

DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DEL Zr-N CALCULADO USANDO EL MODELO DE VACANCIAS DE WAGNER SCHOTTKY PARA EL COMPUESTO INTERMEDIO Zr-N

L. Gribaudo,

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), Universidad Nacional del Litoral y CONICET, Güemes 3450 (C.C. N° 91), 3000 Santa Fe.

D. Arias,

Departamento de Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica, Libertador 8250, 1429 Buenos Aires.

J. Abriata,

Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, C.C. 439, 8400 San Carlos de Bariloche.

El diagrama de fases del sistema Zr-N más aceptado es el que se constuye en base al trabajo de R.Domagala y col.^[1]; sin embargo se han publicado resultados de experiencias que muestran discrepancias en varias zonas: en la frontera de solubilidad del N en la fase β , en la curva "liquidus" y en el dominio de estabilidad del compuesto intermedio ZrN.

Con el objetivo de realizar una evaluación crítica de los datos se utiliza la modelización termodinámica de las fases como herramienta de análisis.

El presente trabajo muestra los resultados obtenidos al calcular el diagrama de equilibrio utilizando modelos de soluciones sólidas intersticiales para las fases α y β y de vacancias para el compuesto intermedio.

INTRODUCCION

El diagrama de equilibrio de fases del sistema Zr-N presentado en la recopilación de M. Hansen y K. Anderko² está basado en resultados de R. Domagala y col.¹ en donde se establecieron los dominios de fases por metalografía y por experiencias de fusión incipiente. Los autores mencionan además algunas diferencias con otros trabajos y consideran 3260 K la temperatura de fusión del compuesto Zr-N. El rango de homogeneidad del compuesto intermedio es máximo a 2262 K y se extiende desde $x_N = 0.46$ a $x_N = 0.5$ en fracción atómica de N.

En los sucesivos suplementos debidos a R. Elliot³ y F. Shunk⁴ de la mencionada recopilación se presentan nuevas experiencias que, en general, no ofrecen grandes discrepancias. Caben mencionar, sin embargo, las citas 4 y 5 de Elliot y las números 3,4 y 5 de Shunk que cuestionan (aumentando el rango de homogeneidad del ZrN hasta valores tan bajos en nitrógeno como $x_N = 0.35$) el trabajo original de Domagala. En el informe de E.Storms⁵ del año 1964 se toma $x_N = 0.31$ como el valor mínimo de la concentración en nitrógeno del nitruro a 2262 K. Citando a D. Carroll⁶, Shunk menciona que el ZrN se volatiliza a 3240 K bajo presión de 1 atmósfera de nitrógeno.

Es en el trabajo de T. Saito y col.⁷ donde se

dibuja una frontera "liquidus" muy diferente a la del Domagala; para temperaturas crecientes y a partir del líquido en equilibrio con la fase α , los resultados presentan una curva corrida hacia el eje de concentración correspondiente al Zr puro y muy poco inclinada. La temperatura de fusión del ZrN puro no está considerada, ni siquiera en forma hipotética.

El diagrama dibujado por C. Alcock y col.⁵ también presenta discrepancias con relación al de Domagala, aquí no sólo la curva "liquidus" es diferente sino que la "solidus" del ZrN y la que marca el equilibrio entre el nitruro y la base bifásica α /ZrN están corridas hacia concentraciones menores de N. Establecen la misma temperatura que Domagala para la fusión congruente hipotética del nitruro.

DATOS SELECCIONADOS

En el presente trabajo se utilizan los datos de Domagala correspondientes a los equilibrios entre las fases α/β , líq/ α y líq/ β conjuntamente con los de máxima solubilidad de N en la fase β del trabajo de A. Vol (cita 1 de Elliot) a pesar de que estos resultados son levemente más altos en concentración que los de Domagala a igual temperatura.

centración que los de Domagala a igual temperatura.

Debido a que las experiencias de Saito fueron realizadas a presiones muy por debajo de la atmosférica (presión de interés en esta modelación) se descartan sus resultados para la frontera "liquidus".

Para la reacción peritética que se establece a menor temperatura se toman las condiciones de equilibrio de Domagala.

El equilibrio peritético de mayor temperatura establecido por Domagala se modifica en cuanto a la concentración correspondiente al ZrN ($x_N = 0.40$), de esta manera se acepta el valor dado por G.Samsonov y col⁸, adoptado por Alcock.

Se considera 3350 K la temperatura de fusión congruente del ZrN. Esta hipótesis está avalada a partir de la comparación de los puntos de fusión mejor establecidos para los nitruros de los metales de la serie homóloga del Zr (Titanio y Hafnio) y de los correspondientes boruros, carburos y óxidos. Esta temperatura de fusión sería la que corresponde a presiones por arriba de la atmosférica.

Por lo dicho, se establecen nuevas curvas hipotéticas "liquidus" y "solidus" para el ZrN que, en el tramo correspondiente a temperaturas entre 2262 K y 2778 K, prácticamente coinciden con las presentadas por Alcock y que compatibiliza además el dato de Samsonov.

Para la frontera α +ZrN/ZrN se adopta lo sugerido en la figura presentada por Alcock junto al dato de Kibler y col (cita 4 de Shunk) y lo presentado en el trabajo de Storms para el límite máximo de solubilidad del N en la fase α .

Las entalpías de formación del ZrN_x en varias concentraciones de nitrógeno publicados por E.S-mafina y col⁹ y por E. Gal'braikh y col¹⁰ fueron también utilizadas, junto a los de Mah y col., Neuman y col. y Kibler y col. citados por Storms.

Para todos los datos experimentales publicados con anterioridad a 1968 se efectuó la corrección de la temperatura.

MODELOS Y OPTIMIZACION DE PARAMETROS

Para la descripción de las energías libres de cada fase de los componentes puros se utilizaron polinomios en la variable temperatura. Para las fases mezclas α y β se usaron modelos de soluciones sólidas intersticiales, para el líquido una serie

polinomial en concentraciones de N del tipo de Redlich-Kister y el compuesto ZrN se representó en base al modelo de defectos de Wagner-Shottky considerando vacancias en las subredes de cada uno de los elementos que configuran el cristal del tipo NaCl de estructura cúbica centrada en las caras.

Para la optimización de los parámetros de los modelos se utilizó un programa elaborado por Lukas y col¹¹.

RESULTADOS, DISCUSION Y CONCLUSIONES.

En la figura 1 se presentan los resultados del diagrama calculado en base al conjunto de parámetros optimizados de los modelos mencionados. Pueden verse también los datos experimentales tenidos en cuenta relacionados con los equilibrios de fases.

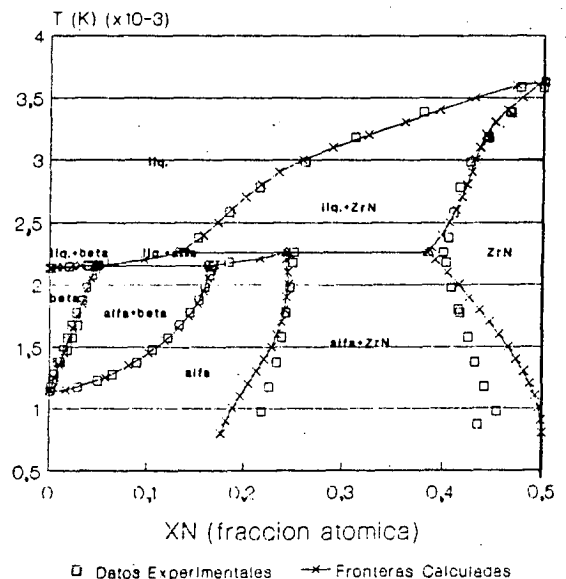


Figura 1: Diagrama Zr-N Experimental y calculado

Como se aprecia existe un ajuste aceptable para las fronteras de fases liq/β , liq/α , liq/ZrN , $\beta/\beta+liq$, $\alpha/\alpha+\beta$, $liq+\beta/\beta$ y $liq+\alpha/\alpha$. Un tanto menos precisa resultan las fronteras $\alpha/\alpha+ZrN$ y $liq+ZrN/ZrN$. En cuanto al borde $\alpha+ZrN/ZrN$, los resultados no parecen suficientemente satisfactorios.

La explicación de las diferencias del ajuste mencionadas se atribuyen fundamentalmente a las limitaciones de la aplicabilidad del modelo de defectos del tipo Wagner-Shottky cuando existen pronunciadas desviaciones de la condición de idealidad de la celda de referencia: en este caso, el

demasiado ancho rango en concentración de la región de homogeneidad del nitruro.

Por lo dicho, se concluye que el modelo de mezcla basado en los defectos del tipo Wagner-Shottky de sitios de red no ocupados (vacancias) aplicado al ZrN, no representa de una manera totalmente satisfactoria los equilibrios de fases en el sistema Zr-N. Esto es un inconveniente para la utilización del modelado termodinámico de las fases como herramienta de análisis para la determinación de la validez de los resultados publicados con diferencias no atribuibles a los errores experimentales sistemáticos.

REFERENCIAS

1. R. Domagala, D. McPherson, M. Hansen. *Trans. AIME*, 206, 98-105 (1956).
2. M. Hansen y K. Anderko. *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York (1958).
3. R. Elliot. *Constitution of Binary Alloys*, First Supplement, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York (1965).
4. F. Shunk. *Constitution of Binary Alloys*, Second Supplement, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York (1969).
5. E. Storms. LA-2942, UC-25, Contrato W-7405-ENG con la U.S. Atomic Energy Commission, Los Alamos, New Mexico (1964).
6. D. Carroll, U.S. At. Energy Comm., ANL-6856, 30-33 (1964).
7. T. Saito, T. Yasuhide, M. Kiyoshi, Tohoku Daigaku Senko Seiren Kenyusho Iho, 29, 1-11 (1973).
8. G. Samsonov, T. Verjogliadova. *Depovodo Akad. Nauk. UKR. RSR.*, 1, 48-50 (1962).
9. E. Smagina, V. Kutsev, B. Ormont. *Problemy fizihekskoy khimii*, 2, Moscú (1959). Traducción inglesa del National Technical Information Service para el U.S. Dept. Com. JPRS-10232 (1961).
10. E. Gal'braikh, O. Kulik, A. Kuznetsov, M. Lyutaya, M. Morozova. *Porshkovaya Metallurgiya*, 93, 62-66 (1970). Traducción inglesa en el *Soviet Powder Met. & Metal Ceramics*.
11. H. Lukas, J. Weiss, U. Kattner, E. Henig. *Manual of the computer programs BINGSS, TERGSS, QUAGSS, BINFKT, TERFKT, QUAFKT and PMLFKT*, Max Planck Institute, Stuttgart (1985).