

# PROPUESTA DE DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DE FASES DEL SISTEMA Pt-Zr

D. Arias, L. Gribaudo \*

Departamento de Materiales - Centro Atómico Constituyentes Comisión Nacional de Energía Atómica  
Avenida del Libertador 8250, (1429) Buenos Aires.

Se presenta la evaluación del diagrama de fases Pt-Zr actualizándolo con información publicada en los últimos años. El cambio propuesto, relacionado con la transformación nulivariante en la región rica en Pt, se justifica aplicando cálculos termodinámicos simplificados.

A revision of the phase diagram of the Pt-Zr system is presented using up to date information from recent publications. The proposed change concerning the invariant transformation in the Pt-rich zone is supported by simplified thermodynamic evaluations.

## I. INTRODUCCIÓN

Existe en la actualidad un renovado interés en el estudio de los metales nobles y las interacciones entre ellos y otros componentes en mezclas. Las propiedades de muchas de las aleaciones formables permitirían ampliar el campo de aplicaciones tecnológicas de estos metales y auguran un uso más extendido<sup>1</sup>. Entre los metales nobles el platino ocupa un lugar importante dada su característica de metal refractario y su alta temperatura de fusión.

El platino reacciona exotérmicamente con varios metales. En el sistema Pt-Zr se presentan los mas grandes calores de mezcla de las aleaciones tipo "metales de transición-Zr" y los compuestos cristalinos que se forman son muy estables<sup>2</sup>. En experiencias realizadas en celdas electroquímicas, Worrell y Ramanarayanan<sup>3</sup> confirman las estabilidades químicas excepcionalmente altas de los compuestos intermedios. Según Spit y col.<sup>2</sup> el conocimiento de este sistema es útil para la comprensión de las reglas relacionadas con la capacidad de las aleaciones para formar amorfos.

De acuerdo a Kuznetsov y col.<sup>4</sup> las ligas de circonio o titanio con platino o paladio poseen buena resistencia mecánica y por lo tanto es previsible un incremento en la utilización de aleaciones entre estos elementos.

Goodman y col.<sup>5</sup> afirman que el diagrama de equilibrio de fases del sistema Pt-Zr no está aún bien establecido y citan como ejemplo los valores diferentes de las solubilidades de Zr en Pt citadas en la literatura: <0.5 % at. Zr para Kendall y col.<sup>6</sup> y 19 % at. Zr para

Darling y col.<sup>7</sup>.

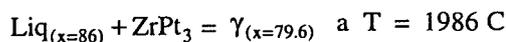
Por lo anteriormente mencionado es de interés realizar la evaluación actualizada del diagrama de equilibrio. Los objetivos del presente trabajo son: 1) presentar la revisión del diagrama Temperatura-Composición del sistema Pt-Zr; 2) analizar la región rica en Pt propuesta por Darling y col.<sup>7</sup> en confrontación con la de Kendall y col.<sup>6</sup> y 3) utilizar ecuaciones termodinámicas simplificadas semejantes a las propuestas por Pelton<sup>8</sup> para estimar la validez de las hipótesis consideradas.

## II. ANTERIORES PROPUESTAS

La propuesta más antigua del diagrama de equilibrio es la debida a Kendall y col.<sup>6</sup>, fue publicada en 1961 y está basada en resultados experimentales propios.

Elliot<sup>9</sup> en 1965 realiza la primera revisión y agrega a la propuesta de Kendall y col.<sup>6</sup> un valor aproximado para el punto de fusión del compuesto  $ZrPt_3$ ,  $T = 2140$  °C.

Basados en resultados experimentales metalográficos Darling y col.<sup>7</sup> en 1970 sugieren una modificación en la zona rica en Pt, la transformación peritética:



donde x representa la composición en % atómico del Pt. Esta modificación es adoptada en la edición del Metals Handbook<sup>10</sup> del año 1973. En la posterior

\* Comisión Nacional de Energía Atómica/CONICET

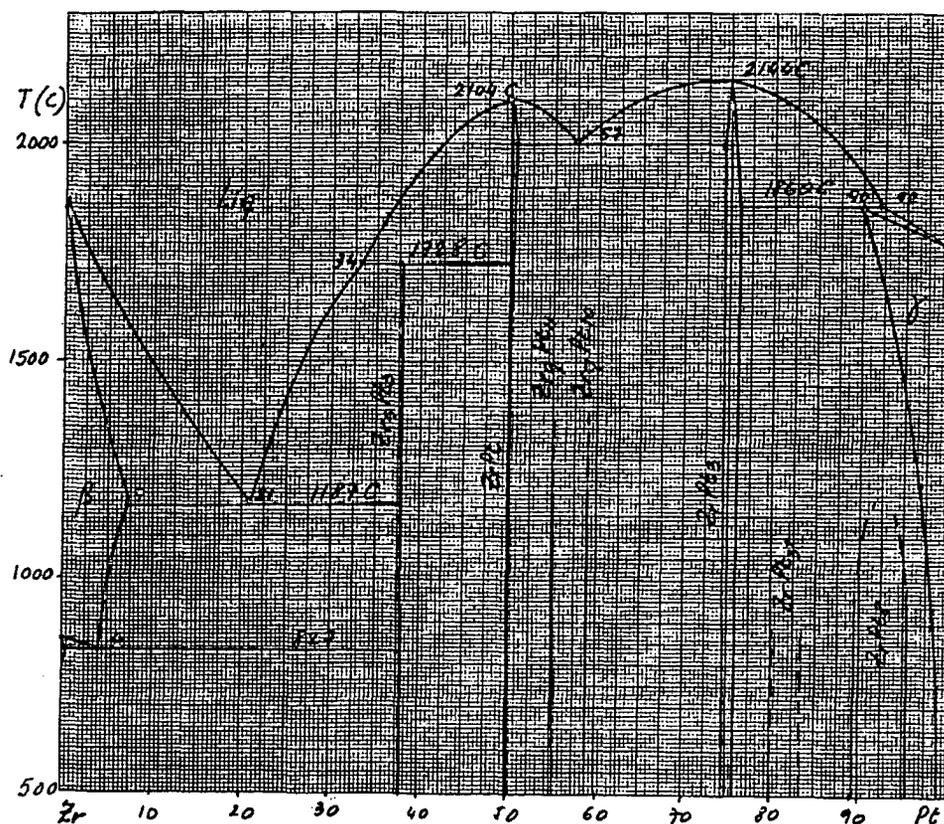


Diagrama Circonio-Platino.

revisión de Kubaschewski-Von Goldbeck<sup>11</sup> en 1976 se adopta la reacción eutéctica propuesta por Kendall y col.<sup>6</sup> y se aceptan como compuestos intermedios los siguientes:  $Zr_2Pt$ ,  $ZrPt$ ,  $ZrPt_3$ . Se sugiere además la existencia del  $Zr_9Pt_{11}$  y del  $Zr_2Pt_3$  como fases tentativas, pero no se aclara su interacción con las otras fases.

En este sistema ha sido propuesta la existencia de gran cantidad de compuestos intermedios, éstos son:  $Zr_3Pt$ ,  $Zr_2Pt$ ,  $Zr_5Pt_3$ ,  $Zr_7Pt_{10}$ ,  $Zr_9Pt_{11}$ ,  $ZrPt$ ,  $ZrPt_{1+}$ ,  $Zr_4Pt_5$ ,  $Zr_2Pt_{3-}$ ,  $ZrPt_2$ ,  $ZrPt_3$ ,  $ZrPt_{3+}$ ,  $ZrPt_4$ ,  $ZrPt_5$  y  $ZrPt_8$ . Muchos de ellos tienen la misma estructura cristalina pero difieren en estequiometría. Algunos podrían tener características de metaestables. En la edición de 1991 del Manual de Datos Cristalográficos para Fases Intermetálicas de Pearson<sup>12</sup> se consideran sólo los siguientes:  $ZrPt$  con estructuras tipo BCr (ortorrómbica centrada en cara, oC8) y tipo CsCl (cúbica centrada en cuerpo, cP2),  $Zr_3Pt$  (cúbica centrada en caras, cF96),  $ZrPt_3$  con estructuras tipo  $AuCu_3$  (cúbica centrada en caras, cP4) y tipo  $Ni_3Ti$  (hexagonal, hP16),  $Zr_5Pt_3$  (hexagonal,

hP16) y  $Zr_9Pt_{11}$  (tetragonal centrada en cuerpo, tI40).

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La presente revisión conduce a la propuesta de diagrama de equilibrio que se muestra en la Figura adjunta. Está avalada por las siguientes consideraciones: a) estimación de la pureza de los materiales usados en cada conjunto de las experiencias realizadas en los trabajos publicados y consideración de los efectos probables en los equilibrios, b) evaluación de las posibilidades de no ocurrencia, en los experimentos descritos, de las transformaciones de cinética lenta y estudio de la formación de fases metaestables, c) comparación con los equilibrios conocidos en sistemas formados por elementos vecinos al Zr y al Pt en la tabla periódica y d) aplicación del cálculo termodinámico simplificado propuesto por Pelton<sup>9</sup> para determinar la relación de las pendientes de los límites de fases en el diagrama

Temperatura-composición. En el diagrama se agrega además el compuesto intermetálico  $ZrPt_{3+}$  que, dependiendo del autor, tiene una estequiometría  $ZrPt_4$  o  $ZrPt_5$ .

#### IV. CONCLUSIONES

La versión propuesta del diagrama de equilibrio de fases difiere de las publicadas anteriormente. Las modificaciones propuestas se detallan a continuación y están referidas al diagrama Temperatura-composición presentado en la última revisión conocida, la de Kubaschewski-Von Goldbeck<sup>11</sup>.

Ellas son:

- Presencia de un dominio de existencia para el compuesto intermetálico  $ZrPt_8$
- Transformación tipo peritética:  
 $Liq_{(x=92)} + ZrPt_3 = \gamma_{(x=90)}$  a  $T = 1860$  C
- Formación del compuesto  $Zr_5Pt_3$  en lugar del  $Zr_2Pt$
- Formación del compuesto  $Zr_7Pt_{10}$  en lugar de  $Zr_2Pt_3$
- Formación del compuesto  $ZrPt_{3+}$
- Cambio en el trazado de algunos de los límites de equilibrios de fases, especialmente el que corresponde a la curva "liquidus".

#### REFERENCIAS

1. Konovas Yu. J., Raevkaya M.V., Sokolova I.G., Journal of the Less-Common Metals **115**, L5-L6 (1985).
2. Spit F. H. M., Loeff P. I., Bakker H., Journal of Non Crystalline Solids, **108**, 233-235 (1989).
3. Worrell W., Ramanarayanan T.A., "Chemical Metallurgy - A Tribute to Carl Wagner", Proceeding del Simposio del TMS-AIME Physical Chemistry Committee, Chicago, Illinois (1981), editado por N.A. Gokcen, Bureau of Mines, U.S. Department of the Interior, Albany, Oregon, 69-74.
4. Kuznetsov V. N., Zhmurko G. P., Sokolovskaya E. M., Journal of the Less-Common Metals, **163**, 1-8 (1990).
5. Goodman D. A., Bennett L. H., Watson R. E., "Alloy Phase Diagrams", Elsevier Science Publishing Co., New York, 43-52 (1983).
6. Kendall E. G., Hays C., Swift R. E., Trans. AIME, **221**, 445-452 (1961).
7. Darling A. S., Selman G.L., Rushforth R., Platinum Metals Review, **14**, 124-130 (1970).
8. Pelton A. D., Metall. Trans., **19A**, 1819-1825 (1988).
9. Elliot R. P., "Constitution of Binary Alloys, First Supplement", Mc. Graw-Hill Book Company, New York, 754-755 (1965).
10. Metals Handbook, editado por American Society for Metals, Vol. 8, 8th. Edition, 331 y 373 (1973).
11. Kubaschewski-Von Goldbeck O. "Zirconium: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys", Parte II "Phase Diagrams", editado por G.B. Alcock, K.T. Jacob, S. Zador, IAEA, Vienna, Special Issue No. 6, 107-109 (1976).
12. Pearson's Handbook Of Crystallographic Data For Intermetallic Phases, Second Edition, editado por P. Villars and L. D. Calvert Vol. 4, 5020-5021 (1991).

