálculos de calibración.

Nestor Marcone, Fabiana Bottini y Susana Losada por las observaciones en el Microscopio Electrónico de Barrido.

Julio Papalia por todos los encapsulados de vidrio de sílice.

Pablo Nieto y Félix Segovia por los trabajos en material fotográfico.

Luis Quesada, Lidia Novoa y Elida Rodríguez por su colaboración en la impresión.

A todos mis compañeros y amigos que siempre me han alentado y ayudado de infinitas maneras, especialmente a Ramón Castillo Guerra por su colaboración en las tareas de computación y a Oscar Carpineta por su apoyo logístico.

INDICE

RESUMEN	1
CAPITULO I	
I Antecedentes del Problema	3
I.1 Introducción	3
I.2 Soluciones sólidas	4
I.3 Compuestos intermetálicos	6
I.3.1 Fases de Laves	7
I.4 Diagramas de fases	14
I.4.1 Topología de un diagrama de fases binario	15
I.5 Elementos puros	20
I.5.1 circonio	20
I.5.2 hierro	20
I.5.3 cromo	20
I.6 Sistemas binarios, ternarios y multicomponentes	21
I.6.1 Sistema Fe - Zr	21
I.6.2 Sistema Zr - Cr	24
I.6.3 Sistema ZrCrFe	26
I.6.4 Zircaloy - 4 y sus precipitados	29
CAPITULO II	
II Procedimientos Experimentales - Resultados	31
II.1.1 Material utilizado	31
II.1.2 Análisis de gases	33
II.2 Tratamientos térmicos	33
II.2.1 Hornos utilizados	33
II.2.2 Preparación de las muestras	33
II.3 Difracción de Rayos X	34
II.3.1 Instrumental	36
II.3.2 Preparación de las muestras	36
II.3.3 Resultados	37
II.4 Microscopia Optica y Electrónica	43
II.4.1 Instrumental	43
II.4.2 Preparación de las muestras	43
II.4.3 Resultados	44
II.5 Microanálisis cuantitativo	59
II.5.1 Instrumental	59
II.5.2 Preparación de las muestras	59
II.5.3 Resultados	60
II.6 Espectroscopía Moessbauer	65
II.6.1 Características del método	65
II.6.2 Resultados	65

CAPITULO III

III Sistema $Zr(Cr+Fe)_2$. Discusión de los resultados	67
III.1 Campos monofásicos	67
III.2 Campos bifásicos	68

CAPITULO IV

IV. Sistema FeZr - Discusión de los resultados	74
IV.1. Fases presentes en la zona rica en Fe en el sistema FeZr	74
IV.1.1 Difracción de Rayos X	74
IV.1.2 Observaciones metalográficas	75
IV.1.3 Mediciones de composición química	76
IV.1.4 Búsqueda de fases hexagonales de Laves reportadas en la literatura	78
IV.2 Transformaciones de fases en la zona rica en Fe	79
IV.2.1 Transformación peritética $ZrFe_2 + L \Rightarrow Zr_6Fe_{23}$	79
IV.2.2 Transformación eutéctica $L \rightleftharpoons Zr_6Fe_{23} + (Fe \tau)$	80
IV.3 Estudio del efecto de la contaminación con Ta en algunas muestras	81

CAPITULO V

V. Modelos teóricos de ordenamiento y predicción de estructuras cristalinas.	83
V.1 Modelos de predicción de fases de Laves de Watson y Bennett	83
V.1.1 Verificación del modelo de Watson y Bennett en sistemas binarios y su extensión a sistemas pseudobinarios	84
V.1.2 Cálculo de la relación de volúmenes corregidos	84
V.1.3 Factor electrónico	85
V.2 Modelos de predicción de estructuras de Pettifor	89
V.2.1 Verificación del modelo de Pettifor en sistemas con fases de Laves	90
V.2.2 Influencia del factor tamaño en el modelo de Pettifor	92

CONCLUSIONES	94
------------------------	----

REFERENCIAS	96
-----------------------	----

APENDICE	100
Modelo de predicción de fases de Laves reportados por Watson y Bennett	
Datos utilizados en el presente trabajo	100

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.	Composición química nominal de las muestras del sistema ZrCrFe	32
Tabla 2.	Composición química nominal de las muestras del sistema ZrFe	32
Tabla 3.	Contenido de oxígeno y nitrógeno de muestras de fundición del sistema ZrFe	32
Tabla 4.	Tratamientos térmicos efectuados sobre muestras del sistema ZrCrFe . .	35
Tabla 5.	Tratamientos térmicos efectuados sobre muestras del sistema ZrFe	35
Tabla 6.	Estructuras y parámetros de red de las muestras del sistema ZrCrFe recocidas a 1180°C.	38
Tabla 7.	Estructuras y parámetros de red de las muestras del sistema ZrCrFe recocidas a 1450°C	38
Tabla 8.	Estructuras y parámetros de red de las muestras de fundición del sistema ZrCrFe	39
Tabla 9.	Parámetros de red de las fases presentes en el estudio de la reacción peritética $ZrFe_2 + L \rightleftharpoons Zr_6Fe_{23}$	41
Tabla 10.	Parámetros de red de las fases presentes en el estudio de la reacción eutéctica $L \rightleftharpoons Zr_6Fe_{23} + Fe(\tau)$	42
Tabla 11.	Microestructuras de muestras del sistema ZrCrFe observadas en microscopio óptico con polarizador	46
Tabla 12.	Composición promedio de las muestras del sistema ZrCrFe tratadas térmicamente a 1450°C	60
Tabla 13.	Composición (% at. de Fe) y cantidad de cada fase en las muestras del sistema ZrFe, para el estudio de la transformación peritética.	63
Tabla 14.	Porcentaje de cada fase en las muestras de ZrFe para el estudio de la transformación eutéctica. Medidas en zonas con y sin contaminación con Ta	64
Tabla 15.	Parámetros de los espectros Moessbauer	66
Tabla 16.	Valores de N_h	86
Tabla 17.	Valores de X	90

LISTA DE FIGURAS

Fig.1	Escala química X definida por Pettifor. Mapa de estructuras cristalinas	8
Fig.2	Ubicación en la red de los átomos B en las tres estructuras cristalinas de Laves. (a) MgCu ₂ (C15) (b) MgZn ₂ (C14) (c) MgNi ₂ (C36)	10
Fig.3	Ubicación en la red de los átomos A en las tres estructuras cristalinas de Laves. (a) MgCu ₂ (C15) (b) MgZn ₂ (C14) (c) MgNi ₂ (C36)	10
Fig.4	Modelos de predicción de fases de Laves en sistemas binarios de elementos de transición [7]	13
Fig.5	Posibles formas del diagrama de fases peritéticas $L + \beta \rightleftharpoons \alpha$	17
Fig.6	Diagrama de fases del sistema CuSn	19
Fig.7	Diagrama de fases del sistema FeZr [17]	22
Fig.8	Diagrama de fases del sistema ZrCr [26]	25
Fig.9	Diagrama de fases del sistema ZrCrFe. Corte a 800°C [32]	27
Fig.10	Diagrama de fases pseudobinario ZrFe ₂ - ZrCr ₂ [33]	28
Fig.11	Micrografías ópticas de muestras de Zr(Cr+Fe) ₂ , con diferentes composiciones de Cr y Fe. Con polarizador	45
Fig.12	Micrografías ópticas de muestras con 77 y 85 % atómico de Fe recocidas a dos temperaturas diferentes.	47
Fig.13	Evolución de la microestructura con la temperatura. Zr ₁₅ Fe ₈₅ . Metalografía electrónica	48
Fig.14	Evolución de la microestructura con la composición	50
Fig.15	Micrografías ópticas de aleaciones con 75 y 77 % atómico de Fe tratadas a 1415°C	51
Fig.16	Micrografías electrónicas de Zr ₂₅ Fe ₇₅ tratadas a 1415°C. Detalles de la Fig.15a	52
Fig.17	Micrografías electrónicas de Zr ₂₃ Fe ₇₇ tratadas a 1415°C. Detalles de la Fig.15b y 15c	53
Fig.18	Micrografías ópticas del material con 85 y 96 % atómico de Fe tratadas a temperaturas cercanas a la eutéctica	54
Fig.19	Micrografías electrónicas de Zr ₁₅ Fe ₈₅ tratadas a 1345°C	56
Fig.20	Micrografías ópticas con mayores detalles del material tratado a temperatura cercanas a la eutéctica	57
Fig.21	Perfiles de cada elemento en la aleación Zr ₂₃ Fe ₇₇ tratada a 1415°C contaminada con Ta	62
Fig.22	Espectro Moessbauer de una muestra de Zr(Cr+Fe) ₂	66
Fig.23	Parámetros de red en función de la composición de aleaciones de Zr(Cr+Fe) ₂ tratadas térmicamente a 1180°C	69
Fig.24	Parámetros de red en función de la composición de aleaciones de Zr(Cr+Fe) ₂ tratadas térmicamente a 1450°C	70
Fig.25	Parámetros de red en función de la composición de aleaciones de Zr(Cr+Fe) ₂ de fundición.	71
Fig.26	Diagrama de fases pseudobinario ZrFe ₂ - ZrCr ₂ , propuesto en el presente trabajo.	73
Fig.27	Diagrama de fases del sistema FeZr propuesto en el presente trabajo	82
Fig.28	Verificación del modelo de predicción de fases de Laves de Watson y Bennett en sistemas binarios	87

Fig.29	Extensión del modelo de predicción de fases de Lave de Watson y Bennett a sistemas pseudobinarios (ternarios y cuaternarios). Se incluyen los correspondiente al sistema $Zr(Cr+Fe)_2$ estudiados en el presente trabajo. . .	88
Fig.30	Verificación del mapa de estructuras cristalinas de Pettifor para sistemas binarios con estructuras de Laves.	91
Fig.31	Mapa de estructuras de Laves con $(V(A)+\Delta V)/V(B)$ y $X(AB_2)$ como variables para sistemas binarios.	93

RESUMEN

En el presente trabajo se estudian las fases de Laves del sistema ternario $Zr(Cr+Fe)_2$. Dichas fases son las que se presentan precipitadas en la aleación de base Zr, Zircaloy - 4.

Se hace un estudio del diagrama de fases pseudobinario $ZrFe_2 - ZrCr_2$, utilizando técnicas metalográficas (óptica y electrónica de barrido), difracción de rayos X, microanálisis cuantitativo (microsonda electrónica) y como complemento espectroscopía Moessbauer, para diferentes tratamientos térmicos.

Con el objeto de determinar la existencia de otras fases de Laves en el sistema $FeZr$, se estudia la zona rica en Fe de su diagrama de fases, utilizando técnicas metalográficas, difracción de rayos X y microanálisis cuantitativo.

Se presenta una verificación del modelo de Watson y Bennett para la predicción de fases de Laves en sistemas binarios de elementos de transición. Se extiende dicho modelo a sistemas pseudobinarios (ternarios y cuaternarios) que también presentan fases de Laves.

Se verifica, en los gráficos presentados por Pettifor [3, 4], los dominios de existencia de las distintas estructuras, correspondientes a las fases de Laves de sistemas binarios .

Teniendo en cuenta que la variación de la relación de volúmenes elementales en la formación de fases de Laves es significativa, se presenta un mapa con la relación de volúmenes definida por Watson y Bennett [7] y la escala química X presentada por Pettifor como coordenadas.

Se obtienen las siguientes conclusiones:

- Se verificó que el diagrama de fases del sistema $Zr(Cr+Fe)_2$ presenta fase de Laves cúbica (C15) en las regiones ricas en Fe y Cr respectivamente, un campo extenso de fase de Laves hexagonal (C14) y dos regiones bifásicas.[57]

- Se determinaron los límites de ambos campos bifásicos, se encuentran comprendidos entre las composiciones 7 y 13 % at. de Cr y 47 y 58.6 % at. de Cr respectivamente.[58]
- En el sistema ZrFe se verificó la existencia de la fase Zr_6Fe_{23} como producto de la reacción peritética $L + ZrFe_2 \rightleftharpoons Zr_6Fe_{23}$, que se produce en 79,3 % at. de Fe y tiene un rango de composición no menor que 1 %. Es una fase cúbica del tipo Th_6Mn_{23} con parámetro de red $(1.168 \pm 0.002)nm$. [59] [60]
- No se verificó la existencia de la fase de Laves hexagonal $ZrFe_{2+x}$. Las fases estables en la región rica en Fe son $ZrFe_2$ y Zr_6Fe_{23} . [61]
- Se determinó que la reacción eutéctica $L \rightleftharpoons Zr_6Fe_{23} + Fe(\tau)$ se produce a $(1325 \pm 5)^\circ C$ y su composición promedio es de (90 ± 1) % at. de Fe.
- Se extendió la validez del modelo de predicción de fases de Laves, propuesto por Watson y Bennett, para sistemas binarios de elementos de transición, a sistemas pseudobinarios con tres y cuatro elementos.
- En particular se verificó su validez para los resultados obtenidos en el sistema $ZrCr_2$ - $ZrFe_2$. Como consecuencia:
 - i) El modelo extendido permite predecir la aparición de la fase hexagonal de Laves (C14) intermedia entre las correspondientes fases cúbicas de Laves (C15) del $ZrCr_2$ y $ZrFe_2$.
 - ii) La aparición de ésta fases hexagonal (C14), según este modelo, es atribuible fundamentalmente al factor electrónico (electrones tipo d).
- Utilizando las relaciones de volúmenes corregidos propuestos por Watson y Bennett y la variable X de Pettifor (escala química), se logró la separación de las fases de Laves cúbicas de las hexagonales con un menor número de excepciones que el obtenido correlacionando solamente los X de ambos elementos.

CAPITULO I

I Antecedentes del Problema

I.1 Introducción

Las aleaciones de base Zr son utilizadas en la fabricación de vainas para los elementos combustibles y para materiales estructurales, en los reactores nucleares refrigerados con agua liviana o pesada, debido fundamentalmente a dos de sus propiedades: baja sección de absorción de neutrones y buena resistencia a la corrosión.

Para las vainas que contienen los elementos combustibles de un reactor nuclear, se utilizó inicialmente una aleación comercial de base Zr llamada Zircaloy - 2, con Sn, Cr, Fe, Ni y O como aleantes principales. Presenta a temperatura ambiente una matriz de fase Zr(α) hexagonal compacta (hc) y precipitados del tipo ZrX₂ y Zr₂Y (X = Cr+Fe, Y = Ni+Fe). Debido a que los precipitados del segundo tipo son muy buenos almacenadores de hidrógeno se desarrolló una nueva aleación llamada Zircaloy - 4, que posee como aleantes 1.5 % de Sn, 0.1 % de O, 0.2 % de Fe y 0.1 % de Cr, con similares propiedades que la anterior, pero que presenta menos problemas frente al hidrógeno. Esta presenta a temperaturas menores que 800°C una matriz de fase Zr(α), (hc) y precipitados del tipo ZrX₂ (X=Cr+Fe) con estructuras de Laves y en menores cantidades del tipo Zr₃Fe y Zr₂Fe.

La presencia de dichos precipitados y su distribución homogénea, aumenta la resistencia a la corrosión del material.

A partir de éstos conocimientos, se decidió profundizar el estudio de los precipitados del tipo ZrX_2 ($X=Cr+Fe$) con estructuras de Laves y encarar la búsqueda de precipitados del tipo $ZrFe_{2+x}$, también con estructuras de Laves, propuestos en la literatura y que existen en forma estable en sistemas como TiCr.

De la búsqueda de dichos precipitados surgió la necesidad de estudiar la región rica en Fe del sistema ZrFe, como un complemento al conocimiento de las fases precipitadas, que en el equilibrio, se deben esperar en la aleación Zircaloy - 4, así como de los diagramas de fases asociados a las mismas.

I.2 Soluciones sólidas

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

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

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

En principio cualquier número de componentes pueden alearse para formar una serie de soluciones sólidas. Si átomos de un elemento entran en la red de otro elemento puro reemplazándolo, se forma una **solución sólida sustitucional**. Si la solubilidad sólida está limitada sólo a las porciones cercanas a los elementos puros, esas fases son conocidas como **soluciones sólidas terminales o primarias** y tienen la misma estructura que el elemento puro del cual provienen.

Si la diferencia de tamaños atómicos de los componentes de la solución sólida es suficientemente grande es posible que los átomos más pequeños se ubiquen en los intersticios (huecos) que dejan los átomos grandes ubicados en los sitios de la red cristalina. A este tipo se lo llama **solución sólida intersticial** y es menos frecuente que la sustitucional.

En ambos tipos de soluciones sólidas, sustitucional e intersticial, los átomos pueden estar distribuidos al azar (distribución estadística) u ordenados, parcial o totalmente. La solución sólida totalmente ordenada también se llama **super-red**. Átomos iguales pueden tender a asociarse, formando aglomerados (clusters) dentro de la solución sólida.

Las soluciones sólidas que están en equilibrio termodinámico deben ser consideradas como homogéneas a escala macroscópica, pero no a escala atómica.

La solubilidad sólida no ha sido descrita por una teoría completa. Tradicionalmente se enfocó el problema considerando distintos factores que tienen influencia relevante en la formación de las mismas.

La **entropía de formación** es uno de los factores estabilizantes de las soluciones sólidas sustitucionales. Por otro lado, hay varias contribuciones importantes a la **entalpía de formación** de las fases que provienen de diferentes propiedades intrínsecas que caracterizan la similitud química entre los componentes: **tamaño atómico**, **electronegatividad** (capacidad de los átomos, en moléculas o compuestos, de atraer electrones) que está relacionada con la transferencia de carga electrónica desde los átomos menos electronegativos a los más electronegativos hasta igualar la capacidad de atracción electrónica; **concentración electrónica**, considerada como la relación de todos los electrones de valencia sobre el número de átomos (e/a); **valencia generalizada**, que indica no sólo el número sino también el tipo de electrones s, p, d, etc., involucrados en las ligaduras de los componentes [1].

Considerando estos factores individualmente o combinándolos se desarrollaron

diferentes teorías semiempíricas, como las reglas de Hume - Rothery, los modelos de Darken y Gurry, de Miedema o de Chelikowsky, que fueron aplicados a gran número de sistemas con diferentes grados de éxito.

I.3 Compuestos intermetálicos

Toda otra fase que no sea una solución sólida, es conocida como **fase intermedia o compuesto intermetálico o de valencia**. Su rango de composición es generalmente pequeño o inusualmente restringido a la composición estequiométrica, cristaliza con estructura diferente a las de cada elemento componente. Las soluciones sólidas y las fases intermetálicas son competitivas entre sí.

La estructura de un compuesto intermetálico está definida por: composición química, sistema cristalino y parámetros de red, número de átomos por celda unitaria y grupo espacial.

Los factores que gobiernan la estructura de las fases intermetálicas, entre otros son: **geométricos**, que tienen en cuenta el llenado del espacio, la simetría y la tendencia a formar conexiones multidireccionales; de **valencia**, que tiene en cuenta el tipo de uniones entre los electrones de valencia para completar el octeto; **electrones por átomo**, o sea la concentración de electrones de valencia y el factor de **tamaño** que tiene en cuenta la relación de los radios atómicos de los componentes.

En base a estos factores se encuentran en la literatura diferentes modelos de predicción de compuestos intermetálicos [2].

Con el objeto de sistematizar las estructuras cristalinas de compuestos binarios en mapas bidimensionales simples que separen en dominios característicos las diferentes estructuras cristalinas, Pettifor [3] presentó una **escala química "X", fenomenológica,**

proponiendo además, que la estabilidad de los compuestos binarios está determinada fundamentalmente por los factores de **tamaño, valencia y electronegatividad, Fig.1a.**

La definición de X, que mantiene las características químicas en el orden de la tabla periódica, salvo muy pocas excepciones, permite graficar en un mapa de dos dimensiones, los compuestos binarios, logrando una buena separación de cada tipo de estructura cristalina. Esto no implica que la coordenada química X permita una interpretación microscópica del origen de los diferentes dominios estructurales, para ello se requeriría de una investigación de primeros principios.

Los mapas (X_A, X_B) [4], para sistemas binarios con estequiometría $A_m B_n$, que separan bien las diferentes estructuras, son útiles no solamente por razones pedagógicas sino para la predicción de las estructuras de sistemas aun no estudiados. En la **Fig.1b** se muestra un mapa correspondiente a los sistemas del tipo AB.

I.3.1 Fases de Laves

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

Fig.1 Escala química X definida por Pettifor. Mapa de estructuras cristalinas [3]

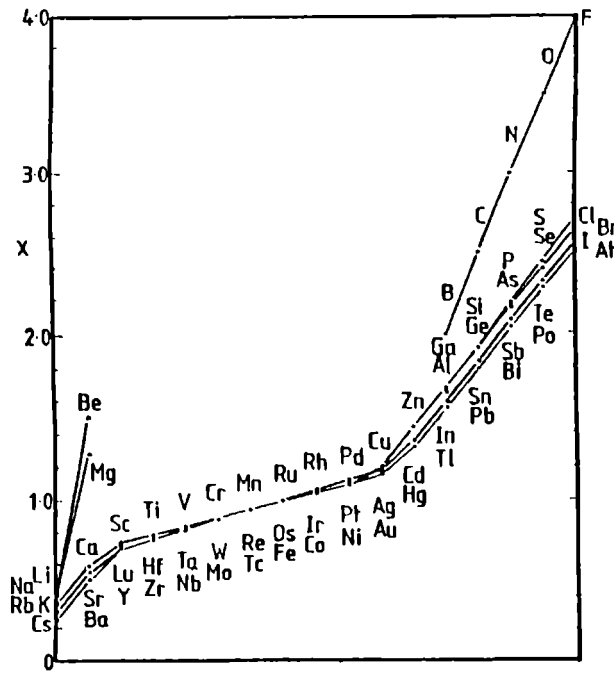


Fig.1a Escala química "X"

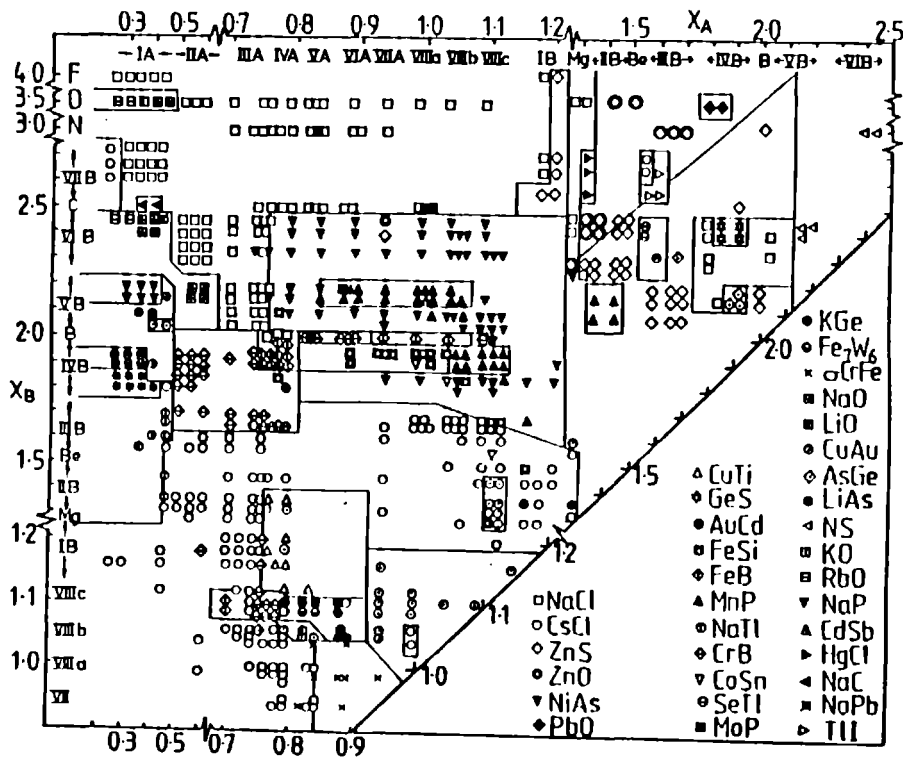


Fig.1b Mapa de estructuras cristalinas en sistemas binarios del tipo AB

Las fases de Laves son una familia de fases TC que involucra un gran número de intermetálicos, en sistemas binarios o pseudobinarios del tipo AB_2 , siendo los átomos A los más grandes y los B los más pequeños y que presentan una de las tres siguientes estructuras: **cúbica del tipo $MgCu_2$ (C15) o hexagonales del tipo $MgZn_2$ (C14) o $MgNi_2$ (C36).**

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

La estructura del tipo $MgZn_2$ es hexagonal, con 12 átomos por celda unitaria y pertenece al grupo espacial $P6_3/mmc$. En esta estructura los átomos B más pequeños están también acomodados en tetraedros, pero éstos están acoplados base con base y vértice con vértice alternativamente, **Fig. 2b**. Los átomos más grandes A, están en los huecos encerrados por los tetraedros que tienen la misma forma que en la estructura del tipo $MgCu_2$, **Fig. 3b**. Cada átomo A también tiene coordinación tetraédrica.

Fig.2 Ubicación en la red de los átomos B en las tres estructuras cristalinas de

Laves. (a) $MgCu_2$ (C15) (b) $MgZn_2$ (C14) (c) $MgNi_2$ (C36)

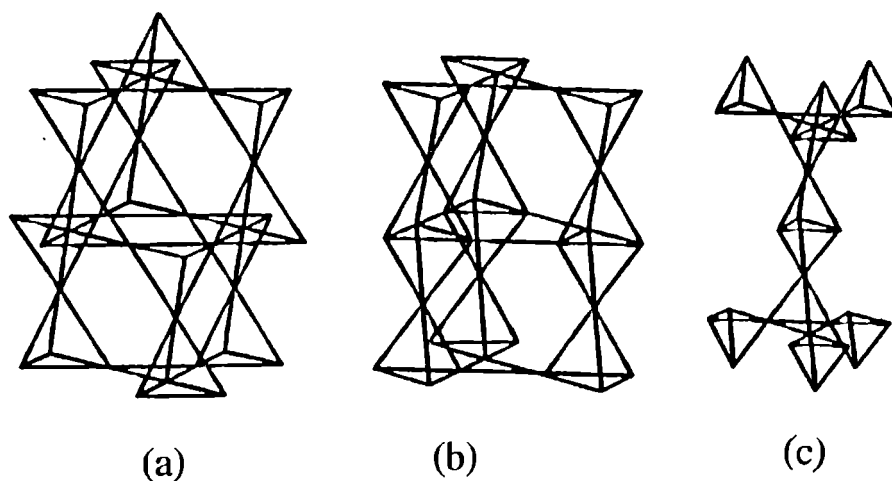
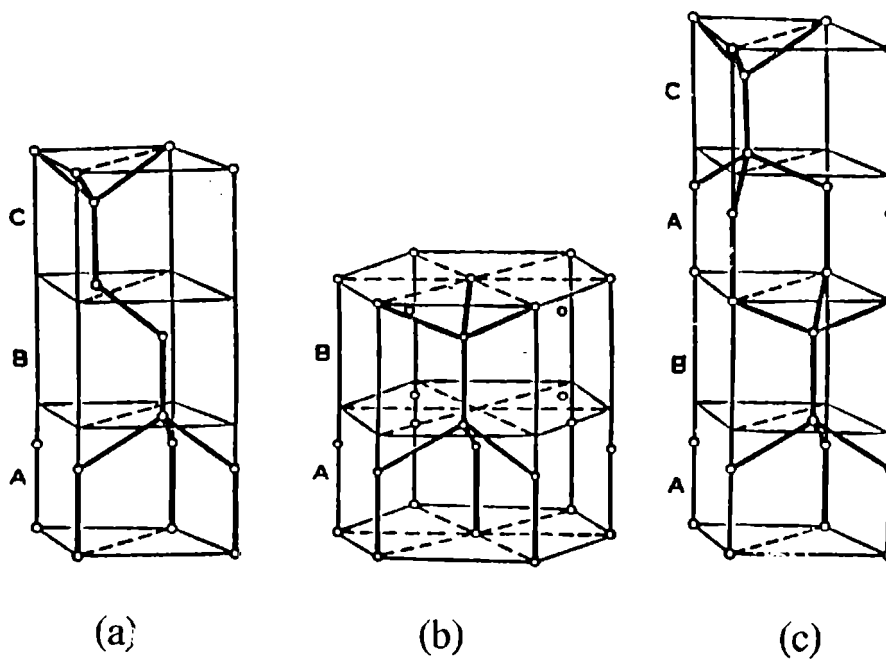


Fig.3 Ubicación en la red de los átomos A en las tres estructuras cristalinas de

Laves. (a) $MgCu_2$ (C15) (b) $MgZn_2$ (C14) (c) $MgNi_2$ (C36)



La estructura tipo MgNi_2 es hexagonal, con 24 átomos por celda unitaria y pertenece al grupo espacial $P6_3/mmc$. La acomodación tetraédrica de los átomos B es una mezcla de los otros dos tipos, **Fig. 2c**, y la de los átomos A para cuatro átomos es tetraédrica y para el resto es también una mezcla de los otros dos, **Fig. 3c**.

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

Una de estas familias son las fases de Laves, en las que en base al modelo de apilamientos de esferas rígidas, los átomos A tocan a los átomos A y los átomos B tocan a los átomos B, la relación ideal de los radios atómicos r_A/r_B es 1.225. En la práctica la relación de radios de los elementos puros r_A/r_B , para las fases de Laves conocidas, varía entre 1.05 y 1.68. Para la formación de estas fases además de que los átomos A sean más grandes que los átomos B es necesaria la posibilidad de su contracción o expansión para lograr la relación de radios atómicos ideal 1.225. Sin embargo la condición de tamaño solamente no es siempre suficiente y por lo tanto se deben tener en cuenta otros factores.

El rol del factor electrónico en la formación y estabilidad de las fases de Laves es de suma importancia. Por ejemplo la concentración de electrones, en algunos sistemas pseudobinarios (MgCu_2 y MgZn_2 con Al, Ag y Si), determina cual de las tres estructuras de Laves se formará [5].

Watson y Bennett [6] desarrollaron un modelo de predicción de fases, para metales de transición en sistemas binarios del tipo AB_2 , usando como coordenadas **la relación de volúmenes atómicos de los metales puros, " $V(A)/V(B)$ " y la cantidad de agujeros de la banda d, " N_h ", Fig. 4a.**

Este modelo lo aplicaron a un gran número de sistemas formados por elementos de transición, que presentaban fases de Laves por un lado y las restantes fases topológicamente compactas, en forma separada, obteniendo mejor resultado para las primeras.

En la formación de las fases de Laves, la contracción de volúmenes de la aleación es relevante y recordando que la relación ideal de los radios atómicos es $r_A/r_B=1.225$ (considerando los átomos como esferas rígidas), Watson y Bennett [7], proponen $(V_A/V_B)^{1/3} = 1.22 \pm 0.14$ que muestra buen acuerdo con el valor ideal. Además como $V_A > V_B$ se puede despreciar ΔV_B y usar como variable de tamaños atómicos:

$$[V_A/V_B]_{\text{aleación}} = (V_A + \Delta V_{\text{aleación}})/V_B.$$

que aunque es una aproximación por defecto, ajusta mejor que si se considerara la relación $V(A)/V(B)$.

Fig.4 Modelos de predicción de fases de Laves en sistemas binarios de elementos de transición [7]

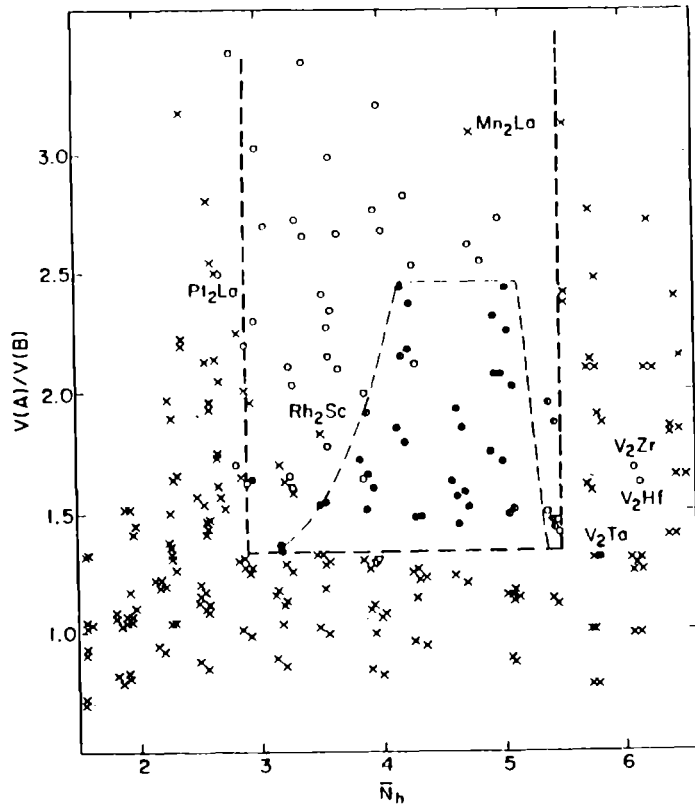


Fig.4a Como función de $v(A)/V(B)$ y $N_h(AB_2)$

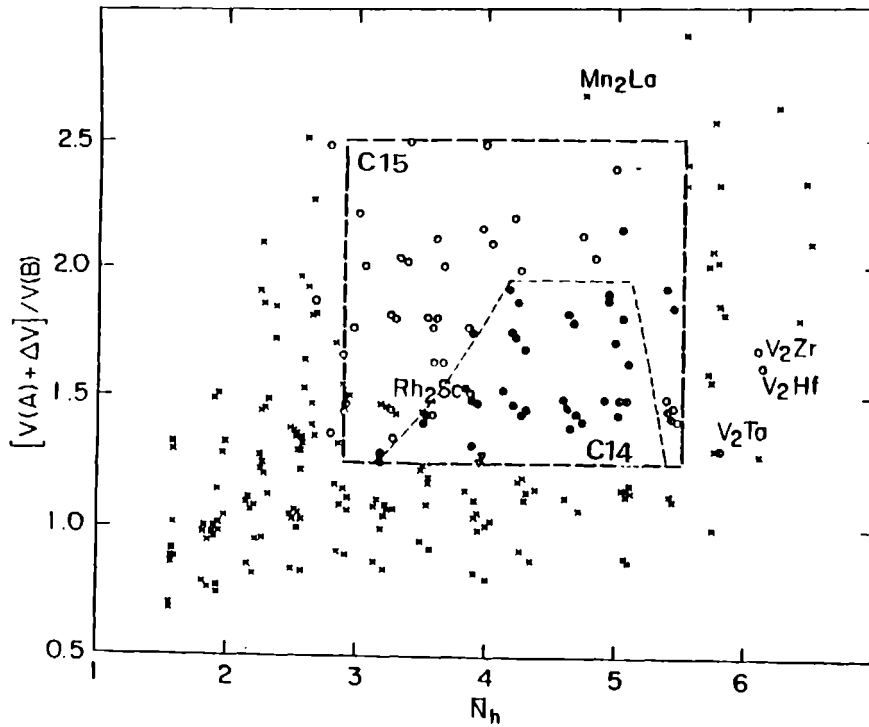


Fig.4b Como función de $(V(A) + \Delta V)/V(B)$ y $N_h(AB_2)$

El parámetro de ocupación de la banda d " N_h " lo definieron en [8] como el número de estados no ocupados entre el nivel de Fermi y el borde superior de la banda d. Consideraron los agujeros y no los electrones ya que éstos podrían ser de tipo s en posiciones d, teniendo en cuenta la posible hibridización. Calcularon N_h para cada elemento y consideraron para las aleaciones el valor promedio:

$$N_h(AB_2) \equiv c N_h(A) + (c-1) N_h(B)$$

siendo c el porcentaje del elemento A en el compuesto.

Consideraron la ocurrencia de fases de Laves, volcando los datos correspondientes a un gran número de sistemas binarios conocidos experimentalmente, en un mapa como muestra la Fig. 4b. Salvo muy pocas excepciones, encontraron buen ajuste para la mayoría de los sistemas conocidos que presentan fases de Laves. Pudiendo predecir no sólo la aparición de dichas fases, sino separando también las estructuras cúbicas de las hexagonales.

1.4 Diagramas de fases

Un diagrama de fases es una representación gráfica de las variables termodinámicas fijadas, cuando las fases de un sistema se encuentran en equilibrio bajo un conjunto de condiciones dadas [9].

Por debajo de la temperatura "liquidus", un diagrama de fases contiene normalmente una o varias fases intermedias además de las soluciones sólidas terminales de cada componente en los otros.

En el estudio de metales, los diagramas de fases más comunes son los que tienen por coordenadas la temperatura y la composición, considerando la presión constante, en general igual a 1 atmósfera.

I.4.1 Topología de un diagrama de fases binario.

Una descripción completa de un sistema termodinámico, que contiene **C componentes** y **F fases**, requiere especificación de la temperatura, presión y composición de cada una de las fases.

Una herramienta muy útil para la determinación de las posibilidades de equilibrio en un sistema multicomponentes es la llamada **regla de las fases de Gibbs**:

$$L = C - F + 2$$

siendo **L el número de grados de libertad** que puede tener el sistema en equilibrio.

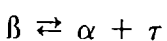
En el área por arriba de la línea llamada "liquidus", se observa fase líquida en todo el rango de composición y temperatura, mientras que por debajo de la línea llamada solidus se observan soluciones sólidas y/o intermetálicos para toda composición y temperatura.

Aplicando la regla de las fases de Gibbs a un sistema binario donde $C = 2$, si consideramos como variables composición y temperatura, a presión constante, $L = 3 - F$ y por lo tanto se encontrarán áreas de una fase y áreas de dos fases. En las regiones de una fase $L = 2$ y por lo tanto la temperatura y la composición varían independientemente, se denomina **bivariante**; en la región de dos fases $L = 1$ por lo tanto si se elige la temperatura, la composición de las dos fases queda determinada y se denomina **monovariante**.

En un sistema binario cuando tres fases están en equilibrio a presión constante $L = 0$, la composición, así como la temperatura están fijas, denominado **invariante**. Hay dos grandes tipos de invariantes en un sistema binario: **eutécticos y peritéticos**.

Llamamos α , β y τ a las tres fases que pueden estar en estado sólido o líquido.

En el invariante eutéctico la reacción ocurre isotérmicamente cuando el sistema es enfriado:



Algunos casos típicos de invariantes eutécticos son:

i) α sólido1, β líquido, τ sólido2, **eutéctico**, $L \rightleftharpoons S_1 + S_2$

ii) α líquido1, β líquido2, τ sólido, **monotéctico**, $L_2 \rightleftharpoons L_1 + S$

iii) α sólido1, β sólido2, τ sólido3, **eutectoide**, $S_2 \rightleftharpoons S_1 + S_3$

En el invariante peritético la reacción, cuando el sistema es enfriado es: $\alpha + \tau \rightleftharpoons \beta$

Algunos casos típicos de invariantes peritéticos son:

i) α líquido, β sólido1, τ sólido2, **peritético**, $L + S_2 \rightleftharpoons S_1$

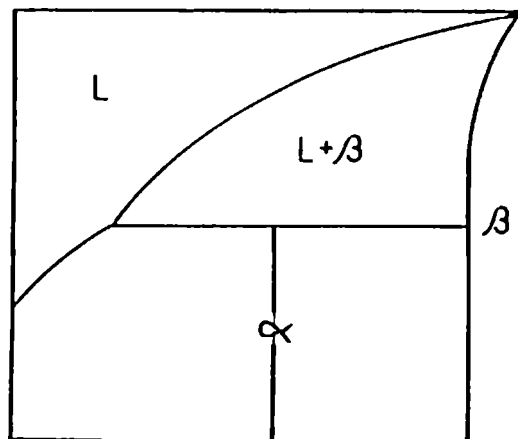
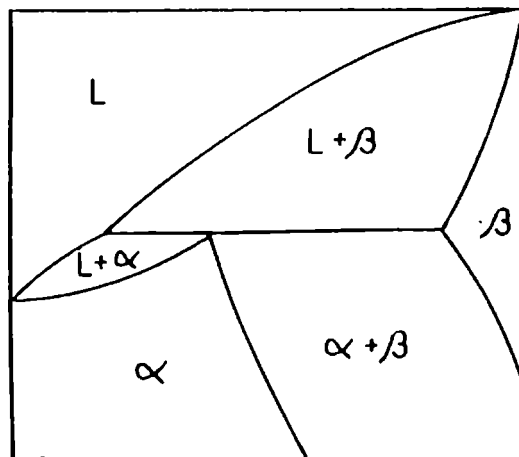
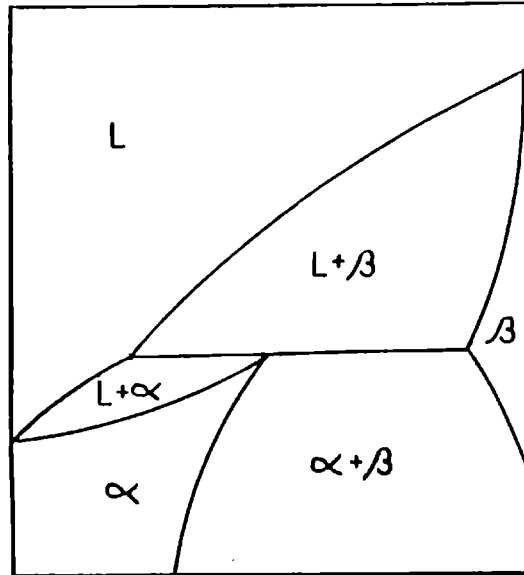
ii) α líquido1, β sólido, τ líquido2, **sintéctico**, $L_1 + L_2 \rightleftharpoons S$

iii) α sólido1, β sólido2, τ sólido3, **peritectoide**, $S_1 + S_3 \rightleftharpoons S_2$

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

Según St. John y col. [10] la velocidad de la transformación peritética está controlada por la difusión a través de la envoltura peritética. Ellos clasifican los sistemas peritéticos según la forma del diagrama de fases lo que permite una fácil predicción de la constante de velocidad relativa **Fig. 5**.

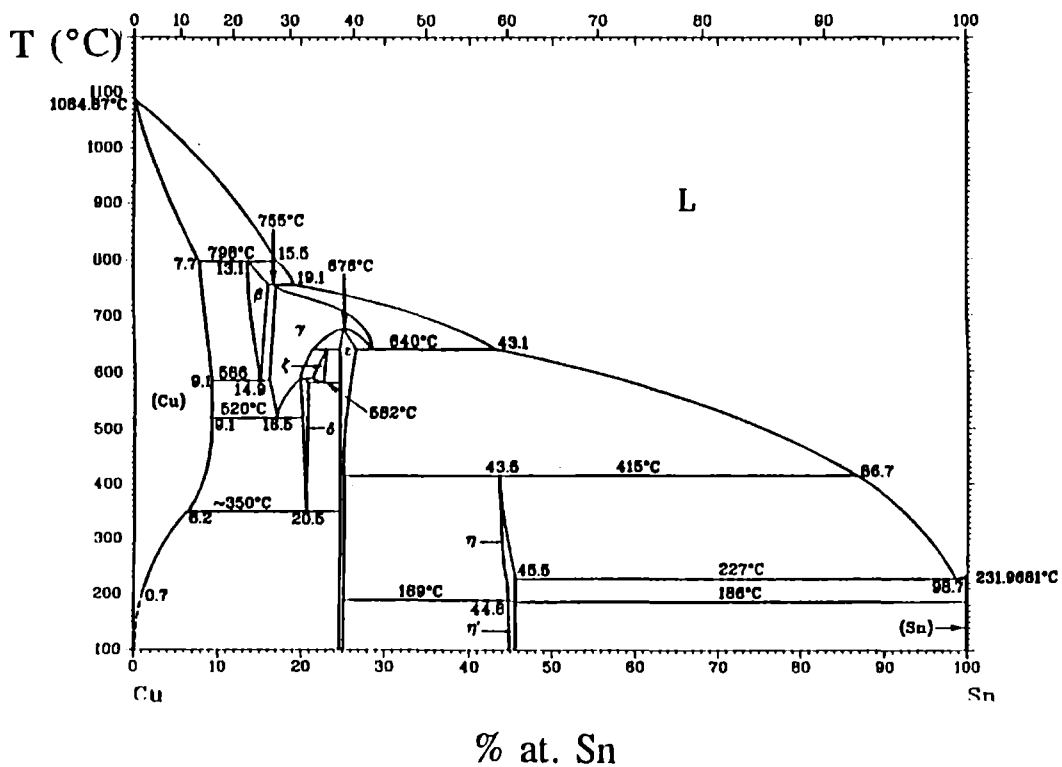
Fig.5 Posibles formas del diagrama de fases peritéticas $L + \beta \rightleftharpoons \alpha$



En un trabajo posterior St. John [11] estudió la reacción peritética, previa a la transformación, concluyendo que es poco probable que se produzca a la temperatura peritética T_p , ya que hace falta un sobreenfriamiento para crear las condiciones necesarias y ésto no ocurre en la mayoría de los sistemas peritéticos debido a que la cristalización de dicha fase se produce directamente desde el líquido. Sin embargo, en los sistemas peritéticos donde las líneas de las fases properitética y peritética coinciden, la reacción puede ocurrir a temperaturas menores que T_p , como en el caso del sistema CuSn cuyo diagrama se muestra en la Fig. 6.

Coincidiendo con estos resultados Lopez [12] mediante un análisis difusional concluye que la segregación de soluto puede bajar la velocidad de la transformación, aumentando el tiempo de la misma. También plantea que el tipo de diagrama puede ejercer una influencia apreciable en la velocidad relativa de la transformación.

Fig.6 Diagrama de fases del sistema CuSn



I.5 Elementos puros

I.5.1 circonio

El circonio es un elemento de transición perteneciente al grupo IV de la tabla periódica. Presenta una transformación alotrópica $\alpha \rightleftharpoons \beta$ a 863°C [13]. La fase α , a bajas temperaturas, es de estructura cristalina hexagonal compacta (hc), con parámetros de red $a = 0.3232\text{nm}$ y $c = 0.5148\text{nm}$ y la fase β , a alta temperatura, es de estructura cúbica centrada en el cuerpo (ccc) con parámetro de red $a = 0.3609\text{nm}$ a 863°C .

Su punto de fusión es 1855°C [14].

I.5.2 hierro

El hierro es un elemento de transición del grupo VIII de la tabla periódica. Presenta dos transformaciones alotrópicas: $\alpha \rightleftharpoons \tau$ a 912°C y $\tau \rightleftharpoons \delta$ a 1394°C , la fase α de estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (ccc), con parámetro de red $a = 0.2866\text{nm}$, la fase τ de estructura cúbica centrada en las caras (cc) con parámetro de red $a = 0.365\text{nm}$ y la fase δ de estructura ccc (fase α de alta temperatura), con parámetro de red $a = 0.293\text{nm}$.

Su punto de fusión es 1538°C [15].

I.5.3 cromo

El cromo es un elemento de transición del grupo VI de la tabla periódica. No presenta transformaciones alotrópicas y su estructura cristalina es cúbica centrada en el cuerpo con parámetro de red $a = 0.28847\text{nm}$ a temperatura ambiente [16].

Su punto de fusión es 1863°C [14].

I.6 Sistemas binarios, ternarios y multicomponentes

I.6.1 Sistema Fe - Zr

El diagrama de fases del sistema Fe-Zr propuesto en la revisión realizada por Arias y col. [17] en 1988, Fig. 7, se basa fundamentalmente en los trabajos de [18, 19, 20, 21, 22], quienes mayoritariamente emplearon técnicas de difracción de rayos X, análisis térmico diferencial y metalografía. Otras técnicas, como espectroscopía Moessbauer y microanálisis con microsonda electrónica, fueron usadas en menor número de trabajos.

Presenta las siguientes fases intermetálicas y transformaciones:

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

- **Soluciones sólidas terminales:**

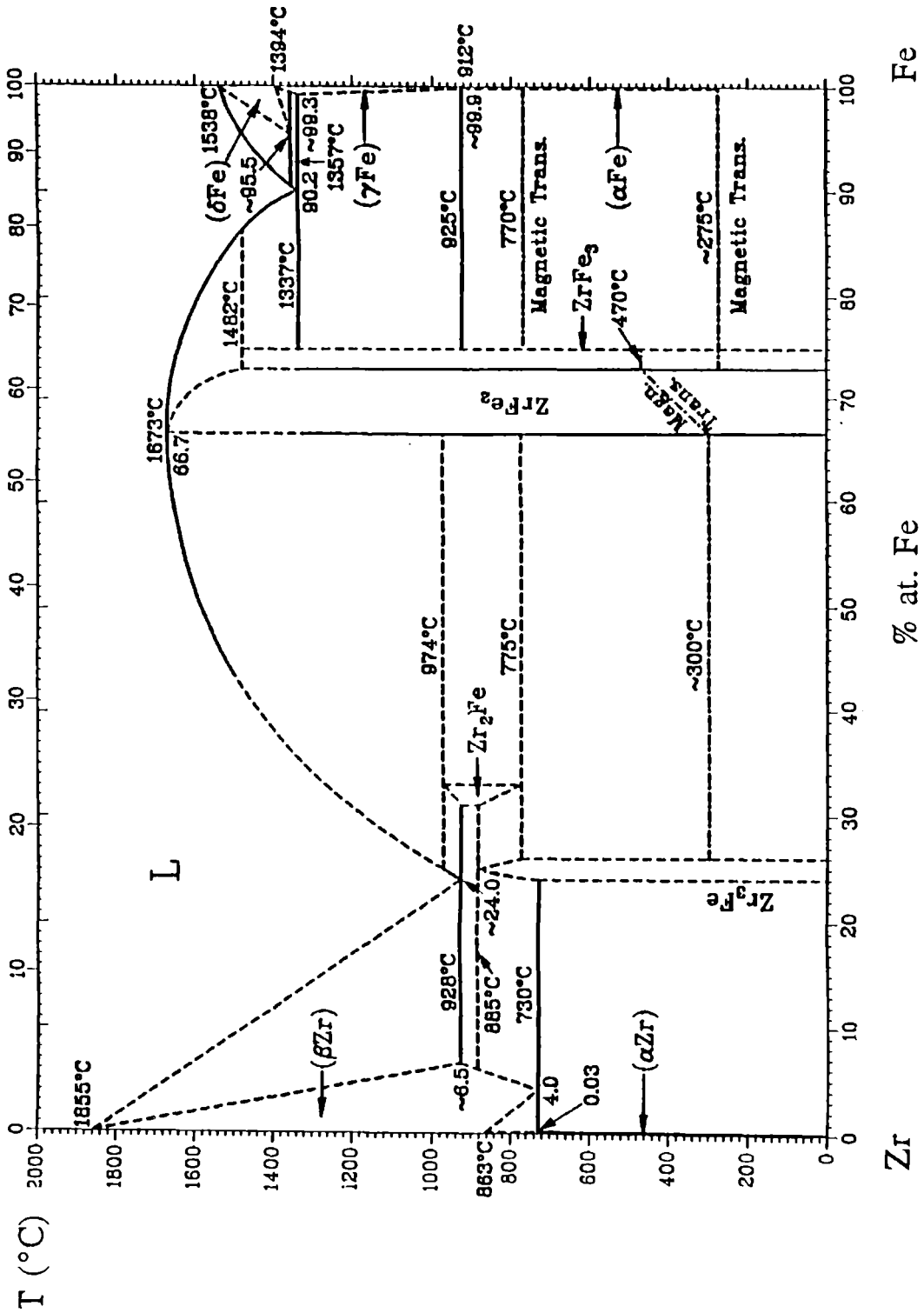
Zr(β), con una solubilidad máxima ≈ 6.5 % at. de Fe a 928°C , temperatura a la que se produce la reacción eutéctica: $L \rightleftharpoons \text{Zr}(\beta) + \text{Zr}_2\text{Fe}$

Zr(α), que tiene una solubilidad máxima ≈ 0.03 % at. de Fe a 730°C , temperatura a la que se produce la reacción eutectoide: $\text{Zr}(\beta) \rightleftharpoons \text{Zr}(\alpha) + \text{Zr}_3\text{Fe}$

Fe(δ), donde el Zr tiene una solubilidad máxima del orden de 4.5 % at. a 1357°C , temperatura a la que ocurre la reacción catatética: $\text{Fe}(\delta) \rightleftharpoons L + \text{Fe}(\tau)$

Fe(τ) que muestra un máximo de solubilidad de Zr del orden de 0.7 % at. a 1337°C , temperatura a la que se produce la reacción eutéctica: $L \rightleftharpoons \text{ZrFe}_3 + \text{Fe}(\tau)$

Fig.7 Diagrama de fases del sistema FeZr [17]



Fe(α), para la cual la máxima solubilidad de Zr se estimó 0.10 % at. a 925°C, temperatura a la que se produce la reacción peritectoide: $ZrFe_3 + Fe(\tau) \rightleftharpoons Fe(\alpha)$

- Fases intermedias:

Zr₃Fe: se forma a 885°C de la reacción peritectoide $Zr(\beta) + Zr_2Fe \rightleftharpoons Zr_3Fe$, es estable en un rango de composición entre 24.0 y 26.8 % at. de Fe. Presenta una estructura cristalina ortorrómbica con parámetros de red $a = 0.8819\text{nm}$, $b = 0.3329\text{nm}$ y $c = 1.0952\text{nm}$.

Zr₂Fe: es estable en el rango de temperaturas entre 974°C (reacción peritética $L + ZrFe_2 \rightleftharpoons Zr_2Fe$) y 775°C (reacción eutectoide $Zr_2Fe \rightleftharpoons Zr_3Fe + ZrFe_2$) y en el rango de composición entre 31.0 y 33.3 % at. de Fe. Presenta una estructura cristalina tetragonal con parámetros de red $a = 0.6384\text{nm}$, $c = 0.5598\text{nm}$ y $c/a = 0.877$.

ZrFe₂: se forma congruentemente a 1673°C en la composición estequiométrica. Es estable en un rango de composición aproximadamente entre 66.0 y 73.0 % at. de Fe. Es una fase de Laves de estructura cúbica tipo MgCu₂ en todo su rango de temperatura con parámetro de red $a = 0.704\text{nm}$, variando levemente con la composición.

ZrFe₃: inicialmente fue reportada [19, 20, 23] como una fase producto de la reacción peritética $L + ZrFe_2 \rightleftharpoons ZrFe_3$, se produce a 1482°C, en la composición 75 % at. de Fe. Presenta una estructura cúbica del tipo Mn₂₃Th₆ con parámetro de red $a = 1.169\text{nm}$. Su determinación fue realizada fundamentalmente, con técnicas de difracción de rayos X y análisis térmico diferencial. Aubertin y col. [22], usando difracción de rayos X y espectroscopía Moessbauer no detectaron la presencia de esta fase, al igual que Alekseeva y col. [24], quienes usaron técnicas de difracción de rayos X y análisis térmico diferencial. Esta

discrepancia sobre la existencia o no de la fase $ZrFe_3$ indujo a que en la revisión de 1988 [17] apareciera en líneas de puntos.

En un trabajo de Guseva y col. [25] se presenta una fase intermedia cercana a la composición 77 % at. de Fe, como una fase de Laves hexagonal, en el rango de temperaturas (1220 - 1480)°C.

I.6.2 Sistema Zr - Cr

El sistema Zr - Cr, cuya última revisión fue realizada en 1986 por Arias y colaborador [26], **Fig. 8**.

Presenta las siguientes fases y transformaciones:

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

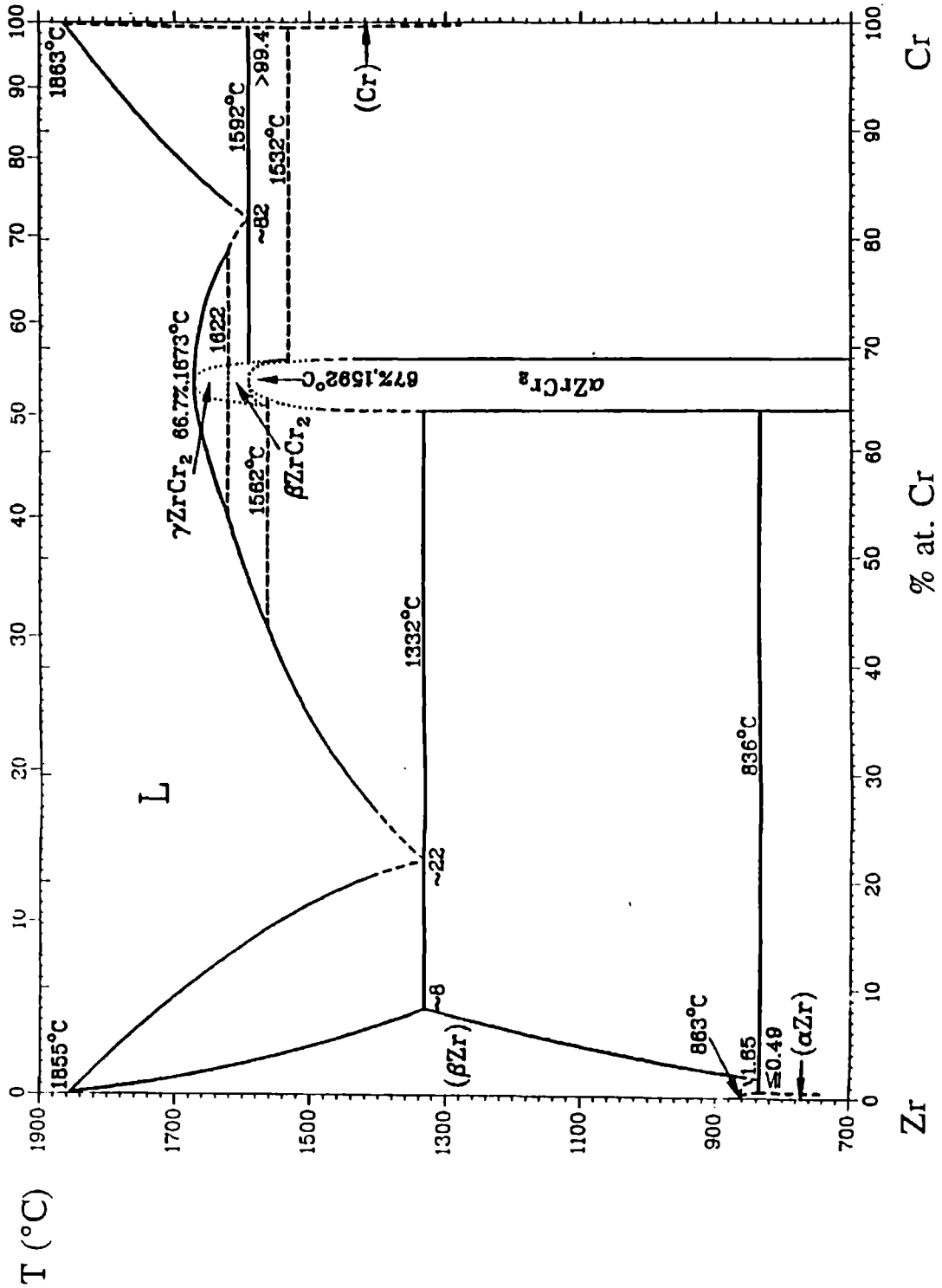
- **Soluciones sólida terminales:**

Zr(β) en la cual el Cr tiene un solubilidad máxima del orden de 8 % at. a 1332°C, temperatura en la que se produce la reacción eutéctica $L \rightleftharpoons Zr(\beta) + ZrCr_2(\alpha)$ cercana al 22 % at. de Cr.

Zr(α) presenta una solubilidad máxima de 0.49 % at. de Cr a 836°C, temperatura en la que se produce la transformación eutectoide $Zr(\beta) \rightleftharpoons Zr(\alpha) + ZrCr_2(\alpha)$ en el 1.65 % at. de Cr.

- Solución sólida terminal Cr en la que el Zr tiene un máximo de solubilidad menor que 0.6 % at. a 1592°C.

Fig.8 Diagrama de fases del sistema ZrCr [26]



- Intermetálicos

Tres fases de Laves, $ZrCr_2(\alpha)$, $ZrCr_2(\beta)$ y $ZrCr_2(\tau)$, con estructuras C15 (cúbica), C36 (hexagonal) y C14 (hexagonal) respectivamente:

$ZrCr_2(\tau)$ es estable sólo entre 1622°C y 1673°C , siendo esta última la temperatura de fusión congruente. $ZrCr_2(\tau)$ transforma en $ZrCr_2(\beta)$ congruentemente a 1622°C que por otro lado transforma en $ZrCr_2(\alpha)$ congruentemente a 1592°C y que tiene un rango de composición entre 64 y 69 % at. de Cr a 900°C .

A 1592°C presenta la transformación eutéctica $L \rightleftharpoons ZrCr_2(\beta) + Cr$

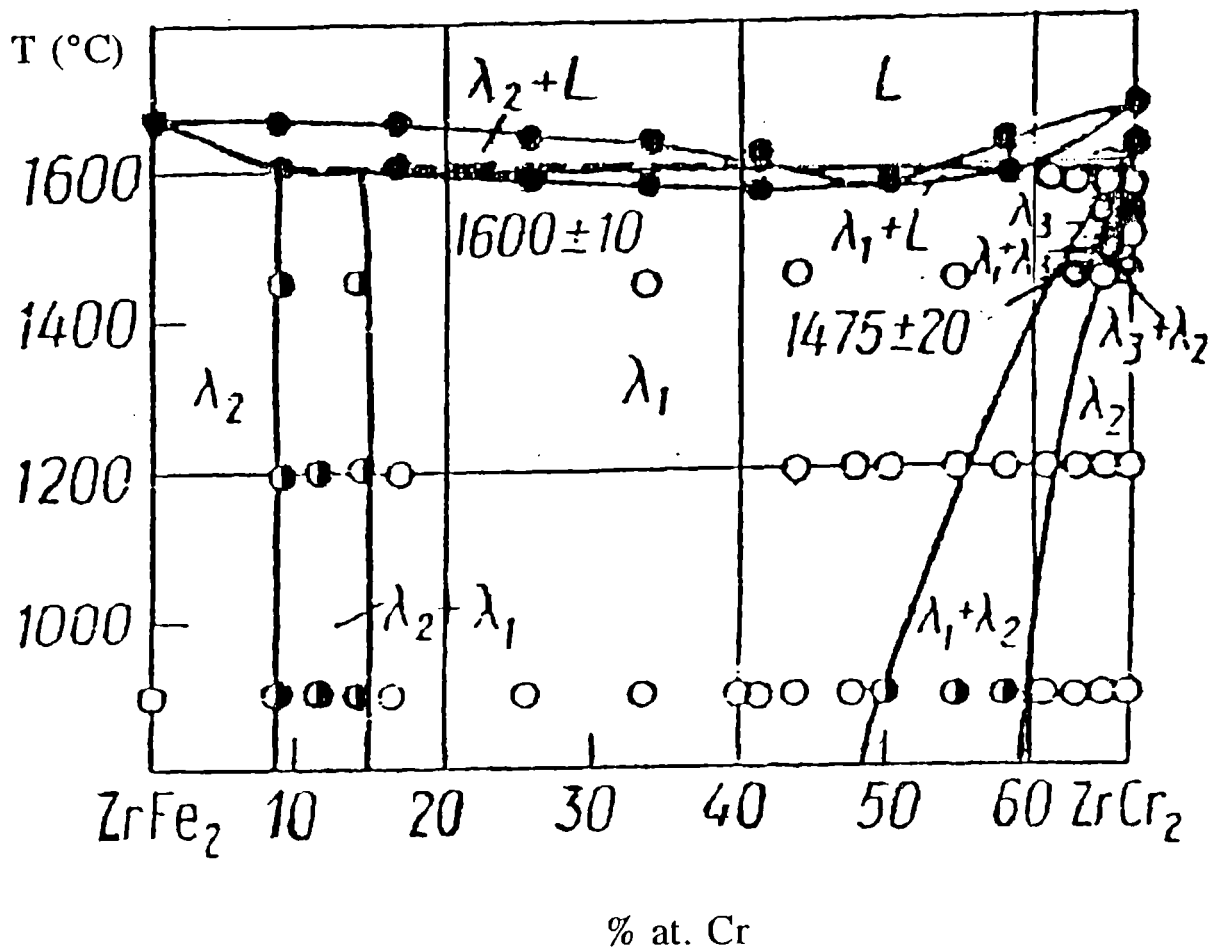
I.6.3 Sistema ZrCrFe

Malakhova y col. [27] propusieron cortes del diagrama ternario $Zr_x(\text{CrFe})$, con $x = 5 - 10 - 33$ % at., a 700°C , 800°C y 850°C y extrapolaron, como fase estable, la hexagonal de Laves C14 en un rango de composición $Zr_{33.3}Cr_{12.4}Fe_{54.2} - Zr_{33.3}Cr_{47.4}Fe_{19.2}$. **Fig. 9**

Svechnikov y col. [28] estudiaron la aleación ternaria $Zr(\text{CrFe})_2$. Para diferentes composiciones de Fe y Cr, realizaron tres tratamientos térmicos a 1450°C , 1200°C y 900°C , proponiendo el diagrama pseudobinario $ZrFe_2 - ZrCr_2$ de la **Fig 10**.

Para temperaturas mayores que 1600°C el material se encuentra en estado líquido y para temperaturas menores encontraron fases sólidas en tres campos monofásicos y dos campos bifásicos, la zona central en composición corresponde a una fase de Laves hexagonal C14 y las otras dos, cercanas a las composiciones binarias $ZrFe_2$ y $ZrCr_2$ corresponden a fases de Laves cúbicas C15. Las dos regiones bifásicas están formadas por las estructuras C14 + C15.

Fig.10 Diagrama de fases pseudobinario ZrFe₂ - ZrCr₂ [33]



I.6.4 Zircaloy - 4 y sus precipitados

Presenta las fases del circonio: α de estructura hexagonal compacta y β de estructura cúbica centrada en el cuerpo y un campo de dos fases ($\alpha + \beta$) cuyas temperaturas de transformación, que fueron medidas con diversas técnicas, se pueden resumir según [29], en:

Transformación	Temperatura (°C)
$\alpha \rightarrow \alpha + \beta$	810 - 815
$\alpha + \beta \rightarrow \alpha$	780
$\alpha + \beta \rightarrow \beta$	980 - 1000
$\beta \rightarrow \alpha + \beta$	980 - 1000 * 880 **

* velocidad de enfriamiento 1°C/min

** velocidad de enfriamiento 4.8×10^4 °C/min

Las variaciones en los valores de las temperaturas de transformación se pueden atribuir a diferencias en la composición de las aleaciones o a inhomogeneidades en la distribución de los elementos aleantes.

Diferentes compuestos de Zr y sus aleantes precipitan durante los tratamientos térmicos a que se somete el material en la fabricación de las vainas o durante la operación del reactor.

Tipo de precipitado	Composición	temperatura de formación	Ref.
ZrCr ₂ (hexag.)	Zr,Cr,Fe	790 - 740	[30]
ZrCr ₂	Zr ₃₃ (Cr+Fe) ₆₆ 0.1 < Cr/Fe < 1.3	835	[31]
ZrCr ₂ Zr ₃ Fe	Zr(CrFe) ₂ Zr ₇₅ Fe ₂₅		[32]
ZrCr ₂ (hexag.) ZrCr ₂ (cúbica) Zr ₃ Fe	Zr(CrFe) ₂ Zr ₇₅ Fe ₂₅	845	[33]

Las variaciones en las temperaturas de formación de los precipitados se pueden atribuir a diferencias de composición y/o a tiempos de recocidos.

CAPITULO II

II Procedimientos Experimentales - Resultados

II.1.1 Material utilizado

El material puro de partida utilizado en este trabajo fue: circonio de pureza 99.99 %, hierro y cromo de pureza 99.999 %.

La fundición de las aleaciones fue realizada en el Departamento Metales del Centro Atómico Bariloche (CNEA), en un horno de arco con electrodo de tungsteno no consumible, con crisol de cobre refrigerado con agua y bajo atmósfera de argón de alta pureza.

El material puro se cortó en pequeños trozos, con cortadora de disco de diamante, se pulió mecánicamente y se desengrasó con éter caliente, luego se pesó con una precisión de $\pm 10^{-4}$ g de acuerdo a las composiciones buscadas, fundiéndose botones de entre 10g y 15g de peso, excepto la aleación de composición $Zr_{25}Fe_{75}$ que se hizo de 4g con el objeto de aumentar la velocidad de enfriamiento durante la solidificación.

Cada botón fue fundido varias veces cambiando de lado luego de cada fusión. Las composiciones nominales de las aleaciones fundidas se muestran en las **Tablas 1 y 2**.

Tabla 1. Composición química nominal de las muestras del sistema ZrCrFe.

muestra	% at Zr	% at Cr	% at Fe
1	33.3	66.7	--
2	33.3	59.9	6.7
3	33.3	53.3	13.3
4	33.3	33.3	33.3
5	33.3	26.6	39.9
6	33.3	13.3	53.3
7	33.3	6.7	59.9
8	33.3	--	66.7

Tabla 2. Composición química nominal de las muestras del sistema ZrFe.

% at Zr	% at Fe
25	75
23	77
15	85
4	96

Tabla 3. Contenido de oxígeno y nitrógeno de muestras de fundición del sistema ZrFe

% at Fe	p.p.m. O	p.p.m. N
77	400	150
85	200	100
96	200	100
95	300	100

II.1.2 Análisis de gases

Debido a que durante la fundición de la muestra de ZrFe con 95 % atómico de Fe, por accidente entró aire a la cámara de fundición se fundió otro botón con 96 % atómico de Fe, analizándose luego el contenido de oxígeno y nitrógeno con un analizador de gases marca Leco, realizado en PPFAE-CAE (CNEA). En la **Tabla 3** se indican las muestras analizadas y sus resultados, observándose que el accidente no ocasionó una contaminación de importancia. Aun así, en este trabajo se utilizó la muestra con 96 % atómico de Fe.

II.2 Tratamientos térmicos

II.2.1 Hornos utilizados

Los tratamientos térmicos hasta 1230°C se realizaron en hornos eléctricos marca Termoquar con controlador de temperatura Capacitrol 472. El tratamiento a 1300°C se realizó en un horno Globar y los tratamientos a temperaturas mayores se realizaron en un horno de resistencia de platino marca Chevenard - Joumier con controlador de temperatura Eurotherm.

Las temperaturas fueron medidas con termocuplas calibradas de Pt - Pt 10 % Rh, marca Leeds & Northrup.

II.2.2 Preparación de las muestras.

Se cortaron rodajas de cada botón, con cortadora de disco de diamante y luego se desengrasaron con éter caliente. Posteriormente se envolvieron en hojas de tantalio, también desengrasado. La envoltura de Ta se realizó para evitar la contaminación con silicio

El material así envuelto fue encapsulado en tubos de vidrio de sílice previamente

desengrasados con solución sulfocrómica, a los que se les hizo vacío mejor que 10^{-7} mm de Hg, se purgó varias veces con argón de alta pureza y finalmente fueron sellados con una presión de argón tal que a la temperatura del correspondiente tratamiento térmico, la presión dentro del tubo fuese ligeramente superior a la atmosférica.

Las muestras tratadas térmicamente a 1450°C fueron encapsuladas en un tubo de mullite, al que se le hizo vacío y se selló con presión de argón de alta pureza.

Los enfriamientos se realizaron al aire, sin rotura del encapsulado, con excepción de los recocidos realizados en el horno de platino, donde las muestras fueron enfriadas dentro del mismo, como protección del dispositivo utilizado.

Los tratamientos térmicos realizados, se muestran en las **Tablas 4 y 5**. Para todas las temperaturas medidas, se estimó el **error en $\pm 3^{\circ}\text{C}$** .

II.3 Difracción de Rayos X

La identificación de fases se realizó con técnicas de difracción de Rayos X, usando métodos de polvos, caracterizándose las estructuras cristalinas presentes y sus parámetros de red correspondientes.

La indexación (secuencia de índices de Miller (h,k,l)) se realizó por comparación con las microfichas publicadas por "International Centre for Diffraction Data" (1987), correspondientes a los compuestos ZrCr_2 , ZrFe_2 y ZrFe_3 . En los casos en que se obtuvieron reflexiones de ángulos mayores que los reportados por las microfichas se utilizó el Programa Lazy - Pulvernix, facilitado por la Div. Sólidos del Dto. Física de CNEA, para completar la secuencia de (h,k,l).

Los parámetros de red fueron calculados usando el método de extrapolación por cuadrados mínimos de Cohen [34].

Tabla 4. Tratamientos térmicos efectuados sobre muestras del sistema ZrCrFe

temperatura (°C)	tiempo (hs)	muestras
1180±3	24	1-2-3-4-5-6-7-8
1450±3	3	1-2-3-4-5-6-7-8

Tabla 5. Tratamientos térmicos efectuados sobre muestras del sistema ZrFe

temperatura (°C)	tiempo (hs)	muestras (% at Fe)
1050±3	194	77-85
1230±3	67	77-85
1300±3	22	77-85
1012±3	1896	75-77-85-96
1415±3	0.250	75-77
1345±3	0.166	85
1340±3	0.166	85
1335±3	0.333	85-96
1325±3	0.083	96
1320±3	0.250	85-96

II.3.1 Instrumental

Se utilizó el método de Debye Scherrer con cámara de 57.3mm de radio y radiación de Cr con filtro de Ni, para analizar las fases presentes en muestras del sistema ternario $Zr(Cr+Fe)_2$ con diferentes composiciones de Cr y Fe. Los diagramas fotográficos no resultaron de buena calidad aunque permitieron determinar las fases presentes y calcular los parámetros de red de cada estructura con un **error estimado en $\pm 0.001nm$** .

La determinación de las fases presentes en las muestras del sistema binario ZrFe se realizó con un difractómetro marca Philips con goniómetro horizontal, usando radiación monocromática de Co. Teniendo en cuenta la calidad de los diagramas, el **error en los parámetros de red obtenidos fue estimado en $\pm 0.002nm$** .

II.3.2 Preparación de las muestras

Para el método de Debye Scherrer, muestras del material de fundición y del tratado térmicamente, fueron limadas y luego reducidas a polvo más fino en mortero de ágata ya que la fragilidad del material lo permitió. Este polvo fue tamizado para garantizar un tamaño de partícula no mayor que $40 \mu m$ y luego encapsulado en capilares de vidrio Lindeman de 0.3mm de diámetro.

El material de ZrFe, analizado por medio del difractómetro, fue limado finamente con lima diamantada, no pudiéndose mejorar el tamaño de las limaduras en mortero de ágata por las características de este material. Por contar con poca cantidad de cada muestra, se espolvoreó una capa de cada polvo, lo más homogénea posible, en cintas adhesiva doble faz, transparente a los Rayos X, las que se montaron en el portamuestras del equipo.

Las limaduras de las distintas aleaciones no fueron relevadas de tensiones para evitar la contaminación con oxígeno.

II.3.3 Resultados

Aleaciones de $Zr(Cr+Fe)_2$

Las estructuras cristalinas presentes en las muestras del sistema $Zr(Cr+Fe)_2$, obtenidas con cámara de Debye Scherrer y los parámetros de red correspondientes a cada muestra para cada tratamiento térmico realizado, se indican en la **Tablas 6 y 7**.

Las muestras del material de fundición fueron analizadas con técnicas de difracción de rayos X, con el objeto de detectar posibles fases de alta temperatura retenidas durante el enfriamiento y de conocer la homogeneidad de los materiales de acuerdo a los parámetros de red obtenidos, **Tabla 8**.

La identificación de las fases C15 y C14 fue relativamente simple en las muestras cuya composición se encontraba en campos de una fase, tanto hexagonal como cúbico, pero para composiciones dentro de los campos bifásicos la identificación se complicó, ya que las distancias interplanares de la fase cúbica son coincidentes con las de la fase hexagonal pudiéndose identificar esta última por tener más líneas de difracción que la estructura cúbica. Este hecho hizo imposible asegurar los límites de los campos de dos fases con técnicas de Rayos X exclusivamente.

Tabla 6. Estructuras y parámetros de red de las muestras del sistema ZrCrFe recocidas a 1180°C.

muestra	estructuras	parámetros de red*	
		a(nm)	c(nm)
1	cúbica	0.721	
2	cúbica	0.719	
3	hexag.	0.508	0.827
4	hexag.	0.505	0.822
5	hexag.	0.504	0.821
6	hexag.	0.503	0.819
7	cúbica	0.709 ₇	
8	cúbica	0.708	

Tabla 7. Estructuras y parámetros de red de las muestras del sistema ZrCrFe recocidas a 1450°C

muestra	estructuras	parámetros de red*	
		a(nm)	c(nm)
1	cúbica	0.721	
2	cúbica hexag.	0.721 0.509	0.830
3	hexag.	0.507	0.830
4	hexag.	0.503	0.825
5	hexag.	0.502	0.824
6	hexag.	0.501	0.819
7	cúbica	0.709 ₈	
8	cúbica	0.709	

* Error estimado $\pm 0.001\text{nm}$

Tabla 8. Estructuras y parámetros de red de las muestras de fundición del sistema ZrCrFe

muestra	estructuras	parámetros de red*	
		a(nm)	c(nm)
1	hexag.	0.511	0.828
2	hexag.	0.506	0.829
3	hexag.	0.506	0.828
4	hexag.	0.503	0.824
5	hexag.	0.502	0.822
6	hexag.	0.500	0.817
7	cúbica	0.709	
8	cúbica	0.707	

* Error estimado $\pm 0.001\text{nm}$

Aleaciones de ZrFe

Los resultados obtenidos en las muestras del sistema ZrFe analizadas con difractómetro se muestran en las **Tablas 9 y 10**. Se debe tener en cuenta que el material no fue relevado de tensiones después de limarlo y que el sistema no alcanzó el equilibrio termodinámico (sólo dos fases) en ningún caso, lo que influyó en la calidad de los diagramas, aumentando las fuentes de errores, ($\pm 0.002\text{nm}$).

Se compararon cualitativamente las intensidades de algunos picos de difracción (se midieron las alturas medias de los picos), correspondientes a diagramas de muestras con 75, 77, 85 y 96 % at. de Fe tratadas térmicamente a 1012°C , 77 y 85 % at. de Fe a 1300°C y 75 y 77 % at. de Fe a 1415°C , observándose:

- fase ZrFe_2 : en todas las muestras se encuentra en cantidades importantes excepto en la 96 % at. de Fe donde sólo se encontraron trazas.
- fase $\text{Zr}_6\text{Fe}_{23}$: se detectó en todas las muestras aunque su cantidad es menor en las de 75 y 96 % at. de Fe.
- fase $\text{Fe}(\alpha)$ se encuentra en forma creciente desde la muestra con 75 % at. de Fe, que posee muy poco, hasta la de 96 % at. de Fe que se encuentra en porcentajes mayores (varios órdenes de magnitud).

Tabla 9. Parámetros de red de las fases presentes en el estudio de la reacción peritética $\text{ZrFe}_2 + \text{L} \rightleftharpoons \text{Zr}_6\text{Fe}_{23}$

muestra (% at Fe)	trat. ter. (°C-hs)	parámetros de red de fases presentes*		
		ZrFe_2 a(nm)	$\text{Zr}_6\text{Fe}_{23}$ a(nm)	$\text{Fe}(\alpha)$ a(nm)
77	1050-192	0.702	1.166	0.287
85	1050-192	0.702	1.169	0.286
77	1230-67	0.704	1.169	0.287
85	1230-67	0.704	1.168	0.286
77	1300-22	0.702	1.169	0.286 ₅
85	1300-22	0.702	1.167	0.287
75	1012-1896	0.704	1.169	0.287
77	1012-1896	0.706	1.167	0.288
85	1012-1896	0.706	1.169	0.287
96	1012-1896	0.705	1.167	0.287
75	1415-0.250	0.704	1.167	0.288
77	1415-0.250	0.704	1.168	0.286
75	fundición	0.701	1.169	0.287
77	fundición	0.702	1.169	0.286
85	fundición	0.703	1.166	0.287
96	fundición	0.705	1.166	0.287

* Error estimado $\pm 0.002\text{nm}$

Tabla 10. Parámetros de red de las fases presentes en el estudio de la reacción eutéctica
 $L \rightleftharpoons Zr_6Fe_{23} + Fe(\tau)$

muestra (% at Fe)	trat. ter. (°C-hs)	parámetros de red de fases presentes*		
		ZrFe ₂ a(nm)	Zr ₆ Fe ₂₃ a(nm)	Fe(α) a(nm)
85	1345-0.166	0.703	1.169	0.288
85	1340-0.166	0.704	1.168	0.287
85	1335-0.333	0.706	1.168	0.287
96	1335-0.333	0.706	1.167	0.287
96	1325-0.083	0.705	1.167	0.287
85	1320-0.250	0.703	1.169	0.287
96	1320-0.250	0.703	1.162	0.287

* Error estimado $\pm 0.002\text{nm}$

II.4 Microscopia Óptica y Electrónica

II.4.1 Instrumental

Muestras de todos los materiales estudiados fueron examinadas empleando un banco metalográfico Reichert - MEV, con iluminador adecuado para usar luz polarizada, fuente de mercurio y cámara fotográfica de placa plana.

También fueron examinadas en un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), marca Philips modelo PSEM-500, cuyo rango de aumentos es desde 12X hasta 80000X y donde las sensaciones de relieve son, en buena aproximación, la topografía de la muestra observada. La interpretación de estas imágenes es similar a la de las metalografías ópticas.

II.4.2 Preparación de las muestras

Todas las muestras fueron pulidas mecánicamente con papel abrasivo de carburo de silicio al agua, desde el número 220 hasta 600 y luego con pasta de diamante de $7\mu\text{m}$ y $1\mu\text{m}$ respectivamente.

Las muestras del sistema ternario con contenido de Cr fueron atacadas químicamente con pulido electrolítico consistente en: 5 gotas de solución base diluida en 100 ml de agua destilada, la solución base estaba compuesta de: 10g de NaOH, 10g $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ y 100ml de agua destilada, atacando durante 10 a 20 segundos con un voltaje de 8 volts [35].

Las muestras de ZrFe fueron pulidas químicamente con una solución de 5 % de HF, 5 % de HNO_3 y 90 % de agua destilada, en volumen [22].

Los reactivos usados fueron de pureza pro-análisis.

II.4.3 Resultados

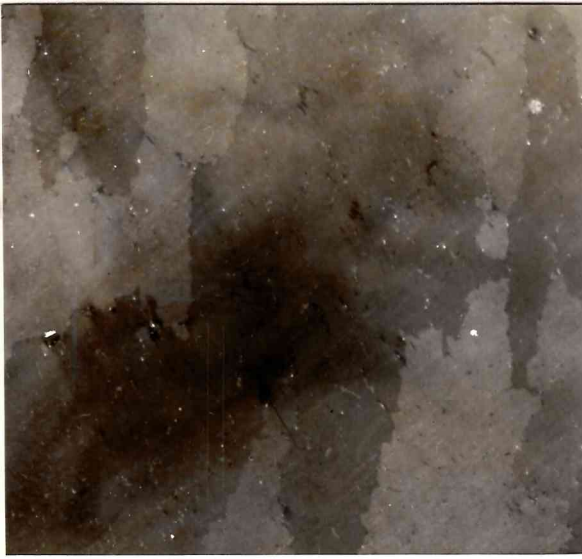
Aleaciones de $Zr(Cr+Fe)_2$

Las muestras del sistema ZrCrFe fueron observadas metalográficamente con luz polarizada para poder diferenciar la presencia de la fase cúbica, (que no polariza la luz), y/o la fase hexagonal, (que si la polariza).

En la **Tabla 11** se indican las estructuras observadas en las muestras tratadas térmicamente a 1180°C y 1450°C respectivamente y en las **Figs. 11a, 11c y 11d** se observan las metalografías de muestras que polarizan la luz, como ejemplos de estructuras hexagonales. En el caso de la muestra 3 recocida a 1180°C **Fig. 11b** se observó polarización parcial, la zona blanca corresponde a la fase cúbica que no polariza la luz y el resto a fase hexagonal.

La mayoría de las muestras de este material presentaron dificultades frente al pulido mecánico dado que, debido a su gran fragilidad, se fisuraron fácilmente. Algunas de ellas debieron ser pulidas con técnicas de vibraciones.

Fig.11 Micrografías ópticas de muestras de $Zr(Cr+Fe)_2$, con diferentes composiciones de Cr y Fe. Con polarizador.



11a Muestra 2. 1450°C - 3hs.
Fase: hexagonal.
100X



11b Muestra 3. 1180°C - 24hs.
Fases: cúbica y hexagonal.
100X



11c Muestra 3. 1450°C - 3hs.
Fase: hexagonal.
100X



11d Muestra 4. 1180°C - 24hs.
Fase: hexagonal
60X

Tabla 11. Microestructuras de muestras del sistema ZrCrFe observadas en microscopio óptico con polarizador.

muestra	tratamientos térmicos	
	1180°C-24hs.	1450°C-3hs.
1	cúbica	cúbica
2	cúbica	hexagonal
3	cúbica + hexagonal	hexagonal
4	hexagonal	hexagonal
5	hexagonal	hexagonal
6	cúbica + hexagonal	hexagonal
7	cúbica	cúbica
8	cúbica	cúbica

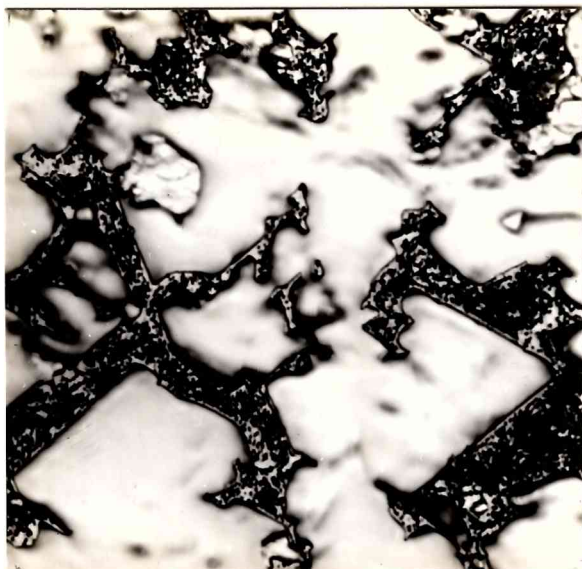
Aleaciones de ZrFe

Observaciones en la región intermetálica $ZrFe_2$ - Zr_6Fe_{23}

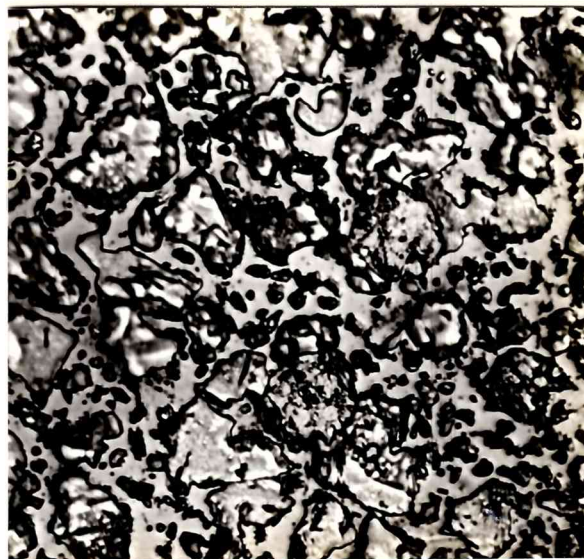
Las micrografías ópticas que se muestran en la **Fig. 12** ejemplifican la evolución de la microestructura con la composición y la temperatura como variables, observándose en cada composición una lenta evolución de la fracción de cada fase con la temperatura.

En la **Fig. 13** se muestra, como ejemplo, metalografías (MEB) del sistema ZrFe con composición 85 % atómico de Fe, de fundición y tratadas térmicamente a temperaturas 1050°C, 1230°C, 1300°C, respectivamente, donde se observó en un rango de diferencias de temperaturas mayor que en la **Fig. 12** la leve evolución de las fases.

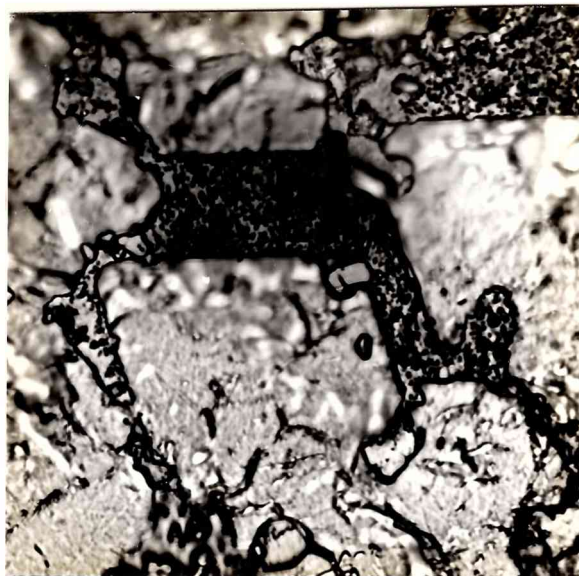
Fig.12 Micrografías ópticas de muestras con 77 y 85 % atómico de Fe recocidas a dos temperaturas diferentes.



12a $Zr_{23}Fe_{77}$. 1050°C - 194hs.
Fases: zona clara $ZrFe_2$
zona oscura $Zr_6Fe_{23}+Fe(\alpha)$
1000X



12c $Zr_{15}Fe_{85}$. 1050°C-194hs.
Fases: bajo-relieve $ZrFe_2$
relieve $Zr_6Fe_{23}+Fe(\alpha)$
1000X

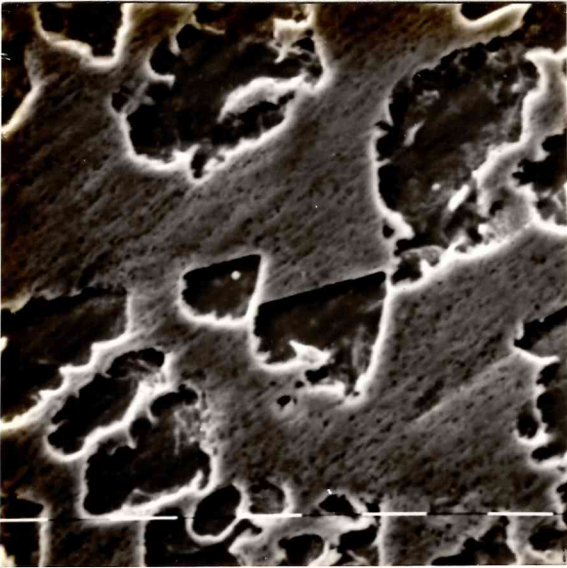


12b $Zr_{23}Fe_{77}$. 1230°C-67hs.
Fases: similar 12a. Se observa poca evolución.
1000X

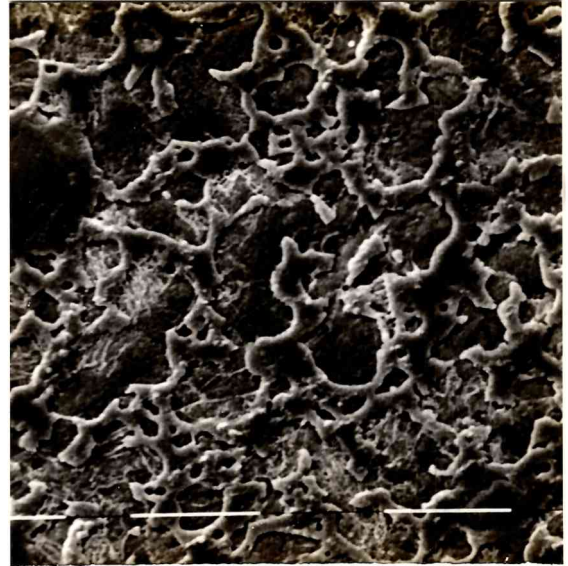


12d $Zr_{15}Fe_{85}$. 1230°C- 67hs.
Fases: similar 12c. Se observa poca evolución.
1000X

Fig.13 Evolución de la microestructura con la temperatura. $Zr_{15}Fe_{85}$. Metalografía electrónica.



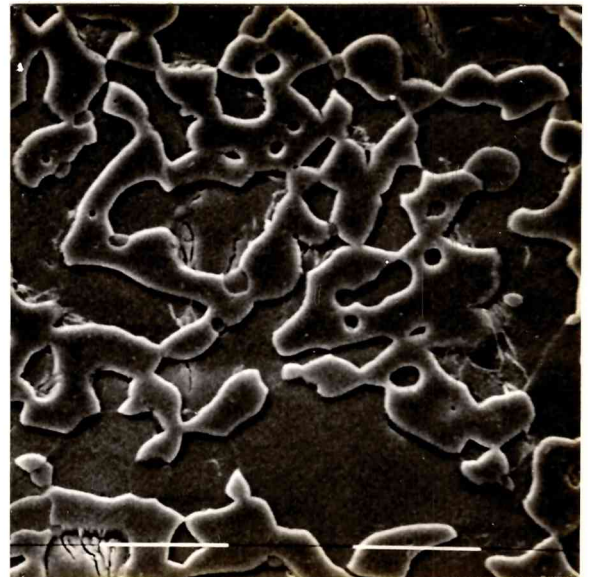
13a Material de fundición
Fases: bajorreliieve $ZrFe_2$
relieve $Zr_6Fe_{23}+Fe(\alpha)$
10 μ m



13b Material tratado a 1050°C
Fases: bajorreliieve $ZrFe_2$
relieve $Zr_6Fe_{23}+Fe(\alpha)$
10 μ m



13c Material tratado a 1230°C
Fases: bajorreliieve $ZrFe_2$
relieve $Zr_6Fe_{23}+Fe(\alpha)$
10 μ m



13d Material tratado a 1300°C
Fases: bajorreliieve $ZrFe_2$
relieve $Zr_6Fe_{23}+Fe(\alpha)$
10 μ m

La **Fig. 14** muestra la evolución de la microestructura con la composición en muestras tratadas térmicamente a 1012°C durante 1896hs. Las micrografías de las muestras con 75, 77 y 85 % at. de Fe, **Figs. 14a, 14b y 14c**, tienen un aspecto similar, donde las zonas bajo relieve corresponden a $ZrFe_2$ y el resto a $Zr_6Fe_{23} + Fe(\alpha)$. En la micrografía correspondiente al 77 % at. de Fe se pudo revelar parcialmente el eutéctico. En la micrografía correspondiente a 96 % at. de Fe, **Fig. 14d** las zonas grandes y lisas en relieve corresponden a $Fe(\alpha)$, mientras en bajo relieve se observó $Zr_6Fe_{23} + Fe(\alpha)$ (eutéctico) y zonas aisladas minoritarias de $ZrFe_2$.

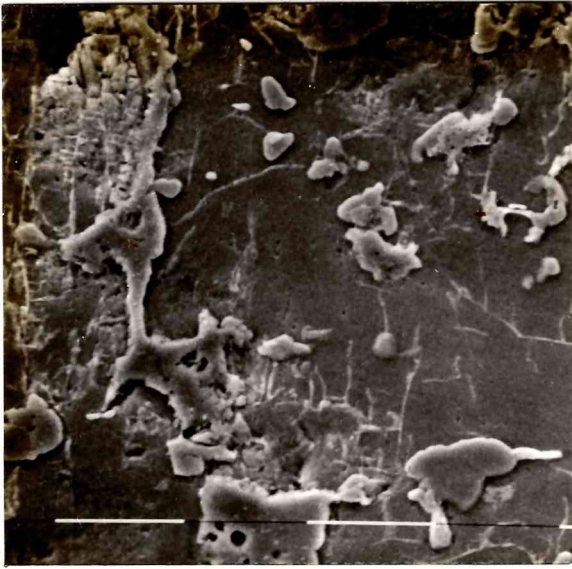
En las **Figs. 15a y 15b** se observan metalografías ópticas del material con 75 y 77 % at. de Fe respectivamente recocido a 1415°C, la zona lisa en bajorelieve corresponde a $ZrFe_2$ y el resto en relieve al eutéctico. La **Fig. 15c** señala un detalle del borde de la muestra de la **Fig. 15b** donde se observó Ta adherido a la misma y una zona intermedia de $ZrFeTa$.

Las micrografías de las **Figs. 16 y 17** muestran detalles ampliados (MEB) de las muestras de la **Fig. 15**.

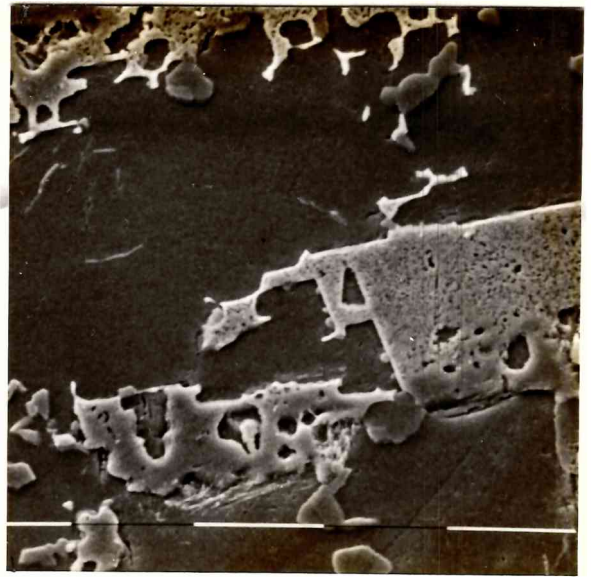
Observaciones en la región del eutéctico

Las micrografías de la **Fig. 18** ejemplifican el comportamiento de las aleaciones estudiadas con distintos tratamientos térmicos. La **Fig. 18a** muestra zonas claras correspondientes a $ZrFe_2$ y el resto corresponde al eutéctico ($Zr_6Fe_{23} + Fe(\alpha)$). Se observa como el eutéctico al fundir fluyó por entre el doblez de la lámina de Ta. También se observa una pequeña zona correspondiente a $ZrFeTa$. La **Fig. 18b** corresponde a una muestra tratada térmicamente a una temperatura menor (no fundió) y no presenta la fase ternaria $ZrFeTa$. En la **Fig. 18c** las zonas claras corresponden a $Fe(\alpha)$ y el resto al eutéctico.

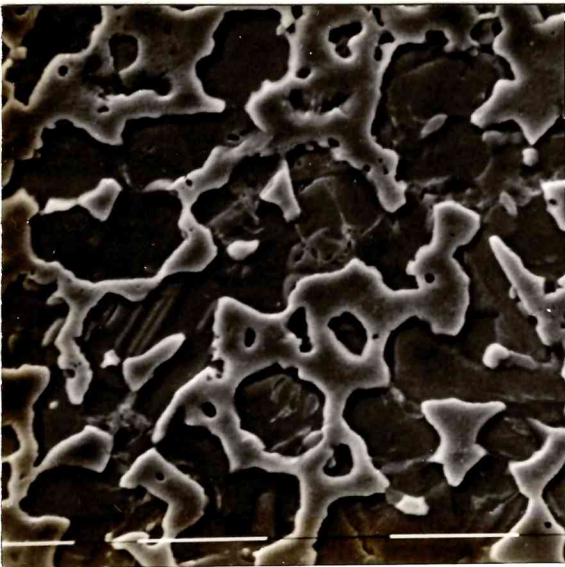
Fig.14 Evolución de la microestructura con la composición.



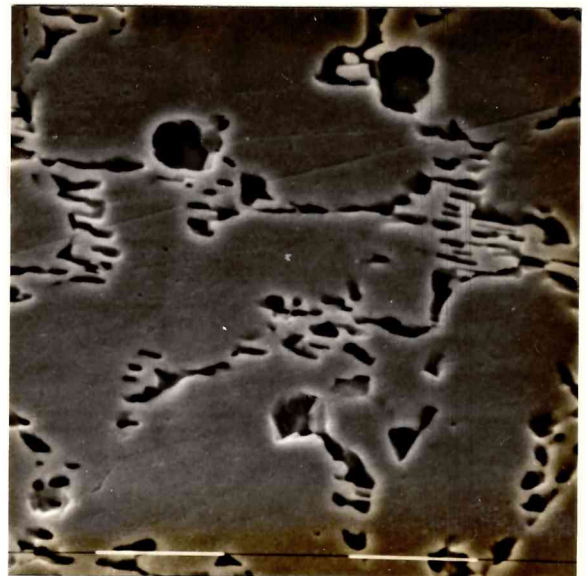
14a $Zr_{25}Fe_{75}$. 1012°C
Fases: bajo relieve $ZrFe_2$
relieve Zr_6Fe_{23} y muy poco
 $Fe(\alpha)$
10μm



14b $Zr_{23}Fe_{77}$. 1012°C
Fases: bajo relieve $ZrFe_2$
relieve eutéctico y zonas
de Zr_6Fe_{23} aisladas.
10μm



14c $Zr_{15}Fe_{85}$. 1012°C
Similar a 14b.
10μm



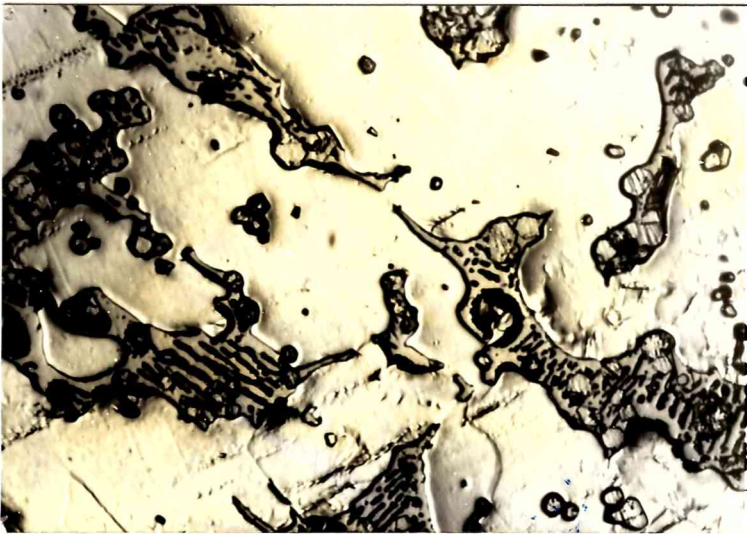
14d Zr_4Fe_{96} . 1012°C
Fases: relieve $Fe(\alpha)$
bajo relieve eutéctico y
 $ZrFe_2$ minoritario
10μm

Fig.15 Micrografías ópticas de aleaciones con 75 y 77 % atómico de Fe tratadas a 1415°C



15a $Zr_{25}Fe_{75}$. 1415°C Fases: bajarrelieve $ZrFe_2$ relieve Zr_6Fe_{23} y algo de eutéctico.

500X



15b $Zr_{23}Fe_{77}$. 1415°C Fases: similar a 15a con más fase eutéctica.

500X



15c $Zr_{23}Fe_{77}$. 1415°C borde de muestra. Se observa Ta y zona intermedia con $ZrFeTa$.

500X

Fig.16 Micrografías electrónicas de $Zr_{25}Fe_{75}$ tratadas a $1415^{\circ}C$. Detalles de la Fig.15a



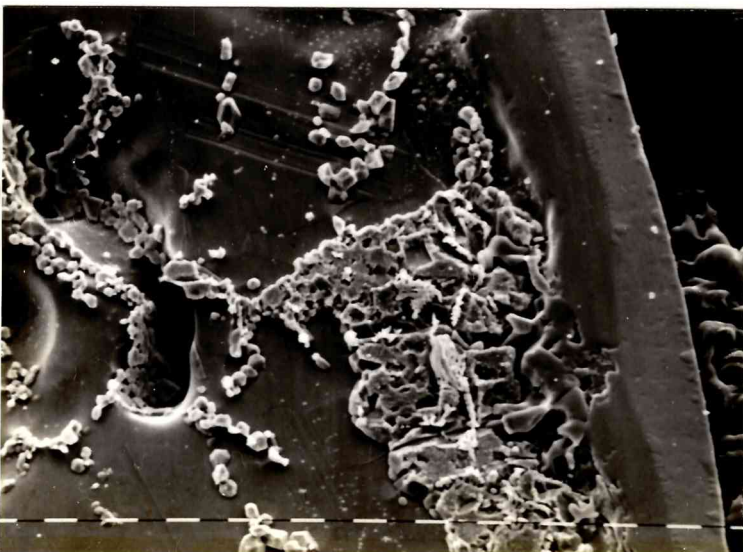
16a Fases: bajorrelieve $ZrFe_2$
relieve $Zr_6Fe_{23} + Fe(\alpha)$
(eutéctico)

$10\mu m$



16b Detalle de 16a
bajorrelieve $ZrFe_2$
relieve Zr_6Fe_{23} y $Fe(\alpha)$
(zona blanca)

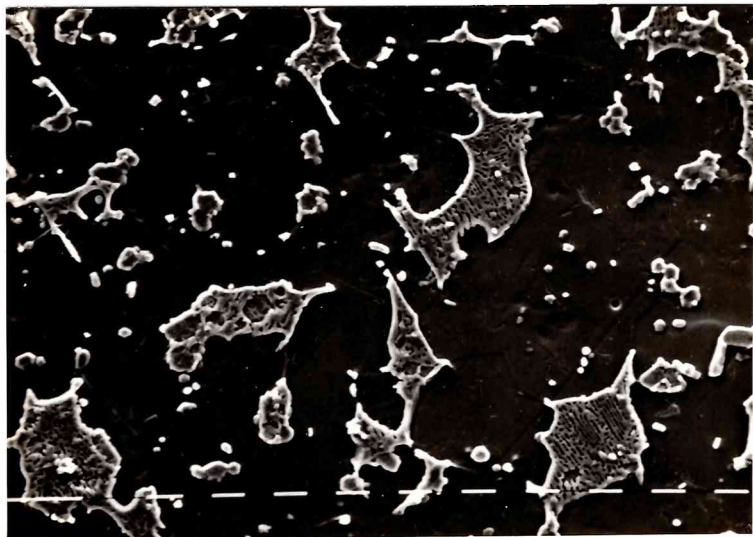
$1\mu m$



16c Borde de la muestra con
Ta adherido.

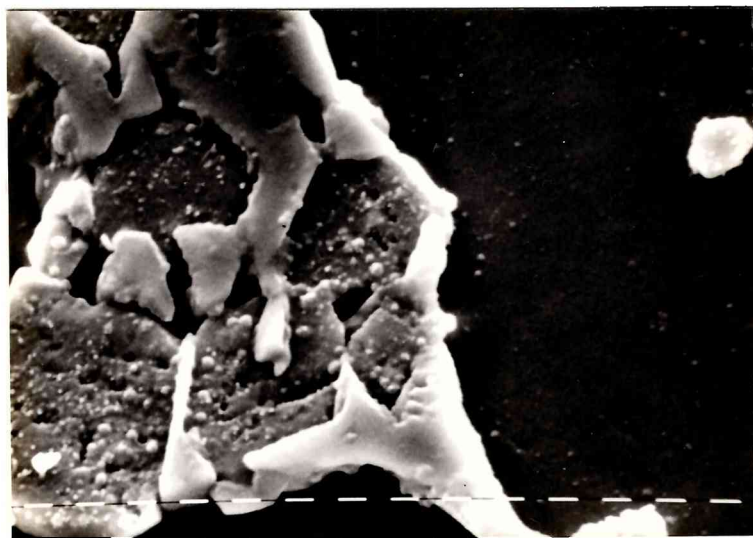
$10\mu m$

Fig.17 Micrografías electrónicas de $Zr_{23}Fe_{77}$ tratadas a $1415^{\circ}C$. Detalles de la Fig.15b y 15c



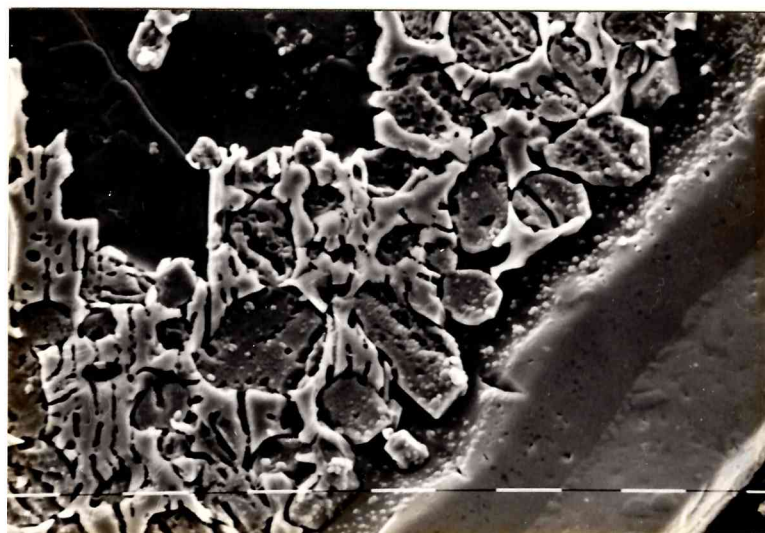
17a Fases: bajorrelieve $ZrFe_2$
relieve $Zr_6Fe_{23} + Fe(\alpha)$
(eutéctico)

$10\mu m$



17b Detalle de 17a
bajorrelieve $ZrFe_2$
relieve Zr_6Fe_{23} y $Fe(\alpha)$
(zona blanca)

$1\mu m$



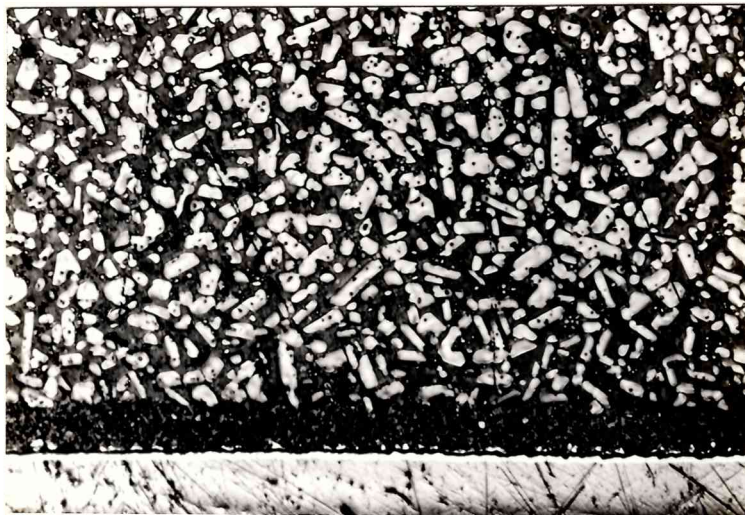
17c Borde de la muestra con
Ta adherido.

$10\mu m$

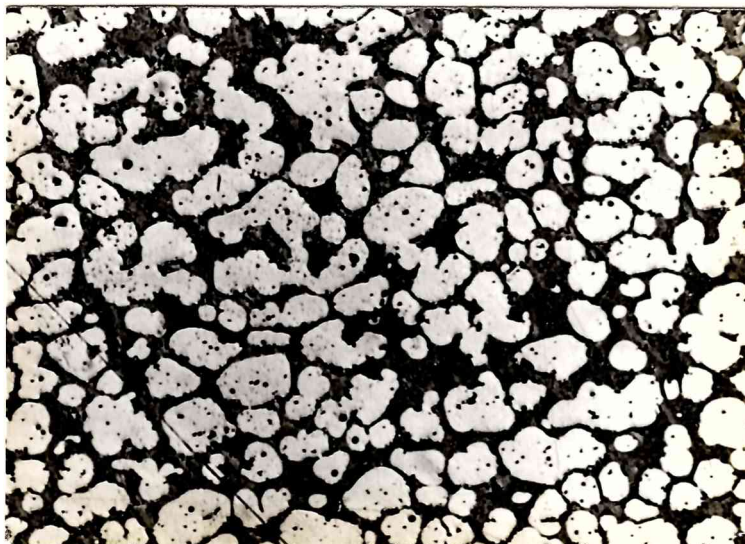
Fig.18 Micrografías ópticas del material con 85 y 96 % atómico de Fe tratadas a temperaturas cercanas a la eutéctica.



18a $Zr_{15}Fe_{85}$. 1345°C Fases:
relieve $ZrFe_2$,
bajorrelieve eutéctico
que al fundirse se coló
en un doblez de Ta Hay
zona de ZrFeTa
100X



18b $Zr_{15}Fe_{85}$. 1320°C Similar
a 18a. Esta muestra no
fundió. No hay zona de
ZrFeTa
100X



18c Zr_4Fe_{96} . 1320°C Fases:
relieve $Fe(\alpha)$,
bajorrelieve eutéctico.
No fundió.
100X

La **Fig. 19a** es un análisis más detallado de la **Fig. 18a** donde se observa en relieve el eutéctico y zonas aisladas de Zr_6Fe_{23} y en bajo relieve $ZrFe_2$, la **Fig. 19b** es un detalle del borde de la muestra, donde se observa el Ta adherido.

Las micrografías ópticas de la **Fig. 20** analizan en detalle el aspecto microestructural de muestras tratadas a temperaturas cercanas a la temperatura eutéctica. En la **Fig. 20a**, (85 % at. de Fe - 1335°C) las zonas claras corresponden a $ZrFe_2$ y el resto al eutéctico, en las **Figs. 20b y 20c** (96 % at. de Fe - 1335°C y 1325°C respectivamente), las zonas claras corresponden a $Fe(\alpha)$ y el resto al eutéctico. En todas ellas se observó inhomogeneidad del eutéctico. Se debe tener en cuenta que dicha fase fundió parcialmente y que las muestras fueron enfriadas lentamente por limitaciones experimentales. Las micrografías de la **Figs. 20d y 20e** muestran eutéctico más homogéneo, estas muestras no fundieron durante el tratamiento térmico. La micrografía de la **Fig. 20d** muestra regiones de $ZrFe_2$ (fase primaria) rodeadas por una fina capa correspondiente a la fase Zr_6Fe_{23} , en un claro ejemplo metalográfico del carácter peritético de la reacción $L + ZrFe_2 \rightleftharpoons Zr_6Fe_{23}$.

En la metalografía óptica de la muestra con 85 % at. de Fe tratada a 1345°C **Fig. 18a**, se midió el porcentaje de fase $ZrFe_2$, según normas ASTM. Considerando toda la superficie de la muestra se encontró 13 % de $ZrFe_2$ y sin considerar el borde de fase eutéctica 59 % de dicha fase.

Fig.19 Micrografías electrónicas de $Zr_{15}Fe_{85}$ tratadas a $1345^{\circ}C$



19a Fases: bajorrelieve $ZrFe_2$
relieve eutéctico y zonas
aisladas de Zr_6Fe_{23}
 $10\mu m$

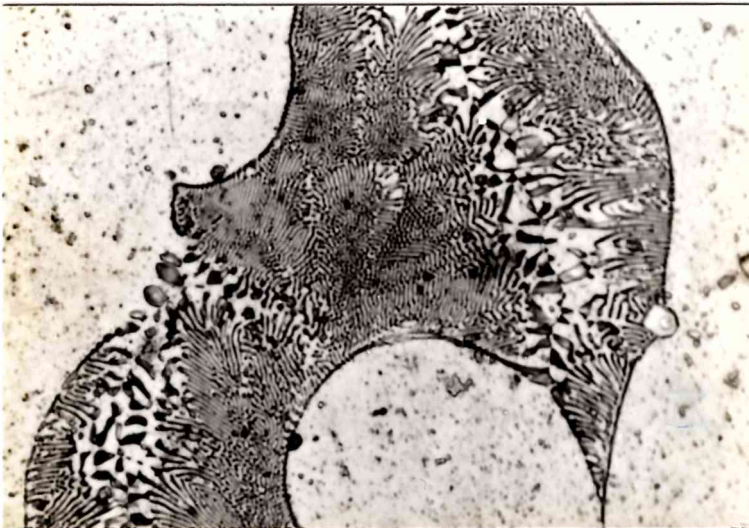


19b Borde con Ta de la
muestra de 19a. Se
observa zona intermedia
de $ZrFeTa$ entre el Ta y
la muestra
 $10\mu m$

Fig.20 Micrografías ópticas con mayores detalles del material tratado a temperatura cercanas a la eutéctica



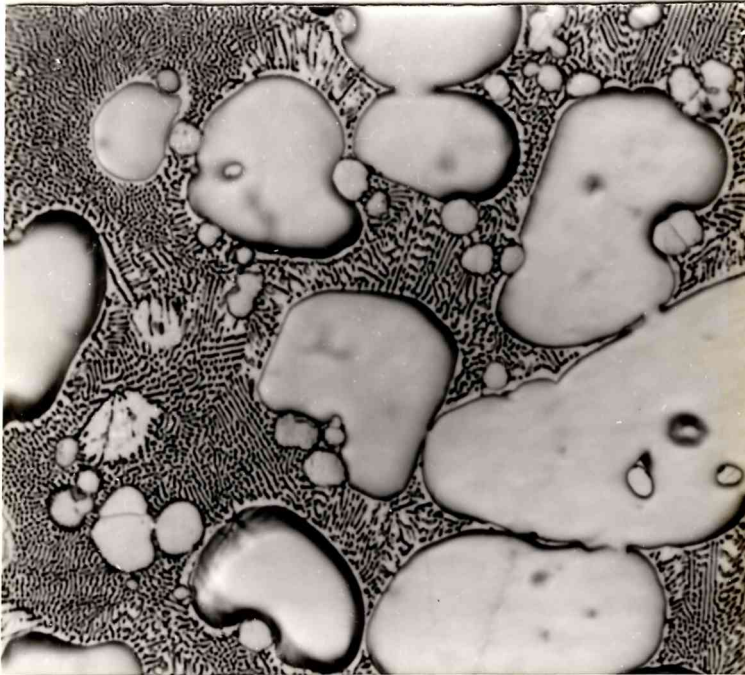
20a $Zr_{15}Fe_{85}$. 1335°C Fases: relieve $ZrFe_2$ y granos pequeños de Zr_6Fe_{23} , bajarrelieve eutéctico no homogéneo, fundió
1000X



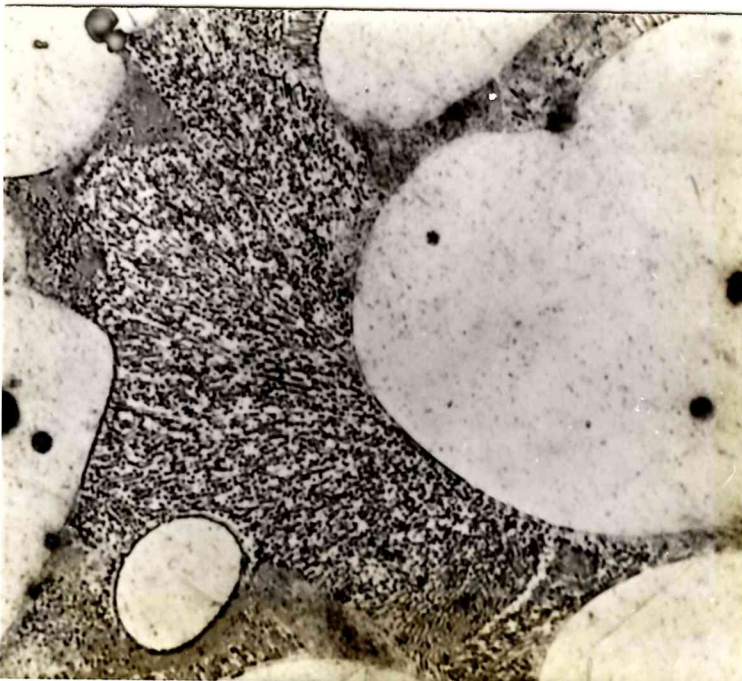
20b Zr_4Fe_{96} . 1335°C Fases: bajarrelieve $Fe(\alpha)$, relieve eutéctico no homogéneo, fundió
1000X



20c Zr_4Fe_{96} . 1325°C Fases: Similar a 20b, eutéctico inhomogéneo, fundió
1000X



20d $Zr_{15}Fe_{85}$. 1320°C Fases:
 relieve $ZrFe_2$
 bajorrelieve eutéctico
 más homogéneo, no
 fundió. Se observa
 envoltura de Zr_6Fe_{23}
 alrededor de $ZrFe_2$
 1000X



20e Zr_4Fe_{96} . 1320°C Fases:
 relieve $Fe(\alpha)$,
 bajorrelieve eutéctico
 más homogéneo, no
 fundió.
 1000X

II.5 Microanálisis cuantitativo

El microanálisis cuantitativo se utilizó para medir la homogeneidad de las muestras, la composición promedio de cada fase en cada muestra, usando el sistema de barrido automático en forma estadística, se calculó el porcentaje de cada fase en cada muestra y se midió la composición promedio de la fase eutéctica en zonas del orden de $10\mu\text{m}^2$. También se obtuvieron perfiles de cada elemento en las muestras contaminadas con Ta, para observar la profundidad de la contaminación.

II.5.1 Instrumental

Las muestras de ZrCrFe tratadas térmicamente a 1450°C y las del sistema binario ZrFe fueron medidas con una microsonda marca Cameca S.X.50 usando un potencial acelerador de 20kV, con las radiaciones $L\alpha$ de cada elemento a medir y usando patrones de metales puros.

Algunas muestras fueron medidas en forma semicuantitativa con un analizador de energía dispersiva de radiación X (EDAX) con detector modelo ECON, incorporado a un MEB marca Philips 515 del Departamento Metales del Centro Atómico Bariloche (CNEA).

II.5.2 Preparación de las muestras

Para las mediciones de composición de cada fase, las muestras fueron preparadas de la misma manera que para las observaciones metalográficas.

Para las medidas por barrido automático en cambio, las muestras no fueron pulidas químicamente, sino sólo terminadas con pulido de diamante fino ($1\mu\text{m}$), para evitar el posible ataque preferencial.

Las muestras medidas con EDAX fueron preparadas de la misma manera que las anteriores con pulido químico.

La superficie de las muestras destinadas para la medición de composición con microsonda no fueron metalizadas en ningún caso, pero si sus contornos para asegurar buen contacto eléctrico.

II.5.3 Resultados

Aleaciones de $Zr(Cr+Fe)_2$

Las muestras de $Zr(Cr+Fe)_2$ tratadas térmicamente a $1450^{\circ}C$, fueron medidas con una microsonda Cameca S.X.50. Al analizar los resultados obtenidos, **Tabla 12**, se debe tener en cuenta las dificultades presentadas en la preparación de las muestras, por tratarse de un equipamiento nuevo, aun así los resultados son cuantitativamente confiables.

Tabla 12. Composición promedio de las muestras del sistema ZrCrFe tratadas térmicamente a $1450^{\circ}C$

muestra	% at Zr	desv. máx.	% at Cr	desv. máx.	% at Fe	desv. máx.
1	33.7	0.3	66.2	0.1	--	--
2	32.7	0.2	59.5	0.3	7.8	0.1
3	32.8	0.2	53.4	0.2	13.8	0.1
4	32.6	0.3	33.4	0.4	34.0	0.2
5	33.1	0.8	26.5	0.2	40.4	0.3
6	32.8	0.2	13.7	0.1	53.5	0.3
7	33.5	0.6	7.1	0.2	59.4	0.4
8	33.0	0.3	--	--	67.0	0.3

Aleaciones de ZrFe

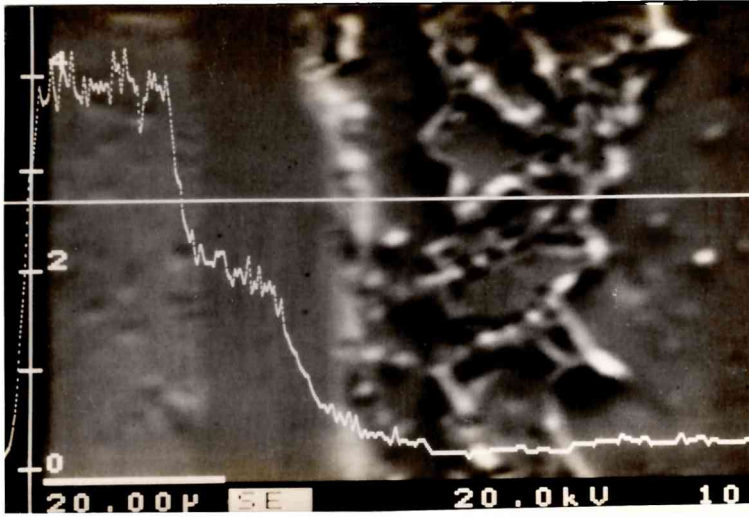
Las muestras del sistema ZrFe fueron medidas posteriormente en mejores condiciones experimentales. Se les midió la composición promedio de cada fase y se les realizaron barridos automáticos para determinar los porcentajes de cada fase en cada muestra. Los resultados y las desviaciones cuadrática media, en los casos posibles de calcular, se muestran en la **Tabla 13** para el análisis de la reacción peritética.

En la **Tabla 14** se muestran los porcentajes de cada fase de las muestras de ZrFe (85 y 96 % at. de Fe) tratadas a distintas temperaturas para determinar la temperatura eutéctica. En estas últimas se midió también el porcentaje atómico de Ta con el que se contaminaron, se indican los resultados correspondientes a zonas muy contaminadas y a zonas no contaminadas respectivamente.

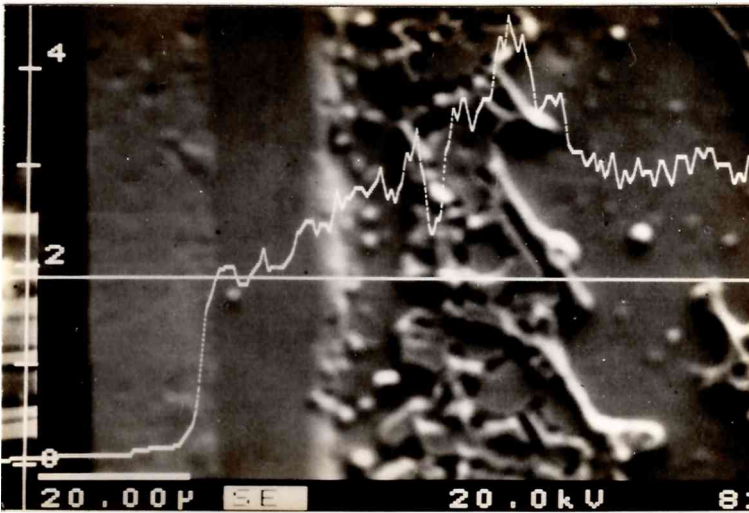
La penetración de Ta en las muestras fue del orden de 25- 30 μ m, medido en los perfiles de cada elemento que se muestran en las **Fig. 21**. De la comparación de éstos y de los barridos automáticos desde el borde con Ta hacia el centro de las muestras se verificó como consecuencia del proceso de difusión, el intercambio de Zr por Ta.

Se midió la composición promedio de la fase eutéctica en zonas de entre 8 y 10 μ m², obteniéndose para la composición 85 % atómico de Fe recocidas a 1345°C **89 % at. de Fe**, 1340°C **92 % at. de Fe**, 1335°C **91 % at. de Fe** y 1320°C **91 % at. de Fe** y para la composición 96 % atómico de Fe recocidas a 1335°C **93 % at. de Fe**, a 1325°C **90 % at. de Fe** y a 1320°C **91 % at. de Fe**.

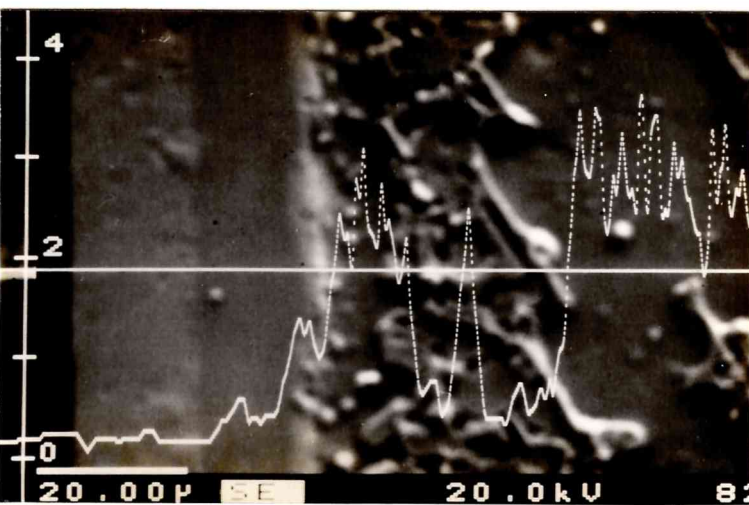
Fig.21 Perfiles de cada elemento en la aleación $Zr_{23}Fe_{77}$ tratada a $1415^{\circ}C$ contaminada con Ta



21a Perfil de Ta



21b Perfil de Zr



21c Perfil de Fe

Las muestras con 85 % atómico de Fe, recocidas a 1340°C, 1335°C y 1320°C, y con 96 % atómico de Fe recocidas a 1335°C, 1325°C y 1320°C medidas con EDAX en forma semi-cuantitativa dieron resultados coincidentes en general con los de microsonda electrónica, habiéndose detectado Ta hasta 1 % atómico y siendo las composiciones en % atómico de Fe para cada fase del orden de $ZrFe_2 \approx 73\%$ y $Zr_6Fe_{23} \approx 79\%$.

Tabla 13. Composición (% at. de Fe) y cantidad de cada fase en las muestras del sistema ZrFe, para el estudio de la transformación peritética.

muest. (% Fe)	temp. (°C)	ZrFe ₂			Zr ₆ Fe ₂₃			eutéc.	Fe(α)
		% at. Fe	σ	% fase	% at. Fe	desv. máx.	% fase	% fase > 87%Fe	% fase > 98%Fe
75	1012	72.4	1.3	69	78.6	2.8	11	4	16
75	1415	73.8	0.7	86	79.9	2.0	14	--	--
77	1050	73.3	0.9	58	80.8	2.1	15	27	--
77	1230	73.7	0.5	87	78.6	1.1	8	--	4.5
77	1300	74.0	0.3	79	80.5	3.5	11	7.5	2.5
77	1012	72.2	0.9	73	79.8	3.6	13	12	2
77	1415	73.6	0.5	60	80.8	2.6	22	18	--
85	1050	73.9	0.9	27	81.7	2.6	35	38	8
85	1230	74.1	0.9	16	80.8	3.0	48	32	4
85	1300	74.6	0.3	30	79.9	3.2	27	28	15
85	1012	74.8	0.5	28	81.0	3.0	36	31	5
96	1012	75		3	80.0		8	40	52

"σ" desviación estandard

Tabla 14. Porcentaje de cada fase en las muestras de ZrFe para el estudio de la transformación eutéctica. Medidas en zonas con y sin contaminación con Ta

muestra (% Fe)	temp. (°C)	% fase ZrFe ₂	% fase Zr ₆ Fe ₂₃	% fase eutéc.	% fase Fe(α)	% at. Ta
85	1345	45	30	25	--	--
85	1340	75	19	6	--	0.6-0
85	1340	45	30	25	--	--
85	1335	50	14	36	--	0.5-0.1
85	1335	40	36	24	--	--
85	1320	45	50	5	--	1.5-0.1
85	1320	40	15	45	--	0.6-0
96	1335	--	5	95	--	6.8-1.1
96	1335	--	--	25	75	2.5-0
96	1325	--	5	85	10	8.6-0.7
96	1325	--	--	40	60	--
96	1320	--	--	30	70	0.4-0
96	1320	--	--	40	60	--

Con el objeto de constatar si las muestras se habían contaminado con los tubos de cuarzo, pese a estar protegidas con Ta, se midió el contenido de Si en algunas muestras recocidas a altas temperaturas **no habiéndose detectado dicho elemento en ningún caso.**

II.6 Espectroscopía Moessbauer

Con el objeto de definir mejor los límites de los campos bifásicos del sistema $Zr(Cr+Fe)_2$, se hicieron ensayos de Espectrometría Moessbauer, como técnica complementaria a las anteriores, de las muestras 2, 3, 4, 6, 7 y 8 recocidas a $1450^\circ C$, de dicho sistema.

Estos ensayos se realizaron en la división Física del Sólido del Departamento de Física (CNEA).

II.6.1 Características del método

Los espectros Moessbauer fueron obtenidos por geometría de transmisión con fuente de ^{57}Co en matriz de Rh, tomados a temperatura ambiente. La estructura hexagonal C14 presentó un espectro paramagnético mientras que la cúbica C15 mostró desdoblamiento magnético hiperfino.

Los espectros fueron ajustados por cuadrados mínimos empleando formas de líneas Lorentzianas puras y considerando anchos de picos e intensidades para el caso de sextetos. En una sola muestra (7) se empleó una distribución de campo hiperfino para obtener un ajuste significativo. El corrimiento isomérico fue referido a Fe metálico.

II.6.2 Resultados

Los parámetros de los espectros Moessbauer obtenidos se muestran en la **Tabla 15**.

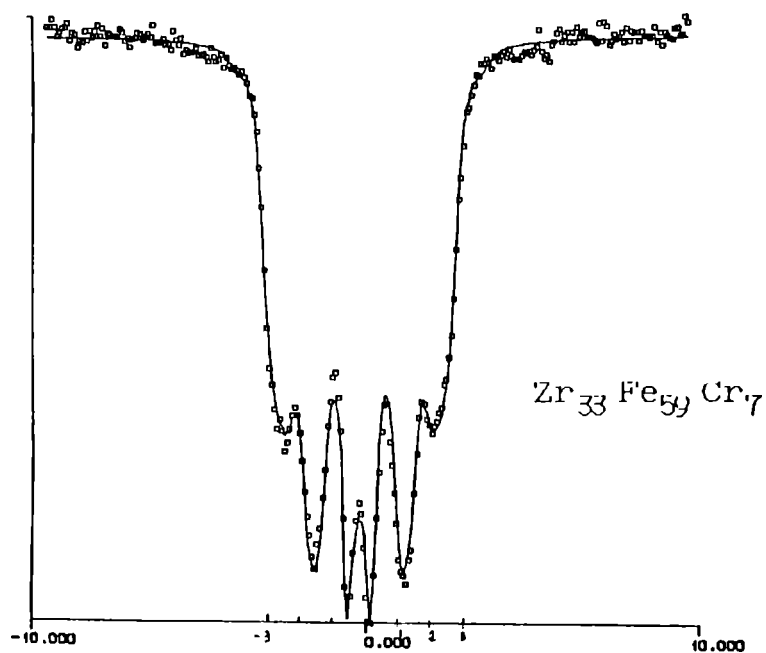
Las muestras 2, 3, 4 y 6 mostraron el doblete paramagnético esperado en el caso de una fase hexagonal de Laves. La muestra 7 mostró preponderancia de fase cúbica y una pequeña cantidad de fase hexagonal, mientras que la muestra 8 sólo presentó fase cúbica.

La **Fig. 22** muestra, a modo de ejemplo, el espectro Moessbauer obtenido de la muestra 7

Tabla 15. Parámetros de los espectros Moessbauer

muestra	parámetros Moessbauer		
	H(koe)	QS(mm/s)	IS(mm/s)
2	--	0.17	-0.24
3	--	0.17	-0.24
4	--	0.21	-0.21
6	--	0.26	-0.20
7	--	0.34	-0.20
	150 70	--	-0.18
8	201.8	0.62	-0.19
	188.7	-0.71	-0.19

Fig.22 Espectro Moessbauer de una muestra de $Zr(Cr+Fe)_2$



CAPITULO III

III Sistema Zr(Cr+Fe)₂. Discusión de los resultados

III.1 Campos monofásicos

El compuesto binario ZrFe₂ presentó **estructura cristalina cúbica de Laves C15 con parámetros de red (0.708 ± 0.001)nm** en las muestras tratadas térmicamente a 1180°C y 1450°C, así como en el material de fundición, en buen acuerdo con lo reportado en [17] por diferentes autores. Estos resultados fueron obtenidos con técnicas de difracción de rayos X y verificados con observaciones metalográficas y el análisis de la espectroscopía Moessbauer.

El compuesto binario ZrCr₂ presentó **estructura cúbica de Laves C15 con parámetros de red (0.721 ± 0.001)nm**, en el material tratado térmicamente a 1180°C y a 1450°C, en buen acuerdo con lo reportado en la revisión del diagrama de fases del sistema ZrCr [26].

El material de fundición presentó **estructura hexagonal de Laves C14 con parámetros de red (a=0.511 ± 0.001)nm (c=0.828 ± 0.001)nm**. Este resultado indicó que esta fase existe en el ZrCr₂ y es estable a altas temperaturas y que la misma fue retenida durante el enfriamiento desde el líquido, en acuerdo con lo reportado por [36, 37]. Estos resultados fueron obtenidos con técnicas de difracción de rayos X y verificados con observaciones metalográficas.

Las muestras del sistema ternario $Zr(Cr+Fe)_2$ con 53.3, 33.3 y 26.6 % atómico de Cr, presentaron **estructuras hexagonales de Laves C14**, cuyos parámetros de red variaron con la composición de Fe y Cr, **Tablas 6, 7 y 8**, en acuerdo con lo reportado por [28]. También fueron graficados los parámetros de red en función de la composición, **Figs. 22, 23 y 24**, mostrando que dentro del error experimental, dicha variación fue acorde con las diferencias de los radios atómicos del Cr y el Fe.

III.2 Campos bifásicos

Las técnicas de difracción de rayos X utilizadas no fueron suficientes para la determinación de los límites de los campos bifásicos, debido a que, como ya se mencionó en el Cap.II, todas las distancias interplanares de la fase cúbica de Laves C15 son coincidentes con las de la fase hexagonal de Laves C14. Para obtener resultados más precisos se debió haber hecho análisis de intensidades de picos pero la calidad de los diagramas fotográficos obtenidos no lo permitió, por lo que se decidió utilizar como técnicas complementarias metalografía óptica y espectroscopía Moessbauer.

La muestra con composición 59.9 % atómico de Cr tratada térmicamente a 1180°C presentó estructura cristalina cúbica de Laves C15, mientras que la tratada a 1450°C presentó estructura hexagonal de Laves C14. En el diagrama pseudobinario propuesto por Svechnikov y colaboradores [28], **Fig. 10 del Cap I** se puede ver que para esa composición a 1180°C presentaban las fases C15+C14 y a 1450°C la fase C14.

Fig. 23 Parámetros de red en función de la composición de aleaciones de $Zr(Cr+Fe)_2$ tratadas térmicamente a $1180^\circ C$

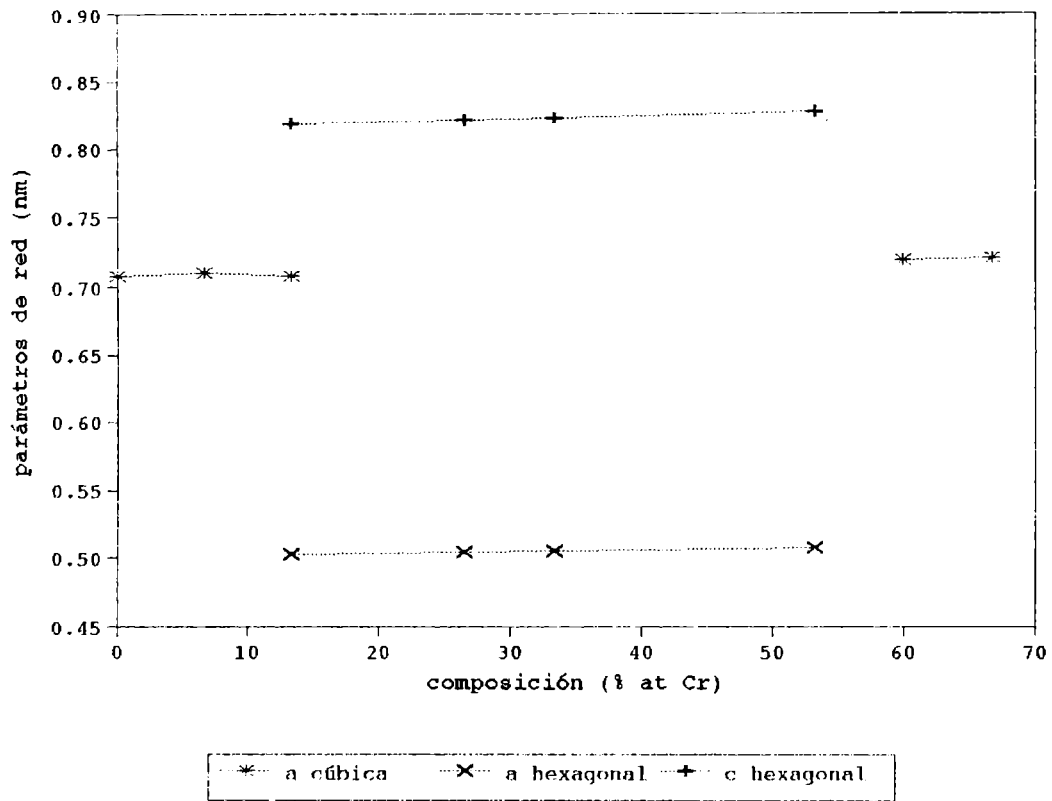


Fig.24 Parámetros de red en función de la composición de aleaciones de $Zr(Cr+Fe)_2$ tratadas térmicamente a $1450^\circ C$

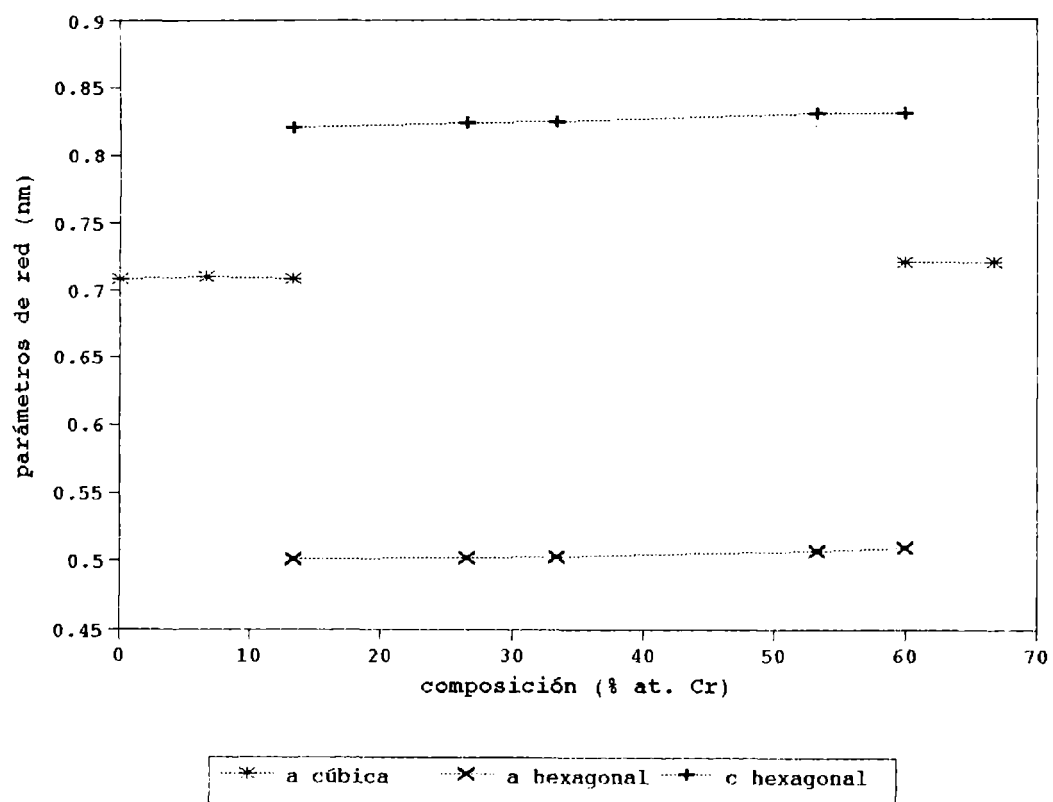
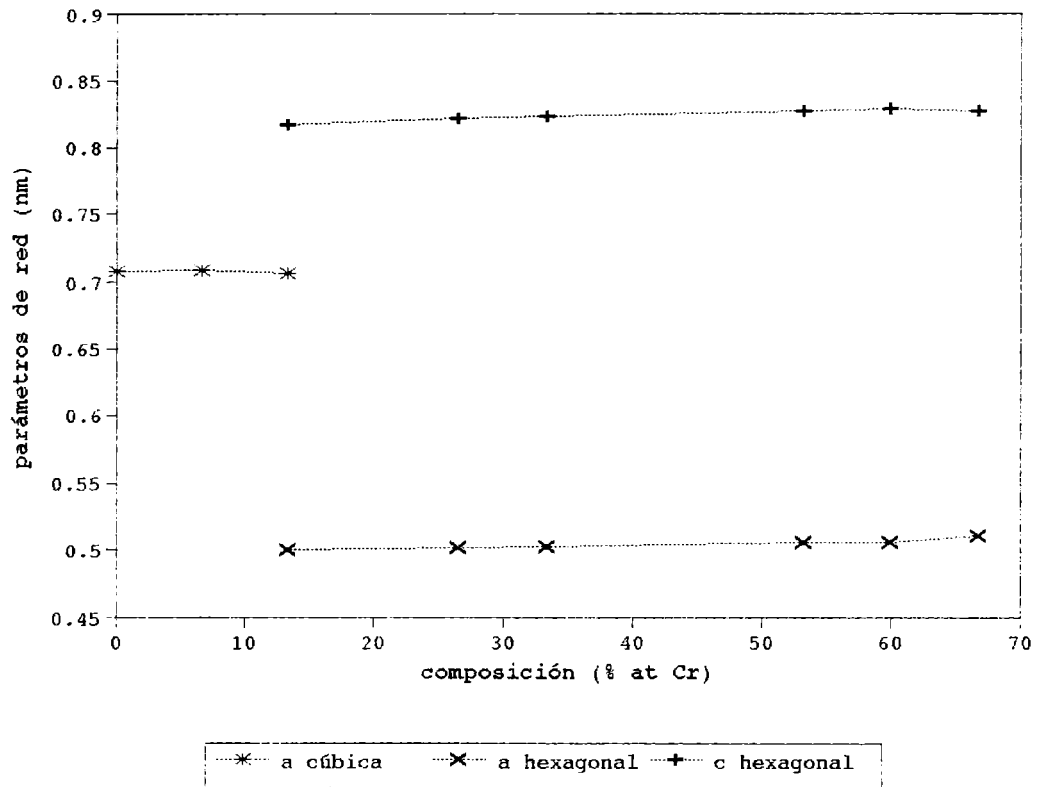


Fig.25 Parámetros de red en función de la composición de aleaciones de $Zr(Cr+Fe)_2$ de fundición.



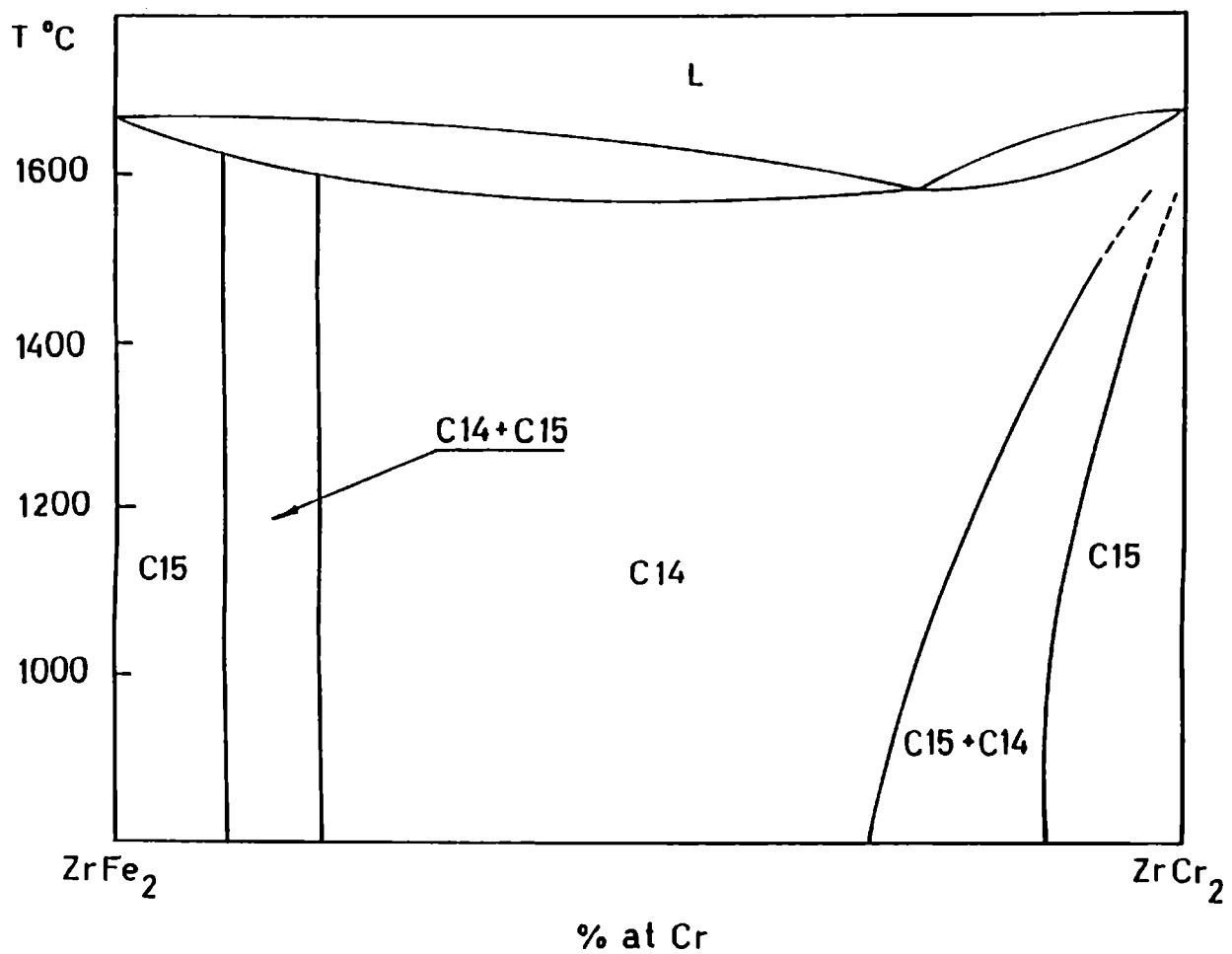
De acuerdo a los resultados del presente trabajo los **bordes del campo bifásico C15/C15+C14 y C15+C14/C14 deberían ser corridos del orden del 1% atómico hacia mayores composiciones de Fe.**

Los resultados de las muestras con composición 13.3 % atómico de Cr, indicaron una fase con estructura hexagonal de Laves C14, para ambos tratamientos térmicos (1180°C y 1450°C), mientras en el trabajo de Svechnikov y col. [28] se reportó, **Fig. 10 Cap.I**, para esas composición y temperaturas la presencia de las dos fases (C14+C15), por lo tanto **el borde de los campos C14/C14+ C15 también debería ser corrido aproximadamente 2 % atómico hacia mayores contenidos de Fe.**

El análisis de los resultados de difracción de rayos X y las observaciones metalográficas de la muestra con 6.7 % atómico de Cr indicaron solamente la presencia de la fase cúbica de Laves C15 para ambos tratamientos térmicos. Pero por espectroscopía Moessbauer, para esta composición tratada a 1450°C, si bien se detectó preponderancia de la fase cúbica de Laves C15 se encontraron señales correspondientes a la fase hexagonal de Laves C14, lo que indicó que **el borde C14+ C15/C15 se encuentra aproximadamente en el 7 % atómico de Cr.**

El conjunto de los resultados obtenidos permitió proponer el diagrama pseudobinario $ZrCr_2 - ZrFe_2$ de la **Fig. 26**.

Fig.26 Diagrama de fases pseudobinario $ZrFe_2 - ZrCr_2$, propuesto en el presente trabajo.



CAPITULO IV

IV. Sistema FeZr - Discusión de los resultados

IV.1. Fases presentes en la zona rica en Fe en el sistema FeZr

IV.1.1 Difracción de Rayos X

El análisis de difracción de Rayos X, en todas las muestras estudiadas, nos permitió detectar la presencia de tres fases: $ZrFe_2$, Zr_6Fe_{23} y $Fe(\alpha)$.

El intermetálico $ZrFe_2$ se identificó como una fase de Laves cúbica C15 con parámetros de red entre $(0.702 \pm 0.002$ y $0.706 \pm 0.002)$ nm, en buen acuerdo con [20, 22], variando levemente con la composición Tablas 9 y 10 del Cap. II. Esta variación en los parámetros de red se debe, además de las diferentes fuentes de errores experimentales, a que esta fase tiene un rango de composición aproximadamente entre el 66 y 73 % at. de Fe y la composición de esta fase dependió de la temperatura en la que comenzó a solidificar cada muestra.

Comparando las líneas de difracción de Rayos X más intensas de esta fase (se consideró alturas medias de pico), se observó que en las muestras con 75 - 77 - 85 % at. de Fe, la cantidad de esta fase fue del mismo orden (levemente mayor en la de 77 % at. de Fe), mientras que en las muestras con 96 % at. de Fe la cantidad de esta fase disminuyó notablemente (varios órdenes de magnitud menor), en buen acuerdo con el diagrama de la Fig. 7 del Cap. I.

El otro intermetálico fue identificado como una fase cúbica de tipo $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ con parámetros de red entre $(1.166 \pm 0.002 - 1.169 \pm 0.002)$ nm que coincide en buena aproximación con lo reportado por [19, 20, 23] como ZrFe_3 . Los parámetros de red de esta fase, medidos en los materiales de fundición, disminuyeron con el contenido de hierro, aun teniendo en cuenta los errores experimentales, indicando estos resultados la existencia de un ancho de composición no menor que el 1 %, **Tabla 13**.

Al comparar la altura media de las líneas de difracción más intensas, se observó mayor cantidad de esta fase en las muestras con 77 y 85 % at. de Fe, siendo mucho menor el contenido de la misma en las de composición 75 y 96 % at. de Fe.

En todas las muestras estudiadas se identificó $\text{Fe}(\alpha)$ de estructura cúbica centrada en el cuerpo con parámetro de red (0.287 ± 0.002) nm.

Como se mencionó en el **Cap. I**, el Fe presenta tres fases $\text{Fe}(\alpha)$, $\text{Fe}(\tau)$ y $\text{Fe}(\delta)$, productos de dos transformaciones alotrópicas a 912°C y 1394°C respectivamente. La presencia de $\text{Fe}(\alpha)$ en las muestras estudiadas en el presente trabajo se debe a que durante los enfriamientos la fase $\text{Fe}(\tau)$ transformó en $\text{Fe}(\alpha)$ por debajo de 912°C .

IV.1.2 Observaciones metalográficas

Las observaciones metalográficas de todas las aleaciones, tratadas térmicamente a diferentes temperaturas y tiempos, mostraron cambios muy pequeños, **Fig. 12 y 13**, indicando este hecho que la cinética de transformación del ZrFe_2 en $\text{Zr}_6\text{Fe}_{23}$ y viceversa es muy lenta. Teniendo en cuenta experiencias realizadas en la región rica en Zr, de este sistema [38], que indican que en los intermetálicos Zr_3Fe , Zr_2Fe y ZrFe_2 la interdifusión del Zr y del Fe es

muy pequeña y los resultados del presente trabajo para la formación de Zr_6Fe_{23} a partir de $ZrFe_2$, proponemos que también en esta fase compacta la interdifusión es muy lenta. No hay reportados en la literatura, medidas de coeficientes de difusión en esta región del diagrama.

El análisis microestructural de las aleaciones con 85 y 96 % atómico de Fe tratadas a temperaturas cercanas a la eutéctica **Figs. 18, 19 y 20**, mostraron fase eutéctica de aspecto inhomogeneo en las muestras fundidas parcialmente y enfriadas lentamente.

Cabe destacar de este conjunto de metalografías la correspondiente a la **Fig. 20d** donde se observa claramente que las zonas correspondientes al $ZrFe_2$ se encontraban envueltas por una capa de fase peritética Zr_6Fe_{23} , capa peritética que es de muy difícil observación en este tipo de transformación. La distribución de la fase eutéctica en esta muestra al igual que en la de la **Fig.20e**, es homogénea, se debe recordar que ambas no fundieron.

IV.1.3 Mediciones de composición química

Las medidas de composición de cada fase, realizadas con Microsonda Electrónica, dieron para el $ZrFe_2$ una composición promedio de (73 ± 1) % at. de Fe., en buen acuerdo con lo reportado por [20, 22] para el borde $ZrFe_2 / ZrFe_2 + Zr_6Fe_{23}$.

En el otro intermetálico se midió una composición promedio centrada en el 79.3 % at. de Fe, que corresponde a la estequiometría del Zr_6Fe_{23} y con un ancho del orden de 1 % at. de Fe. Este resultado difiere del propuesto por [20], quien denominó a esta fase $ZrFe_3$ y supuso su composición estequiométrica, en el 75 % at. de Fe. En consecuencia, proponemos un cambio en esta región del diagrama de fases propuesto por [17] en la **Fig. 7 del Cap. I** y llamaremos a esta fase Zr_6Fe_{23} (**Fig. 27**).

De la estadística realizada con las medidas de composición por barrido automático se puede decir que a pesar que la distribución de las fases no fue siempre homogénea y sus tamaños fueron en general disímiles se determinó que:

i) en el material de composición 77 % at. de Fe el contenido de $ZrFe_2$ varió entre el 60 % y 80 %, el contenido de Zr_6Fe_{23} varió entre el 15 % y 25 % y sólo se detectó un contenido del orden de 5 % de $Fe(\alpha)$, en promedio, para los distintos tratamientos térmicos.

ii) el material de composición 85 % at. de Fe presentó entre 25 % y 45 % de fase $ZrFe_2$, entre 40 % y 50 % de Zr_6Fe_{23} y entre 25 % y 30 % de $Fe(\alpha)$, para los distintos tratamientos térmicos.

iii) en el material con 96 % at. de Fe se midió entre el 20 % y el 30 % de Zr_6Fe_{23} , entre 70 % y 75 % de $Fe(\alpha)$ y sólo trazas de $ZrFe_2$.

iv) el análisis de las medidas realizadas en las muestras con 75 % at. de Fe nos indicó porcentajes entre 70 % y 80 % de $ZrFe_2$, del orden del 15 % de Zr_6Fe_{23} , y el contenido de $Fe(\alpha)$ varió entre 10 % y sólo trazas, para los diferentes tratamientos térmicos.

Esta información, que coincide con la aportada por la comparación de la altura de picos de difracción de Rayos X más intensos de cada fase en forma cualitativa, nos sugiere que aunque ninguna de las muestras alcanzó el equilibrio, la evolución de las mismas tiende a que: el $ZrFe_2$ y el Zr_6Fe_{23} sean las fases estables entre el 73 y 79 % at. de Fe y el Zr_6Fe_{23} y el $Fe(\alpha)$ sean las fases estables entre el 79 y el 100 % at. de Fe, en el rango de temperatura estudiado.

IV.1.4 Búsqueda de fases hexagonales de Laves reportadas en la literatura

En ninguna de las muestras de fundición ni en las tratadas térmicamente se ha identificado la fase de Laves hexagonal C14 reportada por Guseva y colaboradores [25] en composición cercana al 77 % at. de Fe y en el rango de temperatura entre 1220°C y 1480°C. De existir esta fase debió haberse detectado, en particular en la aleación $Zr_{23}Fe_{77}$ tratada térmicamente a 1230°C durante 67 hs. o a 1415°C durante 15 minutos. Las muestras usadas en el presente trabajo no contenían Si y los contenidos de O y N fueron despreciables, **Tabla 3.**

Para una posible explicación del resultado de [25] se debe tener en cuenta que en el sistema ternario ZrFeSi existe el compuesto Zr_2Fe_3Si con estructura de Laves C14 reportado por [39], esto nos hace suponer que durante los ensayos sus muestras pudieron haberse contaminado con silicio o con alguna otra impureza, que estabilizase dicha fase. No indican si las muestras fueron protegidas del contacto con el cuarzo.

Liu y colaboradores [40] reportaron la presencia de una fase hexagonal de Laves C36 en una aleación de FeZr con 90 % atómico de Fe, pero sin especificar la calidad de material que usaron. Para confirmarlo, estos autores referencian un trabajo de Kai y otros [41], quienes reportaron la fase C36, en aleaciones con Fe y Zr de purzas 99.9 % y 99.6 % respectivamente.

Siendo el material empleado en el presente trabajo mucho más puro, los resultados de estos autores estarían indicando la presencia de impurezas que estabilizarían dicha fase (C36).

IV.2 Transformaciones de fases en la zona rica en Fe

IV.2.1 Transformación peritética $ZrFe_2 + L \Rightarrow Zr_6Fe_{23}$

El intermetálico Zr_6Fe_{23} es una fase peritética estable, que en el presente trabajo se identificó tanto en el material de fundición como en el tratado térmicamente, comprobándose que su evolución con los tratamientos térmicos fue muy lenta (aun a temperaturas tan altas como 1415°C durante 0.25hs. o a tiempos tan largos como 1896hs. a 1012°C). Este resultado es indicador de que la interdifusión de Fe y Zr en los intermetálicos involucrados ($ZrFe_2$ y Zr_6Fe_{23}) es muy pequeña.

La discrepancia acerca de la existencia de esta fase, entre el presente trabajo y los de [19, 20] por un lado y los trabajos de [22] y [24] por el otro, quienes como ya se mencionó en el Cap. 1, no detectaron la presencia de la misma, se puede explicar teniendo en cuenta los trabajos de [10], [11] y [12], respecto de las reacciones y transformaciones peritéticas, estos autores concluyeron que la aparición de una fase peritética depende fuertemente de la velocidad de enfriamiento del material durante su solidificación y del tipo de reacción peritética. En este sistema se está frente al caso menos favorable para la formación de dicha fase, es decir con velocidades de enfriamiento ligeramente mayores puede no formarse como en [22, 24] y si se tiene en cuenta que los coeficientes de interdifusión de Zr y Fe en estos intermetálicos deben ser pequeños, es poco probable la nucleación y el crecimiento de esta fase a partir de ($ZrFe_2 + Fe(\alpha)$).

Cabe agregar que los argumentos dados por [22] y [24] respecto a que la existencia de esta fase se debería al contenido de impurezas, en particular el Si, en las aleaciones no son válidos en el presente trabajo debido a la calidad del material empleado y respecto de la

posible contaminación con Si, se verificó que las muestras estaban libres de él.

IV.2.2 Transformación eutéctica $L \rightleftharpoons Zr_6Fe_{23} + (Fe \tau)$

Para la determinación de la temperatura eutéctica de la reacción $L \rightleftharpoons Zr_6Fe_{23} + Fe(\tau)$, (por no tener acceso a un Analizador Térmico Diferencial (DTA)), se trataron térmicamente muestras de composición 85 y 96 % at. de Fe a temperaturas mayores y menores que 1337°C que fue la considerada por [17] como la correspondiente a dicha reacción. Se observó que a 1345°C, 1340°C, 1335°C y 1325°C las muestras habían fundido parcialmente, mientras que a 1320°C no hubo fusión. A partir de estos resultados es que proponemos corregir el valor de la temperatura eutéctica considerándola $(1325 \pm 5)^\circ\text{C}$ en buen acuerdo con [19] y [24] y levemente menor que la evaluada en [17], y sugerimos la modificación de la misma en el diagrama de fases.

Las modificaciones al diagrama de fases que proponemos, se muestran en la **Fig. 27**.

En todas las muestras tratadas térmicamente se identificaron las fases $ZrFe_2$ y el eutéctico $Zr_6Fe_{23} + Fe(\alpha)$, en porcentajes promedio acordes con la composición de cada una de ellas, **Tablas 10 y 14**, teniendo en cuenta que en ningún caso se alcanzó el equilibrio.

Las composiciones media del eutéctico medidas fueron:

- muestras con 85 % at. de Fe recocidas a 1345°C, 1340°C, 1335°C y 1320°C

(89 ± 1), (92 ± 1), (91 ± 1) y (91 ± 1) % at. de Fe respectivamente.

- muestras con 96 % at. de Fe recocidas a 1335°C, 1325°C y 1320°C

(93 ± 1), (90 ± 1) y (91 ± 1) % at. de Fe respectivamente.

Estas variaciones en la composición media de la fase eutéctica coinciden con lo observado en las metalografías de dicha fase, **Fig. 20**. Comparando estos resultados y teniendo en cuenta la homogeneidad de las zonas medidas se propone que la **composición promedio de la fase eutéctica como $(90 \pm 1) \% \text{ at. de Fe}$** . Esta composición corresponde a las zonas de las muestras donde la distribución de la fase eutéctica es más fina y homogénea y por lo tanto la consideramos como la medida más exacta.

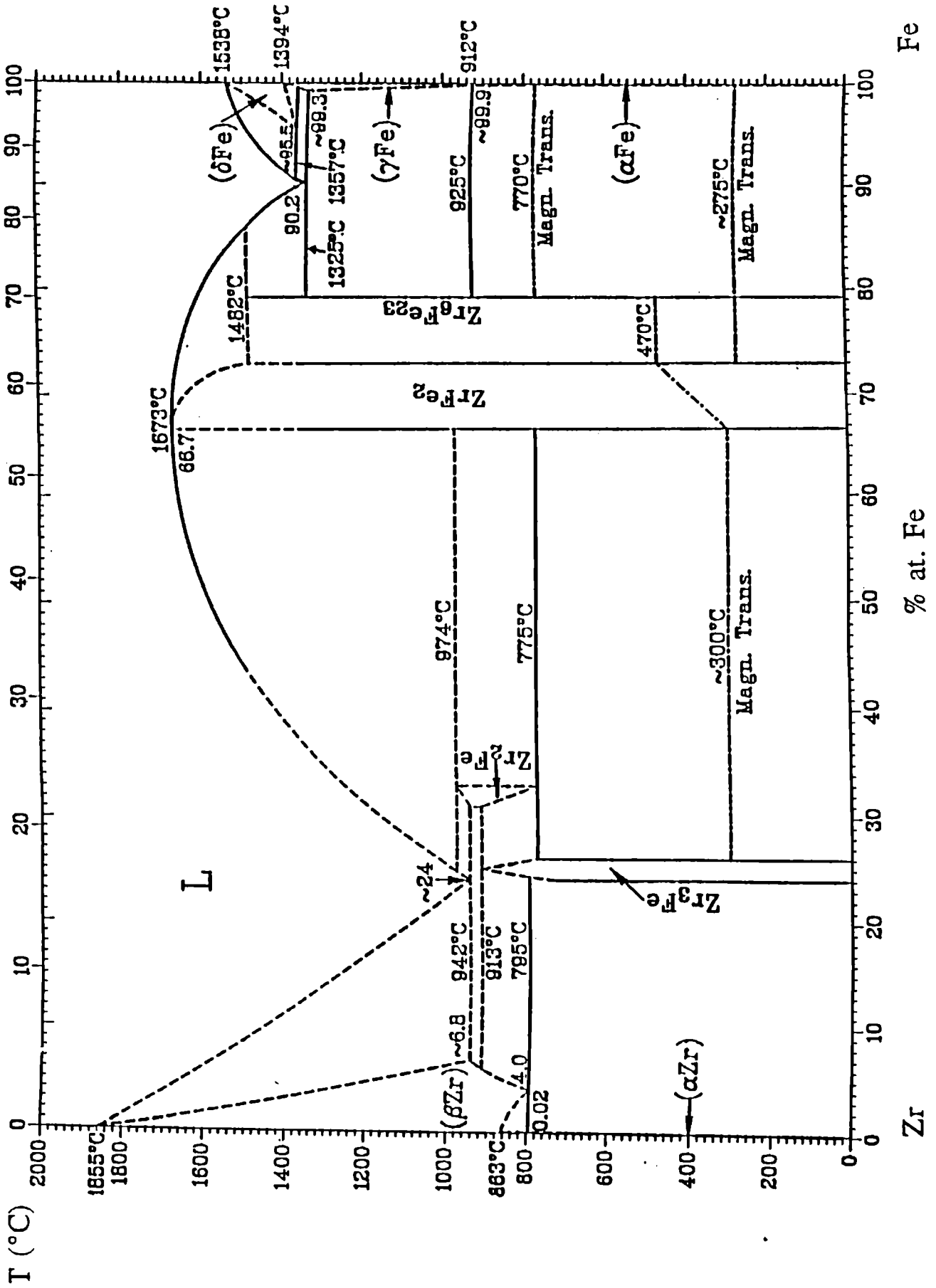
IV.3 Estudio del efecto de la contaminación con Ta en algunas muestras

Durante estos ensayos las muestras reaccionaron con las hojas de Ta que las protegían de la contaminación con el vidrio de sílice. Según las mediciones realizadas con microsonda electrónica el Ta difundió desde el borde hacia el centro, pudiéndose determinar que entre la hoja de Ta puro y el interior de la probeta (donde el contenido de Ta oscilaba entre 0.5 y 0.01 % at.), existía un gradiente en la concentración del mismo inverso al gradiente de composición de Zr; ésto indujo a concluir que el Ta desplaza al Zr en la red cristalina.

En las metalografías de las **Figs. 15c, 16c, 17c, 18a, 18b y 19b**, se observó entre la zona correspondiente a la hoja de Ta puro adherida a la muestra y la correspondiente al ZrFe, una zona intermedia bien definida de ZrFeTa. Los perfiles de Ta, Zr y Fe realizados con microsonda electrónica **Fig. 21**, mostraron que la zona de Ta era del orden de $20\mu\text{m}$ y la zona intermedia de ZrFeTa era del orden de $15\mu\text{m}$. Se observó también que el perfil de Zr y el de Ta se complementaban.

El porcentaje de Ta puro así como el de ZrFe muy contaminado con Ta en las muestras en su conjunto no fueron relevantes ya que no fueron detectados por difracción de Rayos X ninguna fase que involucrara Ta ni cambios significativos, dentro del error experimental, de los parámetros de red de las fases identificadas.

Fig.27 Diagrama de fases del sistema FeZr propuesto en el presente trabajo



CAPITULO V

V. Modelos teóricos de ordenamiento y predicción de estructuras cristalinas.

V.1 Modelos de predicción de fases de Laves de Watson y Bennett

Como se mencionó en el **Cap. 1** estos autores presentaron un modelo de predicción de fases topológicamente compactas (TC) [6], en sistemas binarios formados por elementos de transición, combinando la influencia del factor de volumen con el factor electrónico. Como factor de volumen consideraron la relación de volúmenes elementales $V(A)/V(B)$. Como factor electrónico consideraron la cantidad de agujeros de la banda d entre el nivel de Fermi y la superficie de la banda d , " N_h ".

Encontraron mejor resultado para la predicción de fases de Laves que para el resto de las fases TC.

Teniendo en cuenta que en la formación de fases de Laves la variación de volúmenes es importante, propusieron una corrección en la relación de volúmenes [7], consistente en considerar la contracción de los átomos grandes A y despreciar frente a ésta la expansión de los átomos más pequeños B, ésto les permitió acotar mejor la zona de aparición de dichas fases en el mapeado. El gráfico de la **Fig.4b del Cap. 1** muestra la ocurrencia de fases de Laves en sistemas binarios de elementos de transición, como función de la variación de volumen corregido y N_h promedio. La región en que aparecieron las fases de Laves se encontraba dentro de la zona limitada por 1.25 y 2.50 en relación de volúmenes corregidos

y 2.9 y 5.5 en N_h promedio. Dentro de esta región se observaron que las estructuras cúbicas C15 se ubicaban en el exterior de la zona punteada mientras que las hexagonales, C14 y C36, en el interior de la misma. Habiendo encontrando pocos casos de excepción [7].

V.1.1 Verificación del modelo de Watson y Bennett en sistemas binarios y su extensión a sistemas pseudobinarios.

Con el objeto de constatar este modelo para sistemas binarios, que presentan fases de Laves y considerar su validez en sistemas ternarios y en algunos cuaternarios, que también presentan dichas fases, se realizó una búsqueda bibliográfica de trabajos experimentales en los que se comunicaban estos tipos de estructuras cristalinas y sus correspondientes parámetros de red.

De los sistemas binarios se consideraron los parámetros de red en las composiciones estequiométricas y los que se encontraron fuera de estequiometría, pero dentro del rango de estabilidad en composición de dichas fases.

En los sistemas ternarios se consideraron compuestos del tipo $A(B_xC_{1-x})_2$ y $(A_xB_{1-x})C_2$ para diferentes valores de x y en los cuaternarios se consideraron compuestos del tipo $A+B(C+D)_2$. [43 al 55].

V.1.2 Cálculo de la relación de volúmenes corregidos.

Como ya se mencionó en el **Cap. I**, una característica en la formación de las fases de Laves AB_2 es que los átomos grandes A tienden a contraerse mientras que los átomos más pequeños B se expanden y que la relación de radios atómicos es $r_A/r_B = 1.225$ dentro del modelo de esferas rígidas.

El rango de relación de volúmenes permitidos fue:

$$1.25 < V_A/V_B < 2.50$$

si consideramos la relación de radios atómicos

$$1.08 < [V_A/V_B]^{1/3} = r_A/r_B < 1.36$$

o sea que

$$r_A/r_B = 1.22 \pm 0.14$$

que acuerda con la relación ideal atribuida a las fases de Laves.

Teniendo en cuenta que $|\Delta V_A| \gg |\Delta V_B|$ se desprecia ΔV_B y por lo tanto $\Delta V_A = \Delta V_{\text{aleación}}$.

La variación del volumen de la aleación para un sistema binario en esta aproximación es:

$$[V_A/V_B]_{\text{al}} = (V_A + \Delta V_{\text{al}})/V_B$$

siendo para los compuestos del tipo AB_2 :

$$\Delta V_{\text{al}} = \Delta V(AB_2) = V(AB_2) - 1/3 V_A - 2/3 V_B$$

Se utilizaron los volúmenes atómicos de cada elemento dados en [42].

Los volúmenes por átomo de las aleaciones se calcularon a partir de los parámetros de red para cada estructura y del número de átomos por celda correspondiente, para las estructuras cúbicas C15 se calculó como $a^3/24$ y para las hexagonales C14 como $3^{3/2}a^2c/72$.

V.1.3 Factor electrónico

Se usaron los valores de " N_h " para cada elemento de transición calculados por Watson y Bennett [8].

Tabla 16. Valores de N_h

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

El valor de " N_h " promedio se calculó para cada composición como:

$$N_h(AB_2) = cN_h(A) + (c-1)N_h(B)$$

siendo c el porcentaje del elemento A en cada aleación.

En el gráfico de la Fig. 28 se graficaron los puntos calculados en el presente trabajo, correspondientes a 142 sistemas binarios que presentan fases de Laves. Se observó que la mayoría ajustó bien, encontrándose que los sistemas con Y, La, Lu y algunos con Ni y V no se ubicaron correctamente [7].

Fig.28 Verificación del modelo de predicción de fases de Laves de Watson y Bennett en sistemas binarios

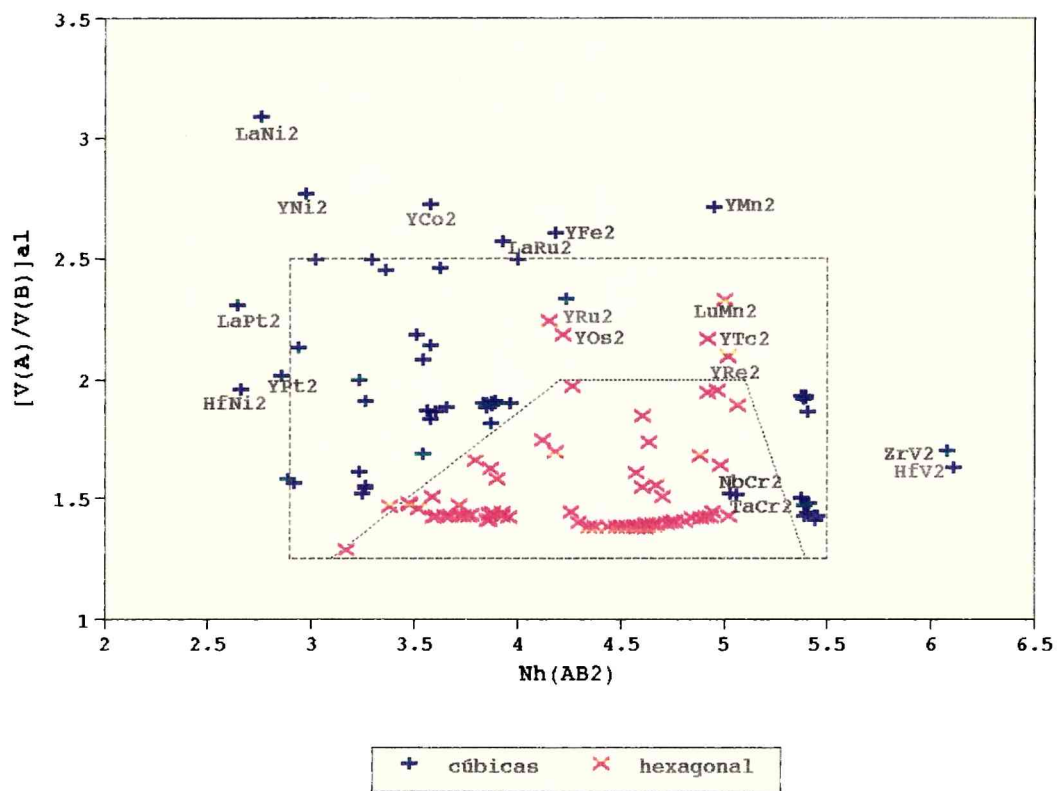
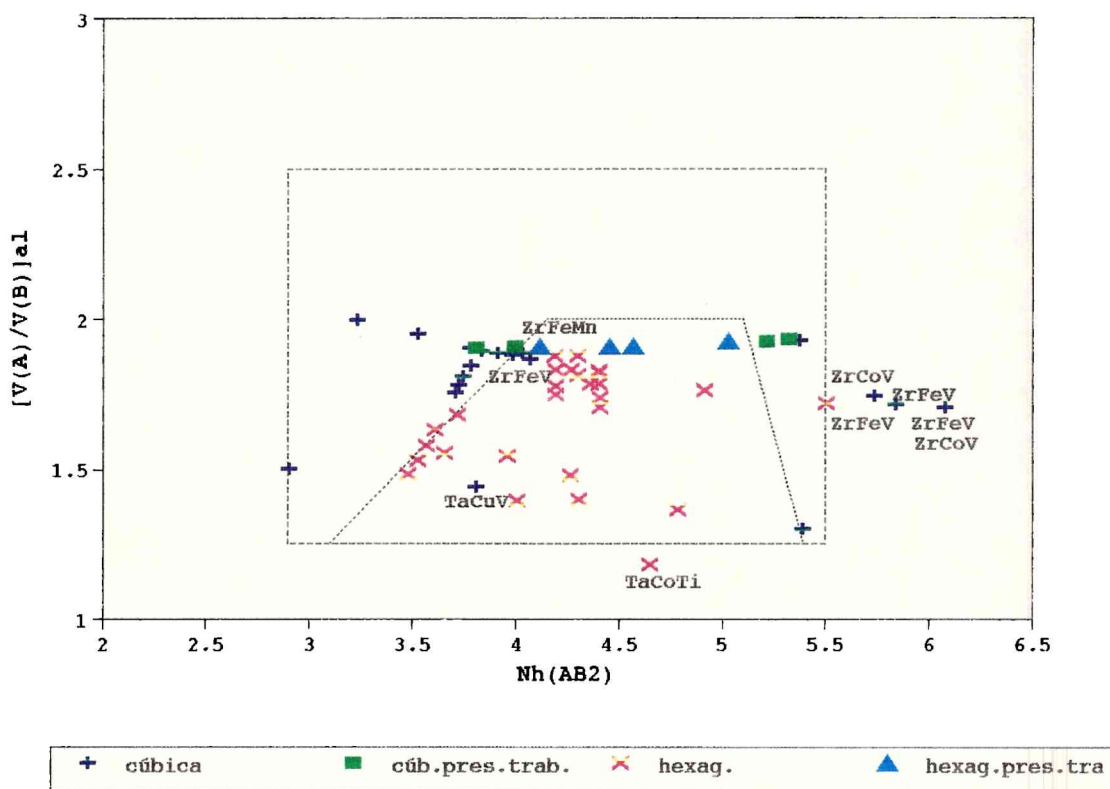


Fig.29 Extensión del modelo de predicción de fases de Lave de Watson y Bennett a sistemas pseudobinarios (ternarios y cuaternarios). Se incluyen los correspondiente al sistema $Zr(Cr+Fe)_2$ estudiados en el presente trabajo.



En el gráfico de la **Fig. 29** se muestran los 48 puntos calculados correspondientes a 17 sistemas ternarios de las formas $A(B_xC_{1-x})_2$ y $(A_xB_{1-x})C_2$ para diferentes x , y a 5 sistemas cuaternarios de la forma $A_xB_{1-x}(C_yD_{1-y})_2$ para diferentes valores de x e y , se incluyeron además los valores correspondientes a las aleaciones de $Zr(Cr+Fe)_2$ recocidas a $1180^\circ C$, estudiados en el presente trabajo.

Se observó buen acuerdo con el modelo de los sistemas usados a excepción de compuestos con contenido de V y Ni que como ya se mencionó para el caso de los sistemas binarios tampoco ajustaban dentro de este modelo y de $Ta(CoTi)_2$ que tampoco ajustó. En este último caso se supuso que, comparando los tamaños atómicos del Ti con los del Ta y Co, el volumen del Ti correspondería a un átomo A y no B.

Consideramos por lo tanto que es posible extender el modelo de Watson y Bennett a sistemas ternarios y cuaternarios (pseudobinarios) de metales de transición que presentan fases de Laves en las formas $A(B+C)_2$, $(A+B)C_2$ o $A+B(C+D)_2$, o sea pseudobinarios.

V.2 Modelos de predicción de estructuras de Pettifor

Como ya se mencionó en el **Cap.1**, Pettifor [4] estudió la sistemática de las estructuras cristalinas de compuestos binarios usando una escala química fenomenológica "X". Dicha escala permitió separar las estructuras de las aleaciones en dominios sin solapamientos y representarlos en un mapa simple bidimensional como se muestra en **Fig.1 del Cap. I**.

La excelente separación estructural no permitió sin embargo conferir un significado microscópico a la coordenada X, el que se debería buscar a partir de explicaciones basadas en primeros principios [3].

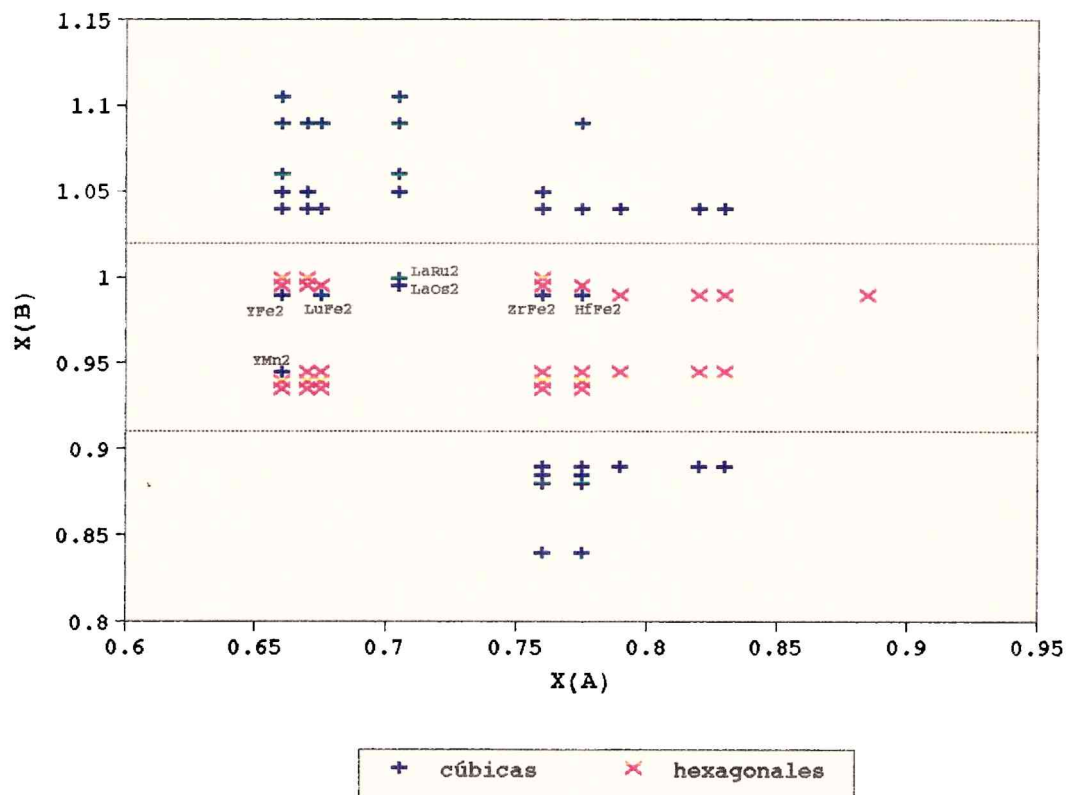
V.2.1 Verificación del modelo de Pettifor en sistemas con fases de Laves

Con el objeto de observar el comportamiento de la escala química X definida por Pettifor [4] para fases de Laves y cuyos valores figuran en la **Tabla 17**, se usaron los valores correspondientes a los elementos de los 68 sistemas binarios que fueron usados en este trabajo para verificar el modelo de Watson y Bennett, **Fig. 30**.

Tabla 17. Valores de X

	X		X		X
Y	0.66	Mo	0.88	Ir	1.05
Sc	0.67	W	0.885	Rh	1.06
Lu	0.675	Cr	0.89	Ni	1.09
La	0.705	Tc	0.935	Pt	1.105
Zr	0.76	Re	0.94	Pd	1.12
Hf	0.775	Mn	0.945	Au	1.16
Ti	0.79	Fe	0.99	Ag	1.18
Nb	0.82	Os	0.995	Cu	1.20
Ta	0.83	Ru	1.00		
V	0.84	Co	1.04		

Fig.30 Verificación del mapa de estructuras cristalinas de Pettifor para sistemas binarios con estructuras de Laves.



Todas las estructuras de Laves se encontraron en una zona reducida del mapa y aun dentro de esa zona se separaban bien las estructuras C15 y C14 ó C36 con sólo siete excepciones: YFe_2 , YMn_2 , $LuFe_2$, $LaRu_2$, $LaOs_2$, $ZrFe_2$ y $HfFe_2$.

Para que los sistemas con contenido de Fe se encontraran en la zona de fases C15, $X(Fe)$ debería tener un valor mayor que uno o menor que 0.925. Además hay que recordar que los sistemas con Y, Lu y La tampoco ajustaron en el modelo de Watson y Bennett.

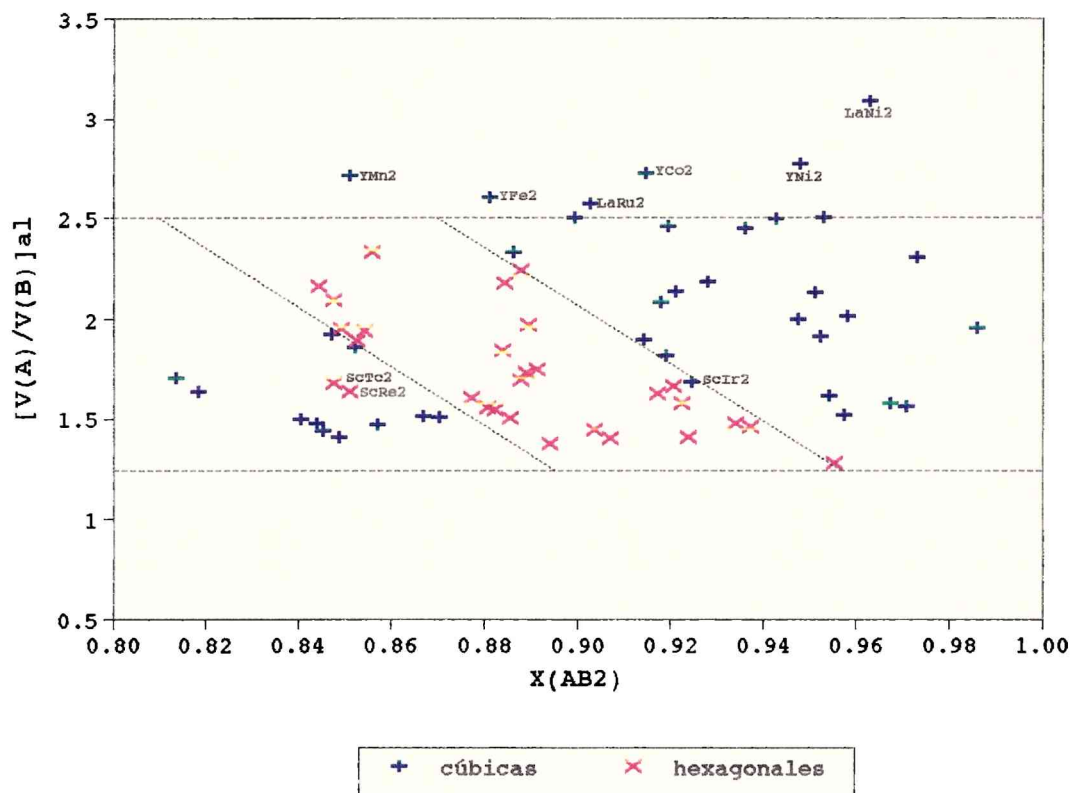
V.2.2 Influencia del factor tamaño en el modelo de Pettifor

En un trabajo posterior Pettifor [56] estudió la estabilidad relativa de las fases de Laves C14 ($MgZn_2$), C15 ($MgCu_2$) y C36 ($MgNi_2$) respecto de la C16($CuAl_2$) y la C11_b ($MoSi_2$), considerando la influencia de los factores de tamaño (relación de radios atómicos) y electrónico (electrones d de valencia) en la estabilidad relativa de las fases de Laves. Concluyendo que ambos factores son necesarios para obtener buen acuerdo cualitativo entre el mapa de estructuras halladas experimentalmente y el modelo que tiene en cuenta la estabilidad relativa de dichas fases.

A partir de estas conclusiones, en el presente trabajo se decidió graficar un mapa, **Fig.30**, para los mismos sistemas binarios usados en los modelos anteriores, pero combinando como variables los valores de las relaciones de volúmenes corregidos usadas por Watson y Bennett y los X definidos por Pettifor calculados como promedios " $X(AB_2)$ ".

En dicho gráfico se observó que las fases de Laves se agrupaban dentro de una zona relativamente pequeña con las excepciones en relaciones de volúmenes ya vistas en el modelo de Watson y Bennett y además aparecieron separadas las estructuras cúbica de las hexagonales con sólo tres excepciones: $ScTc_2$, $ScRe_2$ y $ScIr_2$, obteniéndose así un mapa con menor número de excepciones. Este resultado indica la importancia de ambos factores "tamaño" y "electrónico" en la formación de las fases de Laves.

Fig.31 Mapa de estructuras de Laves con $(V(A)+\Delta V)/V(B)$ y $X(AB_2)$ como variables para sistemas binarios.



CONCLUSIONES

Se enumera a continuación los principales conclusiones obtenidas en el presente trabajo:

- Se verificó que el diagrama de fases del sistema $Zr(Cr+Fe)_2$ presenta fase de Laves cúbica (C15) en las regiones ricas en Fe y Cr respectivamente, un campo extenso de fase de Laves hexagonal (C14) y dos regiones bifásicas.[57]

- Se determinaron los límites de ambos campos bifásicos, se encuentran comprendidos entre las composiciones 7 y 13 % at. de Cr y 47 y 58.6 % at. de Cr respectivamente.[58]

- En el sistema $ZrFe$ se verificó la existencia de la fase Zr_6Fe_{23} como producto de la reacción peritética $L + ZrFe_2 \rightleftharpoons Zr_6Fe_{23}$, que se produce en 79,3 % at. de Fe y tiene un rango de composición no menor que 1 %. Es una fase cúbica del tipo Th_6Mn_{23} con parámetro de red $(1.168 \pm 0.002)nm$. [59] [60]

- No se verificó la existencia de la fase de Laves hexagonal $ZrFe_{2+x}$. Las fases estables en la región rica en Fe son $ZrFe_2$ y Zr_6Fe_{23} . [61]

- Se determinó que la reacción eutéctica $L \rightleftharpoons Zr_6Fe_{23} + Fe(\tau)$ se produce a $(1325 \pm 5)^\circ C$ y su composición promedio es de (90 ± 1) % at. de Fe.

- Se extendió la validez del modelo de predicción de fases de Laves, propuesto por Watson y Bennett, para sistemas binarios de elementos de transición, a sistemas pseudobinarios con tres y cuatro elementos.

- En particular se verificó su validez para los resultados obtenidos en el sistema ZrCr_2 - ZrFe_2 .

Como consecuencia:

i) El modelo extendido permite predecir la aparición de la fase hexagonal de Laves (C14) intermedia entre las correspondientes fases cúbicas de Laves (C15) del ZrCr_2 y ZrFe_2 .

ii) La aparición de ésta fases hexagonal (C14), según este modelo, es atribuible fundamentalmente al factor electrónico (electrones tipo d).

- Utilizando las relaciones de volúmenes corregidos propuestos por Watson y Bennett y la variable X de Pettifor (escala química), se logró la separación de las fases de Laves cúbicas de las hexagonales con un menor número de excepciones que el obtenido correlacionando solamente los X de ambos elementos.

REFERENCIAS

- [1] Massalski, T. B. "Structure of Solid Solution" en "Physical Metallurgy", Cahn, R. W. - Haansen, P. Editors. 3ra. ed., I, cap. IV, p. 153. 1983.
- [2] Girgis, K. "Structure of Intermetallic Compounds" en "Physical Metallurgy", Cahn, R. W. - Haansen, P. Editors 3ra ed., I, cap. V, p. 219. 1983.
- [3] Pettifor, D. G. Solid State Communication. 51, 1, p. 31. 1984.
- [4] Pettifor, D. G. Solid State Physics. 19, p. 285. 1986.
- [5] Wernick, J. H. "Topologically Close Packed Structure" en "Intermetallic Compounds". Westbrook, J. H. Ed., cap. XII, p. 197. 1966.
- [6] Watson, R. E., Bennett, L. H. Acta Metall. 32, 4, p. 477. 1984
- [7] Watson, R. E., Bennett, L. H. Acta Metall. 32, 4, p. 491. 1984.
- [8] Watson, R. E., Bennett, L. H. Acta Metall. 30, p. 1941. 1982.
- [9] Pelton, A. D. "Phase Diagrams" en "Physical Metallurgy", Cahn, R. W. - Haansen, P. Editors, 3ra ed., I, cap. VII. p.325. 1983.
- [10] St. John, D. H., Hogan, L. M. Acta Metall. 35, 1, p. 171. 1987.
- [11] St. John, D. H. Acta Metall. Mater. 38, 4, p. 631. 1990.
- [12] Lopez, H. F. Acta Metall. Mater. 39, 7, p. 1543. 1991.
- [13] Abriata, J., Bolcich J. C. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 3, 1, p. 28. 1982.
- [14] "Melting Points of the Elements", Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 7, 6, p. 601. 1986.
- [15] Swartzendruber, L. J. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 3, 2, p. 161. 1982.
- [16] King, H. W. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 2, 3, p. 402. 1981.
- [17] Arias, D., Abriata, J., Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 9, 5, p. 597. 1988.
- [18] Hayes, E. T., Robertson, A. H., O'Brien, W. L., Trans. ASM, 43, p. 888. 1951.
- [19] Svechnikov, V. N., Spektor, A. Ts. Proc. Acad. Sci. USSR. Chem. Sect. 142, 3, p. 231. 1962.

- [20] Svechnikov, V. N., Pan, V. M., Spektor, A. Ts. Russ. J. Inorg. Chem., 8, 9, p. 1106. 1963.
- [21] Malakhova, T. O., Kobylkin, A. N., Russ. Metall., 2, p. 187. 1982.
- [22] Aubertin, F., Gonser, U., Campbell, S. J., Wagner, H. G., Z. Metallkd., 76, 4, p. 237. 1985.
- [23] Kripyakevich, P. I., Protasov, V. S., Cherkashin, E. E., Russ. J. Inorg. Chem., 10, 1, p. 151. 1965.
- [24] Alekseeva, Z. M., Korotkova, N. V., Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Metally. 4, p. 202. 1989.
- [25] Guseva, L. N., Malakhova, T. O., Akad. Nauk Ukr.SSR. Metallofiz., 46, p. 111. 1973. (en ruso)
- [26] Arias, D., Abriata, J., Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 7, 3, p. 237. 1986.
- [27] Malakhova, T. O. Journal Splavy At. Energy. Editor Ivanov. Izd. Nauka Moscu USSR p. 123. 1979.
- [28] Svechnikov, V. N., Markiv, V., Pet'kov, V. Metallofizika. 42, p. 112. 1972.
- [29] Arias, D. " $\alpha \rightleftharpoons \beta$ Transformation and Precipitate Intermetallic Phase in Zircaloy-2 and 4. A Critical Review". "Inter American Workshop on Alloy Theory and Phase Equilibria", Bs.As. Argentina. 1985.
- [30] Rao, P., Walker, J. L., Koch, E. F. "Intermetallic Particles in Zy - 2 and Zy - 4. General Electric Co. Schenectady, N.Y. 12301, USA, TIS Report 76 CRD. p. 183. 1977.
- [31] Menoni, C., Palacios T., Arias, D. Intermetallic Precipitates in Zy - 4 Alloys. Proceeding of the Phase Transformation Conference ASTM. Aaronson, H. I. Ed. p. 763. 1982.
- [32] Grange, J. M., Charquet, D., Moulin, L. "New Intermetallic Compounds in Zy - 4". Special Technical Publication 754, ASTM, p. 96. 1982.
- [33] Miquet, A., Charquet, D., Allibert, C. H. Journal of Nuclear Materials, 105, p. 132. 1982.
- [34] Cullity, B. D. "Elements of X Ray Diffraction" Addison - Wesley ed. 1959.
- [35] Yuan-Shou Shen, Thesis Ph. D. Oregon State University. 1968.
- [36] Svechnikov, V. N., Spektor, A. Ts. Russ. Met. 4, p. 141. 1971.

- [37] Pet'kov, V. V., Prima, S. B., Tratyachenko, L. A., Kocherzhinskii, Yu. A. *Metallofiz.* 46, p. 80. 1973. (en ruso)
- [38] Bhanumurthy, K., Kale, G. B., Khera, S. K. *Journal of Nuclear Materials.* 185, p. 208. 1991.
- [39] Lysenko, L. A., Ban, Z., Gladyshevskii, E. I., Yarmolyuk, Ya., P. *Diagram Sostoyaniya Met. Sistem*, Ivanov, O. S. ed., Nauka, Moscow, p. 21. 1974. (en ruso)
- [40] Liu, Y., Livingston, J., Allen, S. *Metall.Trans. A*, 23 A, p. 3303. 1992.
- [41] Kai, K., Nakamichi, T., Yamamoto, M. *Journal Phys. Soc. Japan*, 25, p. 1192. 1968.
- [42] "Atomic Size Parameters" *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 2, 4, p. 527. 1982.
- [43] Pearson, W. B. "Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals", 2, Pergamon Press. 1967.
- [44] Kocherzhinskiy, Yu. A., Markiv, V. Ya., Pet'kov, V. V. *Russian Metallurgy (Metally)*. 1, p. 134. 1973.
- [45] Ivey, D. G., Northwood, D. O. *Journal of Less Common Metals*, 115, p. 295. 1986.
- [46] Kehsin Kuo. *Acta Metall.* 1, p. 270. 1953.
- [47] Kanematsu, K. *Journal of the Physical Society of Japan*, 27, 4, p. 849. 1969.
- [48] Kanematsu, K., Fujita, Y. *Journal of de Physical Society of Japan*, 29,, 4, p. 864. 1970.
- [49] Shaltiel, D., Jacob, I., Davidov, D., *Journal of the Less Common Metals*, 53, p.117. 1977.
- [50] Muraoka, Y., Shiga, M., Nakamura, Y., *Phys. State Sol. (a)*, 42, p. 369. 1977.
- [51] Pourarian, F., Wallace, W. E. *Journal of the Less Common Metals*, 107, p. 69. 1985.
- [52] Park, J., Lee, J. Y. *Journal of Alloys and Compounds*, 182, p. 43. 1992.
- [53] Waterstrat, R. M. *Journal of Alloys and Compounds.* 179, p. L33. 1992.
- [54] Harris, I. R., Longworth, G. *Journal of the Less Common Metals*, 45, p. 63. 1976.
- [55] Blazina, Z., Trojko, R. *Journal of the Less Common Metals*, 133, p. 277. 1987.
- [56] Ohta, Y., Pettifor, D. G. *Journal Phys. Condens. Matter.* 2, p. 8189. 1990.

- [57] Granovsky, M., Arias, D. X° SLAFES. La Habana Cuba 1987
- [58] Labenski, F., Saragovi, C., Granovsky, M., Arias, D. Proceeding of the 1th Latin American Conf. Application Moessbauer Effect. Brasil 1988. Ed. Bagio-Sartovich-Calvao Da Silva-Rachemberg. Pub. World Cientific. p. 246. 1990
- [59] Granovsky, M., Arias, D. Anales A.F.A. 1, p.185. 1989
Granovsky, M., Arias, D. Anales A.F.A. 3, p.270. 1991
- [60] Arias, D., Granovsky, M., Abriata, J. "FeZr" Cap. de "Phase Diagrams of Binary Iron Alloys" Ed. Okamoto, H. 1993. Pub. ASM International. Aceptado para su publicación.
- [61] Granovsky, M., Arias, D. XI SLAFES Caracas Venezuela 1990

APENDICE

Modelo de predicción de fases de Laves reportados por Watson y Bennett

Datos utilizados en el presente trabajo.

En este apéndice se tabularon en la **Tabla A** los sistemas binarios con sus composiciones, sus parámetros de red, las relaciones de volúmenes corregidas y los promedios de N_h para cada caso, usados en el gráfico de la **Fig. 28**

En la **Tabla B** figuran los sistemas ternarios y cuaternarios con sus composiciones, sus parámetros de red, las relaciones de volúmenes corregidos y los promedios de N_h para cada uno, usados en el gráfico de la **Fig. 29**

Los datos experimentales fueron recopilados de las referencias [42] a [55].

Tabla A

sistema	a(nm)	c(nm)	com. (%B)	$[V(A)/V(B)]_{al}$	$N_h(AB_2)$
HfV ₂	0.7400		0.6600	1.6341	6.1130
HfCo ₂	0.6910		0.6600	1.9112	3.2655
HfCr ₂	0.7190		0.6600	1.8628	5.4095
HfFe ₂	0.7023		0.6600	1.8164	3.8685
HfNi ₂	0.6910		0.6600	1.9585	2.6625
HfMo ₂	0.7562		0.6600	1.4413	5.4095
HfW ₂	0.7556		0.6600	1.4119	5.4430
ZrV ₂	0.7440		0.6600	1.7024	6.0800
ZrCr ₂	0.7204		0.6600	1.9259	5.3765
ZrFe ₂	0.7070		0.6600	1.8976	3.8355
ZrCo ₂	0.6960		0.6600	1.9983	3.2325
ZrW ₂	0.7615		0.6600	1.4810	5.4100
NbCr ₂	0.6991		0.6600	1.5197	5.0300
NbCo ₂	0.6770		0.6600	1.5792	2.8860
TaCr ₂	0.6979		0.6600	1.5136	5.0630
TaCo ₂	0.6735		0.6600	1.5612	2.9190
TiCo ₂	0.6692		0.6600	1.5213	3.2490
TiCr ₂	0.6926		0.6600	1.4703	5.3930
YFe ₂	0.7355		0.6600	2.6027	4.1820
YMn ₂	0.7730		0.6600	2.7141	4.9525
LuCo ₂	0.7122		0.6600	2.4611	3.6285
ScCo ₂	0.6921		0.6600	2.0793	3.5460
YCo ₂	0.7216		0.6600	2.7258	3.5790
LuFe ₂	0.7222		0.6600	2.3301	4.2315
LaIr ₂	0.7688		0.6600	2.4492	3.3645
ScIr ₂	0.7348		0.6600	1.6878	3.5460
YIr ₂	0.7500		0.6600	2.1403	3.5790
ZrIr ₂	0.7359		0.6600	1.6127	3.2325

Tabla A (continuación)

sistema	a(nm)	c(nm)	com. (%B)	$[V(A)/V(B)]_{al}$	$N_b(AB_2)$
LaNi ₂	0.7262		0.6600	3.0909	2.7615
LaOs ₂	0.7737		0.6600	2.4975	4.0010
LaPt ₂	0.7774		0.6600	2.3051	2.6476
LaRh ₂	0.7646		0.6600	2.4946	3.2975
LaRu ₂	0.7702		0.6600	2.5714	3.9340
LuNi ₂	0.7085		0.6600	2.4971	3.0255
ZrMo ₂	0.7596		0.6600	1.4997	5.3765
ScNi ₂	0.6926		0.6600	2.1324	2.9430
YNi ₂	0.7181		0.6600	2.7672	2.9760
YPt ₂	0.7590		0.6600	2.0146	2.8621
YRh ₂	0.7459		0.6600	2.1805	3.5120
HfMn ₂	0.4960	0.8120	0.6600	1.7336	4.6390
ZrMn ₂	0.5040	0.8250	0.6600	1.8462	4.6060
ZrRe ₂	0.5270	0.8570	0.6600	1.5585	4.6730
NbMn ₂	0.4891	0.7975	0.6600	1.4455	4.2595
NbFe ₂	0.4834	0.7882	0.6600	1.4767	3.4890
TaFe ₂	0.4806	0.7846	0.6600	1.4586	3.5220
TaMn ₂	0.4806	0.7952	0.6600	1.4034	4.2925
TiFe ₂	0.4750	0.7810	0.6600	1.4111	3.8520
TiMn ₂	0.4807	0.7869	0.6600	1.3762	4.6225
WFe ₂	0.4735	0.7706	0.6600	1.2827	3.1755
HfOs ₂	0.5200	0.8492	0.6600	1.5789	3.9020
HfRe ₂	0.5248	0.8593	0.6600	1.5066	4.7060
HfTc ₂	0.5200	0.8616	0.6600	1.5487	4.6055
LuMn ₂	0.5230	0.8550	0.6600	2.3288	5.0020
LuOs ₂	0.5254	0.8661	0.6600	1.9705	4.2650
LuRe ₂	0.5335	0.8717	0.6600	1.8893	5.0690
LuTc ₂	0.5309	0.8739	0.6600	1.9517	4.9685

Tabla A (continuación)

sistema	a(nm)	c(nm)	com. (%B)	$[V(A)/V(B)]_{ul}$	$N_h(AB_2)$
ScMn ₂	0.5033	0.8278	0.6600	1.9399	4.9195
ScOs ₂	0.5179	0.8484	0.6600	1.6969	4.1825
YOs ₂	0.5307	0.8786	0.6600	2.1804	4.2155
ZrOs ₂	0.5189	0.8526	0.6600	1.6263	3.8690
ScRe ₂	0.5271	0.8592	0.6600	1.6391	4.9865
YRe ₂	0.5396	0.8819	0.6600	2.0906	5.0195
ScRu ₂	0.5119	0.8542	0.6600	1.7466	4.1155
YRu ₂	0.5256	0.8792	0.6600	2.2398	4.1485
ScTc ₂	0.5223	0.8571	0.6600	1.6788	4.8860
YTc ₂	0.5373	0.8847	0.6600	2.1608	4.9190
ZrTc ₂	0.5219	0.8655	0.6600	1.6093	4.5725
ZrRu ₂	0.5131	0.8492	0.6600	1.6619	3.8020
HfW ₂	0.7589		0.6950	1.4269	5.3905
	0.7583		0.6659	1.4239	5.4516
	0.7585		0.6698	1.4251	5.4434
ZrW ₂	0.7615		0.6670	1.4810	5.4160
	0.7620		0.6701	1.4830	5.4098
	0.7619		0.6678	1.4827	5.4144
ZrCr ₂	0.7200		0.6595	1.9238	5.3980
	0.7204		0.6600	1.9259	5.3970
	0.7190		0.6642	1.9184	5.3884
	0.7211		0.6647	1.9297	5.3874
	0.7210		0.6670	1.9292	5.3827
	0.7210		0.3675	1.9292	5.9966
TiCo ₂	0.6691		0.6670	1.5407	3.2649
	0.6706		0.6670	1.5484	3.2649
	0.6716		0.6670	1.5535	3.2649
ZrFe ₂	0.7070		0.6570	1.8977	3.8921

Tabla A (continuación)

sistema	a(nm)	c(nm)	com. (%B)	$[V(A)/V(B)]_{at}$	$N_h(AB_2)$
	0.7007		0.7230	1.8646	3.6050
	0.7060		0.6600	1.8923	3.8790
	0.7040		0.6670	1.8818	3.8486
	0.6950		0.7290	1.8351	3.5789
	0.7087		0.6610	1.9066	3.8747
	0.7015		0.7310	1.8687	3.5702
	0.7076		0.6400	1.9008	3.9660
	0.7042		0.7100	1.8828	3.6615
	0.7074		0.6670	1.8997	3.8486
	0.7090		0.6570	1.9082	3.8921
	0.7040		0.7100	1.8818	3.6615
NbFe ₂	0.4831	0.7882	0.6700	1.4753	3.4890
	0.4818	0.7872	0.7000	1.4679	3.3900
	0.4832	0.7871	0.6000	1.4742	3.7200
	0.4874	0.7942	0.6400	1.5042	3.5880
	0.4841	0.7893	0.6730	1.4818	3.4791
TiFe ₂	0.4769	0.7745	0.6670	1.4107	3.8652
	0.4804	0.7849	0.6520	1.4412	3.9312
	0.4804	0.7843	0.6630	1.4404	3.8828
	0.4797	0.7836	0.6670	1.4361	3.8652
	0.4785	0.7816	0.6870	1.4278	3.7772
	0.4783	0.7814	0.6890	1.4266	3.7684
	0.4783	0.7815	0.6990	1.4268	3.7244
	0.4783	0.7811	0.7090	1.4262	3.6804
	0.4777	0.7807	0.7280	1.4229	3.5968
	0.4786	0.7799	0.7240	1.4258	3.6144
	0.4777	0.7807	0.6460	1.4229	3.9576
	0.4781	0.7795	0.6520	1.4231	3.9312

Tabla A (continuación)

sistema	a(nm)	c(nm)	com. (%B)	$[V(A)/V(B)]_{al}$	$N_h(AB_2)$
TiMn ₂	0.4786	0.7810	0.6950	1.4275	3.7420
	0.4781	0.7795	0.7140	1.4231	3.6584
	0.4811	0.7893	0.6970	1.3812	4.5348
	0.4810	0.7892	0.6870	1.3807	4.5673
	0.4813	0.7900	0.6820	1.3831	4.5835
	0.4812	0.7900	0.6760	1.3826	4.6030
	0.4817	0.7907	0.6580	1.3859	4.6615
	0.4842	0.7940	0.6330	1.4017	4.7428
	0.4846	0.7943	0.6260	1.4040	4.7655
	0.4847	0.7946	0.6110	1.4048	4.8143
	0.4861	0.7966	0.5860	1.4140	4.8955
	0.4880	0.7990	0.5460	1.4261	5.0255
	0.4906	0.8041	0.5700	1.4454	4.9475
	0.4825	0.7918	0.6700	1.3910	4.6225
	0.4826	0.7924	0.6600	1.3923	4.6550
	0.4812	0.7895	0.7550	1.3820	4.3463
	0.4811	0.7892	0.7450	1.3811	4.3788
	0.4812	0.7891	0.7260	1.3814	4.4405
	0.4814	0.7893	0.7140	1.3826	4.4795
	0.4814	0.7890	0.7060	1.3822	4.5055
	0.4812	0.7885	0.6840	1.3806	4.5770
	0.4816	0.7892	0.6810	1.3833	4.5868
	0.4819	0.7907	0.6670	1.3868	4.6323
	0.4830	0.7917	0.6520	1.3931	4.6810
	0.4837	0.7930	0.6380	1.3981	4.7265
	0.4846	0.7950	0.6270	1.4049	4.7623
	0.4863	0.7972	0.6000	1.4158	4.8500
	0.4869	0.7977	0.5800	1.4192	4.9150

Tabla A (continuación)

sistema	a(nm)	c(nm)	%(com.B)	$[V(A)/V(B)]_{lat}$	$N_h(AB_2)$
	0.4867	0.7981	0.5730	1.4189	4.9378
	0.4826	0.7924	0.6670	1.3923	4.6323

Tabla B

sistema	a(nm)	c(nm)	x	[V(A)/V(B)] _{al}	N _b (AB ₂)
Zr(Fe _x V _{1-x}) ₂	0.7442		0.00	1.7034	6.0800
	0.7396		0.10	1.7150	5.8455
	0.7085		0.90	1.8627	4.0700
	0.7064		1.00	1.8944	3.8355
Zr(Fe _x Cr _{1-x}) ₂	0.7204		0.00	1.9259	5.3765
	0.7076		0.90	1.8964	3.9965
	0.7064		1.00	1.8944	3.8355
Zr(Fe _x Mn _{1-x}) ₂	0.7090		0.75	1.8866	4.0310
	0.7067		0.80	1.8787	3.9850
	0.7065		0.90	1.8863	3.9160
	0.7064		1.00	1.8944	3.8355
Zr(Co _x V _{1-x}) ₂	0.7442		0.00	1.7034	6.0800
	0.7400		0.125	1.7413	5.7400
	0.7018		0.80	1.9051	3.7850
	0.6987		0.90	1.9495	3.5300
	0.6953		1.00	1.9945	3.2325
Ta(Cu _x V _{1-x}) ₂	0.7115		0.50	1.4433	3.8115
Ta(Fe _x Ni _{1-x}) ₂	0.6717		0.50	1.5032	2.9040
Ta(Mn _x V _{1-x}) ₂	0.7008		0.25	1.2991	5.3925
(Zr _{1-x} Nb _x)Fe ₂	0.7064		0.00	1.8944	3.8355
	0.7057		0.15	1.8458	3.7830
	0.7037		0.25	1.8053	3.7515
	0.7018		0.30	1.7804	3.7305
	0.6996		0.35	1.7540	3.7095
Zr(Fe _x V _{1-x}) ₂	0.5164	0.8434	0.25	1.7217	5.5105
	0.5092	0.8300	0.50	1.7602	4.9170
	0.5036	0.8225	0.75	1.8201	4.4050

Tabla B (continuación)

sistema	a(nm)	c(nm)	x	[V(A)/V(B)] _{af}	N _h (AB ₂)
	0.5020	0.8210	0.80	1.8304	4.2710
Ta(Co _x Cr _{1-x}) ₂	0.4856	0.7952	0.50	1.5440	3.9600
Ta(Co _x Ti _{1-x}) ₂	0.4982	0.8140	0.50	1.1792	4.6530
Ta(Co _x V _{1-x}) ₂	0.4893	0.7909	0.50	1.3948	4.3065
Ta(Cr _x Cu _{1-x}) ₂	0.4885	0.7927	0.75	1.4799	4.2640
Ta(Cr _x Ni _{1-x}) ₂	0.4855	0.7888	0.50	1.5533	3.6630
Ta(Cu _x V _{1-x}) ₂	0.5032	0.8206	0.25	1.3631	4.7890
Ta(Ni _x V _{1-x}) ₂	0.4848	0.7909	0.50	1.3912	4.0095
(Zr _{1-x} Nb _x)Fe ₂	0.4911	0.8014	0.50	1.6821	3.7245
	0.4887	0.7982	0.625	1.6285	3.6150
	0.4868	0.7949	0.75	1.5772	3.5730
	0.4857	0.7914	0.875	1.5295	3.5310
	0.4840	0.7895	1.00	1.4814	3.4890
Zr(Cr _x Fe _{1-x}) ₂	0.7081		0.00	1.9034	3.8115
	0.7097		0.10	1.9076	3.9965
	0.7190		0.90	1.9227	5.2155
	0.7210		1.00	1.9292	5.3295
	0.5029	0.8191	0.20	1.9080	4.1105
	0.5041	0.8212	0.40	1.9085	4.4565
	0.5048	0.8225	0.50	1.9097	4.5705
	0.5083	0.8275	0.80	1.9222	5.0305
Zr _{1-x} Ti _x MnFe	0.5021	0.8211	0.00	1.8727	4.1910
	0.5002	0.8180	0.10	1.8275	4.1925
	0.4977	0.8134	0.20	1.7773	4.1945
	0.4974	0.8140	0.30	1.7456	4.1960
Zr _{1-x} Ti _x V.5Fe1.5	0.5041	0.8248	0.00	1.8260	4.4050
	0.5026	0.8216	0.10	1.7836	4.4065
	0.5005	0.8184	0.20	1.7384	4.4085

Tabla B (continuación)

sistema	a(nm)	c(nm)	x	$[V(A)/V(B)]_{al}$	$N_h(AB_2)$
	0.5001	0.8168	0.30	1.7037	4.4100
Zr.8Ti.2Cr.6Fe1.4	0.4981	0.8146	0.00	1.8729	4.2990
Zr.7Ti.3Cr.6Fe1.4	0.4970	0.8173	0.20	1.8086	4.3005
Zr.8Ti.2Cr.7Fe1.3	0.4991	0.8174	0.30	1.7856	4.3680