

ACTUALIZACION DEL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DE FASES DEL SISTEMA Zr-Pb

Delia E. ARIAS¹ - Luis M. GRIBAUDO²

Departamento Materiales - Centro Atómico Constituyentes
Comisión Nacional de Energía Atómica
Avda. Del Libertador 8250 - (1429) Buenos Aires - ARGENTINA
e-mail: arias@cnea.edu.ar

Resumen

Como resultado de la revisión realizada se propone el diagrama de equilibrio de fases del sistema circonio-plomo y se presenta el diagrama calculado a partir de la modelización termodinámica.

Abstract

The assessed phase diagram of the zirconium-lead system and the calculated one via thermodynamic modelling are presented.

Introducción

La última revisión de las propiedades termofísicas de este sistema data del año 1976 (1) y comprende una zona del diagrama que se extiende en composición entre 0 y 15 % at. de Pb y en temperatura entre 600 y 1200 °C. Los trabajos en los cuales se basa la referida revisión son los numerados (2) (3) (4) y (5).

Un posterior intento de ampliar el conocimiento de los dominios de existencia de las fases intervinientes se realiza en el año 1986 (6). Las extrapolaciones que se presentan se justifican por la hipotética similitud del sistema Zr-Pb con los sistemas Zr-Sn y Zr-Ge.

Desde esa fecha hubo nuevos aportes, fundamentalmente relacionados con los compuestos intermetálicos que se forman (7).

En este trabajo se realiza la revisión actualizada del diagrama de equilibrio de fases del sistema Zr-Pb. Asimismo se presentan los resultados de la modelización termodinámica de las fases y el diagrama calculado correspondiente para justificar de una manera más racional la

extensión de los límites de los equilibrios en las zonas donde todavía es escaso el trabajo experimental

Diagrama de Equilibrio

En la Figura 1 se presenta el resultado de la evaluación presente que comprende la zona rica en Zr hasta 50 % at. de Pb. Es de señalar lo siguiente:

En el diagrama intervienen las fases Líquido, Solución Sólida terminal cúbica centrada en las caras (β Zr), Solución Sólida terminal (α Zr), $Zr_5.8Pb$ con estructura cúbica tipo Cr_3Si (A15), Zr_5Pb_3 con estructura hexagonal tipo Mn_5Si_3 y Zr_5Pb_4 con estructura tipo Ti_5Ge_4 .

La reacción peritectoide (β Zr) \leftrightarrow (α Zr) + $Zr_5.8Pb$ fue estudiada en (3) (4) y (8) usando técnicas de difracción de rayos X, metalografía, análisis térmico y mediciones de durezas. En (3) se indica $T = 900$ °C y 5 % at. de Pb para la fase (α Zr) mientras que en (8) se menciona $T = 890$

¹A quién debe dirigirse la correspondencia

²CNEA-CONICET

°C y 5 % at. de Pb. La solubilidad máxima de Pb en (α Zr) a $T = 600$ °C fue determinada en (3), siendo este valor, 3.8 % at., el único conocido con relación al límite (α Zr) / (α Zr) + $Zr_{5.8}Pb$.

Según (4) la solubilidad del Pb en (β Zr) a $T = 1300$ °C, determinada en pequeñas muestras enfriadas rápidamente, es mayor que 14.5 % at. A la temperatura peritectoide $T = 890$ °C la concentración en Pb en fase (β Zr) de acuerdo a (8) es 4.5 % at. y (3) indica a partir de análisis metalográficos hechos en muestras tratadas térmicamente, que la máxima solubilidad del Pb en (β Zr) varía desde 7.5 % at. a $T = 1100$ °C hasta 3.8 % at. a $T = 900$ °C.

En el trabajo (4) también se señala que la transformación eutéctica $Liq \leftrightarrow (\beta Zr) + Zr_{5.8}Pb_3$ ocurre a $T = 1400$ °C en muestras con concentración de 23 % at. de Pb.

En (7) se determinó que, en muestras de 13.3 y 15.4 % at. de Pb fabricadas por fusión en horno de arco y tratadas térmicamente a

$T = 1000$ °C durante 7 días, sólo se presentan las fases (β Zr) y $Zr_{5.8}Pb$ sin vestigios de $Zr_{5.8}Pb_3$. Esto sugiere que la solubilidad del Pb en (β Zr) a la temperatura de la reacción eutéctica debe ser mayor que 15.4 % at. El valor adoptado en la Figura 1 es 17 % at.

En (5) se fabricaron muestras por sinterizado de los dos elementos puros a diversas temperaturas con 20, 25, 30, 40, 50, 60 y 80 % at. de Pb. Las aleaciones correspondientes a concentraciones de Pb entre 20 y 60 presentan siempre la fase $Zr_{5.8}Pb_3$. En las de 50 y 60 % at. de Pb la segunda fase encontrada fue el Pb puro. Estos resultados sugieren por un lado que la reacción peritectoide de alta temperatura es lenta y por el otro que el intermetálico $Zr_{5.8}Pb_4$ es compuesto de fusión no congruente formable a través en una transformación peritectica.

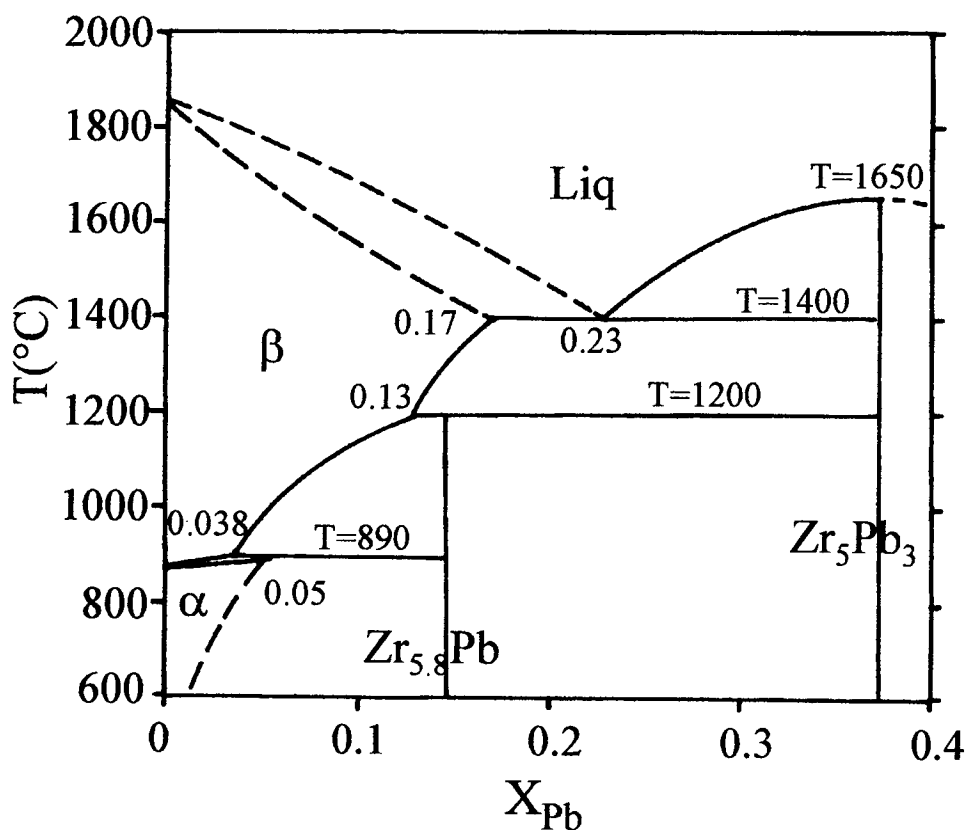


Figura 1 - Diagrama propuesto

Modelización Termodinámica

Las fases intervinientes en los diversos equilibrios hasta 40 % at. de Pb se modelaron termodinámicamente, usando el programa Thermo-Calc (9), a partir de la representación de la energía libre. En la Figura 2 se presenta el diagrama calculado.

Se utilizaron para los elementos puros los datos provistos por (10) y para las fases mezclas Líquido, (α Zr) y (β Zr) se optimizaron los parámetros del modelo de mezcla regular. Los compuestos intermetálicos $Zr_{5.8}Pb$ y Zr_5Pb_3 fueron considerados compuestos estequiométricos y por lo tanto únicamente fue necesario modelar la energía libre de formación.

Para la optimización se utilizaron los siguientes datos experimentales publicados: condiciones de la transformación eutéctica y de la peritética de más baja temperatura, solubilidad de Pb en (α Zr) y en (β Zr). Además se agregaron los siguientes datos estimados en la presente revisión: temperatura de fusión congruente del Zr_5Pb_3 y algunos equilibrios supuestos de la fase (β Zr) con Líquido, Zr_5Pb_3 y $Zr_{5.8}Pb$.

Los calores de formación de los dos compuestos intermetálicos calculados por el método de Miedema y mencionados en (11) fueron también utilizados.

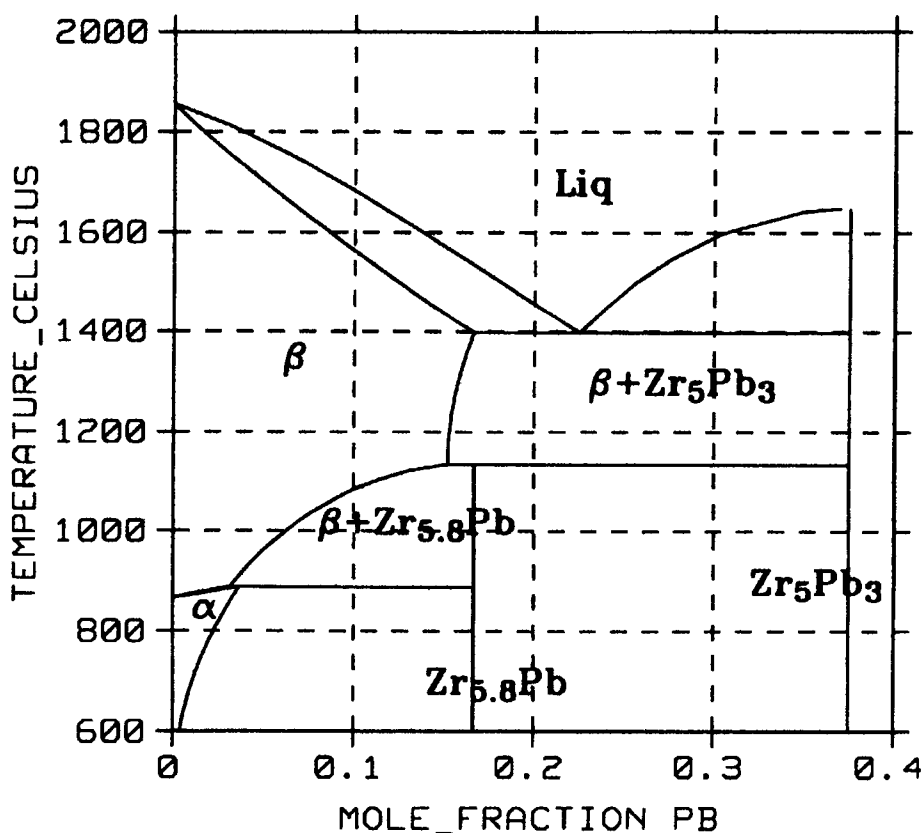


Figura 2 - Diagrama calculado

Conclusiones

- La revisión actualizada de lo publicado con relación a los equilibrios de fases del sistema Zr-Pb en el intervalo de concentraciones desde 0 hasta 40 % de Pb permite proponer el diagrama de fases de la Figura 1. En este diagrama se extienden los dominios de existencia de cada fase en concentraciones y en temperaturas y se dibujan sus límites.

- Los equilibrios que no están plenamente avalados por resultados experimentales fueron justificados haciendo uso de la modelización termodinámica de la energía libre de cada fase. A partir de la modelización se puede construir el diagrama de la Figura 2.

Referencias

- 1- Kubaschewski-von Goldbeck, O., Special Issue N 6, Atomic Energy Review, International Energy Agency, Viena (1976).
- 2- Kneip, G.D. and J.O. Betterton, USAEC Rep. ORNL-1727 (1954).
- 3- Badaeva, T.A. and L.I. Rybakova, USAEC Rep. AEC-tr-6367 (1964).
- 4- Scarbrough, J.O. and J.O. Betterton, USAEC Rep. ORNL-3470 (1963).
- 5- Nowotny, H.M. and H. Schachner, Monatsh. Chem., 84 (1953).
- 6- Dalle Donne, M., S. Dorner and D.F. Lupton, J. of Nuclear Materials, 141-143 (1986).
- 7- Kwong, Y-U. and J.D. Corbett, J. of Alloys and Compounds, 190 (1993).
- 8- Kneip, G.D., J.O. Scarbrough and J.O. Betterton, USAEC Rep. ORNL-3313 (1962).
- 9- Sundman, B., B. Jansson and J.O. Andersson, Calphad 9 (1985).
- 10- Dinsdale, A.T., Calphad 15 (1991).
- 11- De Boer, F.R., R. Boom R., W.C.M. Mattens, A.R. Miedema and A.K. Niessen in "Cohesion in metals - Transition metal alloys", North-Holland (1988) Amsterdam.