

Determinación experimental y modelado termodinámico del sistema circonio - platino (Zr - Pt).

Alonso, P.R., Arias, D.E., Gribaudo, L.M.

Departamento Materiales - Centro Atómico Constituyentes
Comisión Nacional de Energía Atómica
Avda. del Libertador 8250 - C.P. 1429 - Buenos Aires - Argentina
E-mail: pralonso@cnea.edu.ar

El diagrama de equilibrio del sistema Zr - Pt actualmente en uso se construyó teniendo en cuenta los resultados experimentales de E.G. Kendall y col. [1] para la zona de concentraciones ricas en Zr. En este trabajo se presentan resultados experimentales que determinan nuevas condiciones termodinámicas del equilibrio de la transformación eutécticoide β (bcc) \leftrightarrow α (hcp) + c. i. (compuesto intermetálico) y de la zona bifásica β / c. i., habiéndose caracterizado este compuesto intermetálico como Zr_3Pt en lugar de Zr_2Pt [1] o Zr_5Pt_3 [2]. Utilizando datos publicados de los diversos equilibrios y resultados propios se realizó la modelización termodinámica de las fases en la zona comprendida entre 0 y 50 % at. Pt. Se discuten los resultados establecidos.

The current circonium-platinum (Zr-Pt) equilibrium diagram concerning the circonium rich region is based upon the results of Kendall E.G. et al. [1]. New experimental results are reported in this work. Heat treatments, composition analysis, crystal structure determinations and resistivity vs. temperature measurements were made. They were used to establish new thermodynamic equilibrium conditions for both, the eutectoid transformation $\beta \leftrightarrow \alpha + I.C.$ (Intermetallic Compound) and the two phase field ($\beta + I.C.$). The I.C. has been characterized as Zr_3Pt and not Zr_2Pt or Zr_5Pt_3 as it was previously reported in [1] and [2] respectively. A thermodynamic modelling of the phases present in the composition range (0-50) % at. Pt was also carried out using data from the literature as well as the present results. The resulting calculated diagram is presented. New proposals are discussed.

Introducción.

La primer propuesta del diagrama de fases para el sistema circonio - platino data de la década del 60 [1]. Presentaba, en la zona rica en circonio, una transformación eutécticoide α (Zr hcp) \leftrightarrow $\alpha + \beta$ (Zr bcc), y el equilibrio bifásico $\alpha + Zr_2Pt$. Desde entonces, sólo se modificó esta zona por la identificación del intermetálico. El diagrama con que contábamos antes de iniciar este trabajo proponía equilibrios bifásicos entre α y Zr_5Pt_3 [3], y límites del dominio de fases α y β similares a los de la propuesta original.

En el presente trabajo nos propusimos ahondar en el conocimiento de la región de composiciones con alto contenido de circonio mediante el estudio experimental y utilizando materiales de alta pureza.

Técnicas experimentales.

Se fabricaron dos aleaciones (M1 y M2) de composiciones 2,5 y 6,1 % at. Pt a partir de circonio de pureza nuclear (99.8 %), y otras dos a partir de circonio de pureza 99.95% (muestras P1 y P2, de idénticas composiciones). El platino utilizado fue de pureza 99.9%.

Las aleaciones se fabricaron fundiendo en horno de arco, con electrodo de tungsteno no consumible, en crisol de cobre refrigerado con agua y atmósfera controlada de argón.

Muestras de dichas aleaciones fueron sometidas a tratamientos térmicos (Tabla 1) y a experiencias de

variación de la resistividad eléctrica con la temperatura.

Las muestras tratadas térmicamente fueron colocadas en tubos de vidrio de sílice bajo atmósfera de argón envueltas en hojas de tantalio para evitar el contacto con el vidrio.

Con el objeto de homogeneizar la estructura de partida de todas las muestras se realizó un tratamiento previo de 2 hs. a 1.000 °C.

Finalizados los tiempos de recocido, se templaron en agua a temperatura ambiente sin rotura de los contenedores.

Tabla 1. Tratamientos térmicos realizados.

aleación	M1-2.5 %at.Pt	M2-6.1 %at.Pt	P1-2.5 %at.Pt	P2-6.1 %at.Pt
790°C 336 hs	-	-	✓	✓
820°C 336 hs	-	-	✓	✓
820°C 672 hs	-	-	-	✓
843°C 268 hs	✓	✓	-	-
1000°C 138 hs	-	✓	-	-
1000°C 168 hs	-	-	-	✓

Las muestras se estudiaron con técnicas de metalografía óptica y electrónica de barrido, se caracterizaron las fases presentes por difracción de rayos X y se determinaron las composiciones por microsonda electrónica.

Las experiencias de medición de la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura se realizaron para determinar la temperatura de transformación $\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta$. En cuanto a la preparación y diseño de las muestras para esto, se cortaron en forma de barra de sección pequeña (1 mm²). El procedimiento usual en estas experiencias es la laminación de la muestra hasta obtener una cinta de sección pequeña, con el objeto de maximizar la señal de tensión a medir. En este caso no fue posible realizarlo debido a la fragilidad del material, por lo cual se prepararon barras de la menor sección posible. La señal obtenida en todos los casos fue satisfactoria.

Con cada muestra se realizaron tres experiencias sucesivas de calentamiento y enfriamiento entre temperatura ambiente y 1100 °C a una velocidad de 3 °C / min.

Finalmente con los datos adquiridos se graficaron curvas de resistividad normalizada al más alto valor obtenido en función de la temperatura.

Debido a la diferencia importante entre los valores de resistividad de las fases α Zr y β Zr en la temperatura de transformación, se pudo determinar $T_{\alpha \leftrightarrow \alpha + \beta}$ fácilmente.

Modelado termodinámico.

Utilizando datos experimentales propios y de la literatura se modelaron termodinámicamente las fases y se obtuvo un diagrama calculado de temperatura en función de la composición de la zona rica en circonio (hasta 50 % atómico de Pt).

El punto de partida fue la descripción de la energía libre de Gibbs de cada fase como la suma de la energía de Gibbs de una solución ideal y de la energía de Gibbs en exceso (E_{G_n}). Esta última fue descrita mediante un desarrollo en serie del tipo llamado de Redlich-Kister:

$$E_{G_n} = x_1 x_2 (L_0 + L_1 (x_1 - x_2) + L_2 (x_1 - x_2)^2 + L_3 (x_1 - x_2)^3 + \dots)$$

Aquí, los coeficientes L_i son dependientes de la temperatura en forma de polinomios en T y $T \ln T$:

$$L_i = V_{i1} + V_{i2} T + V_{i3} T \ln T + V_{i4} T^2 + V_{i5} T^3 + V_{i6} T^{-1}$$

La estimación de los parámetros V_{ij} se hizo mediante un programa de optimización (el módulo PARROT del sistema THERMOCALC, implementado por B. Sundman y col. [4] en 1.993) que combina datos experimentales de distintos tipos (datos del diagrama de fases experimental y propiedades termodinámicas) en un método de cuadrados mínimos.

Otro módulo del mismo programa (el módulo POLY-3) se ocupa luego de calcular y graficar el diagrama de fases en base a los parámetros optimizados.

Resultados y discusión.

a) Estudio experimental de la zona asociada a la transformación eutectoide.

Un primer resultado que debemos destacar es la determinación de la presencia de un compuesto intermetálico de composición aproximada de 25 % at. Pt en las muestras fundidas a partir de circonio de distinta pureza. En las muestras tratadas a las temperaturas de 790 °C (336 hs.), 820 °C (336 hs.), 820 °C (672 hs.), 843 °C (268 hs.), 1.000 °C (138 hs.) y 1.000 °C (168 hs) el compuesto fue identificado en las metalografías y su composición fue medida por microsonda electrónica.

En los espectros de difracción de rayos X se encontraron picos sin identificar repetidos para las distintas muestras. Suponemos que se trata de los correspondientes a la fase que llamaremos en adelante Zr_3Pt debido a su composición.

Finalmente, los datos de medición de variación de la resistividad con la temperatura junto con los tratamientos térmicos realizados a 790 °C (336 hs.), a 820 °C (672 hs.) y a 820 °C (336 hs.) permiten proponer una temperatura de transformación eutectoide de 800 °C, y una composición eutectoide de la fase β de 3,5 % at. Pt; lo que se traduciría en la transformación $\beta Zr (3,5 \% \text{ at. Pt}) \leftrightarrow \alpha Zr (0,2 \% \text{ at. Pt}) + Zr_3Pt$,

$$T = 800 \text{ } ^\circ \text{C}$$

La zona ampliada modificada del diagrama propuesto resultante del presente trabajo para las aleaciones con circonio de mayor pureza se muestra en la *Figura 1*.

b) Modelado termodinámico y cálculo del diagrama de fases.

En la *Figura 2* se muestra el diagrama calculado en base a los parámetros optimizados.

El cálculo muestra un acuerdo satisfactorio con el diagrama propuesto en este trabajo; reproduce:

1. las fases presentes incluidas en propuestas de diagrama previas: $ZrPt$, Zr_5Pt_3 , αZr , βZr y fase líquida
2. la fase Zr_3Pt verificada en el presente trabajo experimental e incluida en la nueva propuesta de diagrama
3. la temperatura de transformación eutectoide establecida en el presente trabajo.

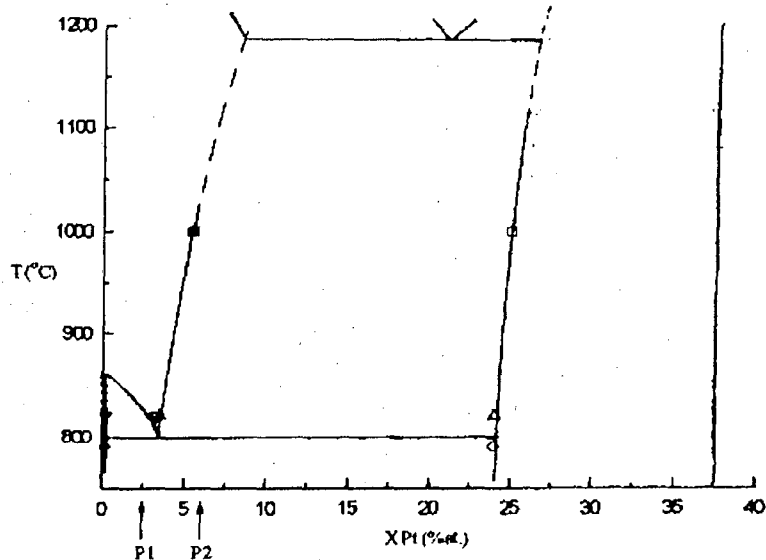


Figura 1. Diagrama experimental propuesto. Para cada tratamiento térmico se representan las composiciones de las dos fases presentes, con símbolo lleno las de mayor concentración de circonio y con el mismo símbolo vacío la restante:

- , □ P2 TT 1000°C 168hs
- , □ P1 TT 790°C 336hs
- τ, □ P1 TT 820°C 336hs
- σ, □ P2 TT 820°C 672hs.

En cuanto a la temperatura de descomposición incongruente peritética del Zr_3Pt que aparece en el diagrama, ésta no puede ser comparada con datos experimentales por carecerse de ellos.

Alguna discrepancia se encuentra en la composición de la transformación eutécticoide calculada (aproximadamente 2,5 % at. Pt) y la propuesta (3,5 % at. Pt) y en el valor de la composición del líquido en la transformación eutéctica (el valor calculado es de 10 % at. Pt mientras que el establecido por Kendall y col. es de aproximadamente 22 % at. Pt).

También se observan discrepancias en la temperatura de transformación eutéctica y en la temperatura de formación peritética del Zr_3Pt_3 . Los valores calculados son respectivamente 1.223 °C y 1.630 °C mientras que los incluidos en el último diagrama de fases publicado [3] son respectivamente 1.187 °C y 1.728 °C.

Cabe aclarar, con respecto a las observaciones de los dos últimos párrafos, que las características del programa permiten dar mayor peso a unos valores que a otros. Se eligió en este caso, respetando la coherencia del cálculo con el trabajo de laboratorio, tener en cuenta preferentemente los datos provenientes de mediciones propias. Así, el conjunto de las energías libres optimizadas, el diagrama calculado y los datos experimentales tenidos en cuenta, resulta consistente.

Otra posibilidad del programa utilizado es la obtención de los valores de las entalpías de formación. Esto se hizo para las fases intermetálicas presentes.

En nuestro modelado termodinámico comprobamos que el menor valor de ΔG_f corresponde al Zr_5Pt_3 .

Este resultado sugiere que el compuesto Zr_5Pt_3 es más estable que el $ZrPt$ y que el Zr_3Pt . Esto justificaría lo observado en los tratamientos térmicos con respecto a que los tiempos de tratamiento de las aleaciones P1 y P2 (a 790 °C) y P2 (a 820 °C) no fueron suficientes para disociar al Zr_5Pt_3 proveniente del enfriamiento en la etapa de elaboración de las aleaciones.

Conclusiones.

En este trabajo se abordó el sistema Zr-Pt a fin de realizar aportes al esclarecimiento de las características de su diagrama de fases.

Para ello, se eligió la zona rica en circonio, fabricando aleaciones con composición cercana a la eutécticoide.

De lo realizado resultó una nueva propuesta de diagrama de fases que incluye las modificaciones que surgieron de este trabajo experimental sobre la base del diagrama propuesto anteriormente [3].

Las modificaciones se refieren a:

1. la temperatura y composición eutécticoide en la zona rica en circonio, que resultan 800 °C y 3,5 % at.

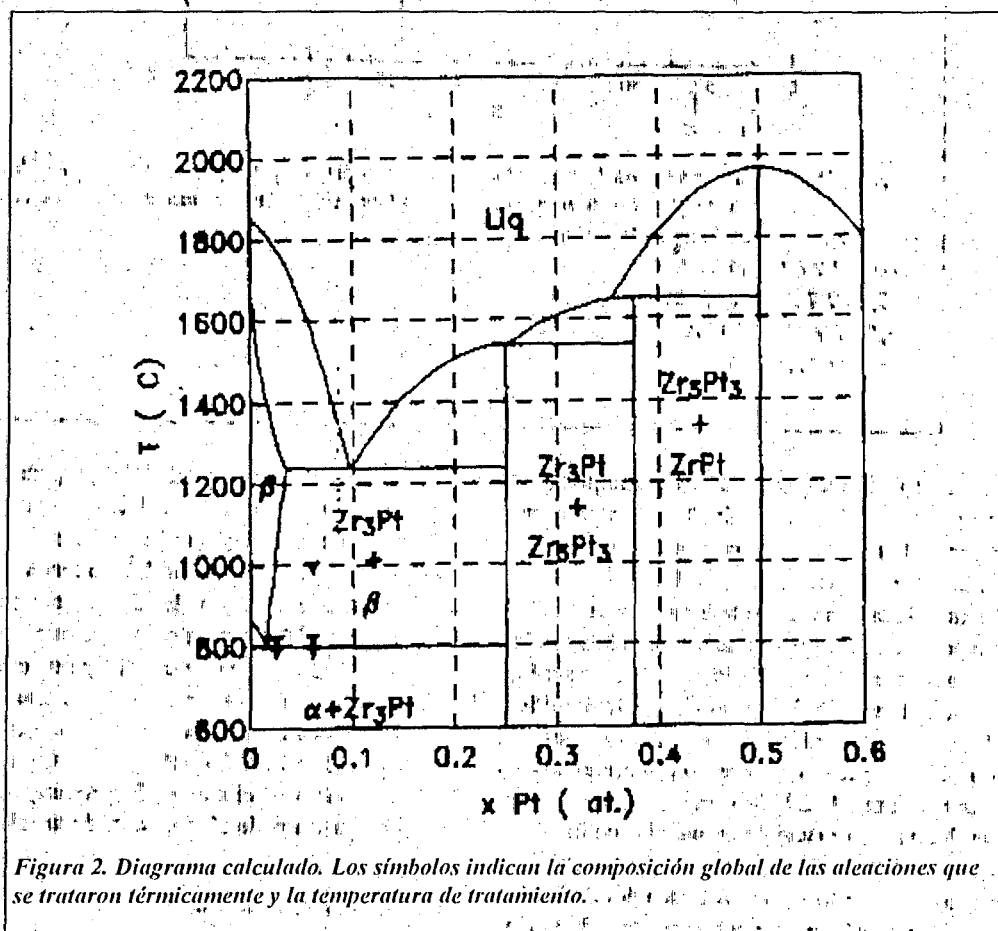
Pt respectivamente. Esta es una temperatura 27°C menor que la propuesta por E. G. Kendall y col. [1], y una composición de la fase β eutectoide algo más rica en circonio que la propuesta por estos autores (4% at. Pt). Los nuevos valores surgen conjuntamente de experiencias de variación de la resistividad eléctrica con la temperatura, de tratamientos térmicos y de análisis de difractogramas de rayos x;

1. la propuesta de una fase no contemplada anteriormente en el diagrama de equilibrio, el compuesto intermetálico Zr_3Pt , cuya existencia fue evidenciada en el análisis de la estructura resultante de los tratamientos térmicos, y que de acuerdo al cálculo termodinámico del diagrama sería de formación peritética.

equilibrio en muestras en donde este compuesto se forma metastablemente.

Referencias.

- [1] E.G. Kendall, C. Hays and R.E. Swift, Transactions of the Metallurgical Society of Aime, 221 (1961) 445-452.
- [2] Biswas, T.K., Shubert, K., Z. Metallk., 58 (1967) 558.
- [3] D. Arias, L. Gribaudo, Anales AFA, 5, Rosario, (1993) 351-353.
- [4] B. Sundman, B. Jansson, J.-O. Andersson, Calphad 9, (1985) 150-193.



Por otro lado, puede concluirse que:

3. el diagrama experimental propuesto se halla en un acuerdo razonable con el calculado a partir del modelado termodinámico de las fases. De esta manera, disponemos de una justificación termodinámica del diagrama de equilibrio propuesto en este trabajo.

4. la evaluación por cálculo mostrando que el más negativo de los valores de ΔG_f de los intermetálicos tratados corresponde al Zr_3Pt , permite justificar los mayores tiempos necesarios para establecer el