

CNEA-NT 32/87

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO  
GERENCIA DESARROLLO  
DEPARTAMENTO MATERIALES  
CENTRO ATOMICO BARILOCHE

ESTADO DE EQUILIBRIO ESTABLE Y METAESTABLE DE EL  
SISTEMA ZIRCONIO-OXIGENO

R.A. Versaci, J.P. Abriata y J. Garces

BUENOS AIRES

1987

## ESTADO DE EQUILIBRIO ESTABLE Y METAESTABLE DE EL SISTEMA ZIRCONIO-OXIGENO

R.A. VERSACI\*, J.P. ABRIATA+ y J. GARCES+

### RESUMEN

El conocimiento preciso del diagrama de fases es de fundamental importancia para el desarrollo de nuevas aleaciones así como para el mejoramiento y conservación de los materiales desarrollados.

El diagrama de fases es una herramienta de gran importancia para la mejor comprensión de procesos, como por ejemplo, la soldadura y los tratamientos térmicos.

El diagrama Zr-O ha sido ampliamente estudiado, principalmente en la zona correspondiente al  $ZrO_2$  debido a la amplia utilización de esta aleación en la industria.

En este trabajo se realiza un análisis crítico de la información existente sobre este diagrama. Además se ha reunido una amplia información sobre las fases de equilibrio, las fases metaestables, la estructura cristalina, termodinámica y un posible diagrama a presiones mayores de una atmósfera.

\*CNEA-DEPTO. MATERIALES

+CNEA-CENTRO ATOMICO BARILOCHE

## EQUILIBRIO SOLIDO-LIQUIDO

El equilibrio líquido-sólido fue estudiado por diversos autor [54 Dom], [61 Geb] y [77 Ack], existiendo muy buena coincidencia entre los mismos.

El diagrama de la Fig. 1 está basado en el trabajo de Ackerman y colaboradores.

El equilibrio líquido-sólido fue estudiado por [77 Ack] en el rango de composiciones de 0 a 66.6% atómico de oxígeno.

Estos resultados han sido obtenidos a temperatura, o sea, no presentan el problema de evaluar las fases presentes en muestras templadas. Ellos coinciden moderadamente para composiciones hasta el 20% atómico de oxígeno con los resultados obtenidos por [54 Dom] y [61 Geb].

En composiciones mayores del 20% atómico de oxígeno, las temperaturas obtenidas por [77 Ack] son 170°C mayores que las obtenidas por [54 Dom] y [61 Geb], ver Fig. 2.

Es de notar que el Zr utilizado por [77Ack] fue significativamente más puro que los utilizados por [54Dom] y [61 Geb], respectivamente.

Los valores característicos dados por [77Ack] para la reacción peritética  $L + (\alpha\text{Zr}) \rightleftharpoons (\beta\text{Zr})$  y para el punto de fusión congruente de las fases  $(\alpha\text{Zr})$  y  $\text{ZrO}_{2-x}$  (cúbica) están dados en la Tabla 1.

El punto de fusión del circonio fue tomado a 1855°C (81 Bap).

La fase sólida  $\text{ZrO}_{2-x}$  (cúbica) exhibe solubilidad retrógrada con un mínimo de oxígeno en 61.0% atómico para aproximadamente 2300°C [77 Ack].

La reacción eutéctica  $L \rightleftharpoons (\alpha Zr) + ZrO_{2-x}$  (cúbica) fue particularmente estudiada en detalle por [77 Ack] quien estableció que la temperatura de esta reacción es  $(2065 \pm 5)^\circ C$  y las composiciones de cada fase son  $(35 \pm 1) \%$  atómico para  $(\alpha Zr)$ ,  $(40.2) \%$  atómico para el L y  $(62 \pm 1) \%$  atómico de oxígeno para  $ZrO_{2-x}$  (cúbica).

### CAMPO DE DOS FASES $(\alpha Zr) + (\beta Zr)$

El campo de dos fases  $(\alpha Zr) + (\beta Zr)$  fue estudiado por [54 Dom] y [61 Geb]. La forma del campo determinado en el trabajo de [54 Dom] fue confirmado por [61 Geb], pero los bordes  $\alpha/(\alpha + \beta)$  dados por [61 Geb] están ubicados en composiciones diferentes a las dadas por [54 Dom]; ver Fig. 2.

El campo  $(\alpha Zr) + (\beta Zr)$  dado en la Fig. 1 es un compromiso entre los valores aceptados para la reacción peritética  $L + (\alpha Zr) \rightleftharpoons (\beta Zr)$ , el valor de  $863^\circ C$  para el equilibrio  $\alpha/\beta$  en el circonio puro [71 Alc] y los bordes establecidos por [54 Dom] y [61 Geb].

El borde  $\beta/(\alpha + \beta)$  en la Fig. 1 puede ser presentado por la expresión:

$$\text{at\%} = 9.59 \times 10^{-3} (T-1136) + 4.72 \times 10^{-6} (T-1136)^2 - 4.35 \times 10^{-9} (T-1136)^3 \pm 0.1$$

$$(1136 < T < 2243, T \text{ en } ^\circ K)$$

De la misma forma al borde  $\alpha/(\alpha + \beta)$  le corresponde la expresión:

$$\text{at\% O} = 45.86 \times 10^{-3} (T-1136) - 44.77 \times 10^{-6} (T-1136)^2 + 17.40 \times 10^{-9} (T-1136)^3 \pm 0.1$$

$$(1136 < T < 2243, T \text{ en } ^\circ K)$$

Estas expresiones numéricas fueron halladas usando la ecuación de Vant'Hoff suponiendo que el oxígeno disuelve, a dilución infinita, en forma monoatómica en circonio sólido [62 Kom]

El valor del calor de transformación  $\alpha \rightarrow \beta$  en circonio puro fue tomado igual a 3891 J/mol [76 Alc].

### FASE ( $\alpha$ Zr)

Hemos evaluado el solidus y el borde ( $\alpha$ Zr) / ( $\alpha$ Zr)+( $\beta$ Zr) de la fase ( $\alpha$ Zr).

La máxima solubilidad de oxígeno en ( $\alpha$ Zr) fue estudiada a alta temperatura ( $1200^\circ\text{C} < T < 2065^\circ\text{C}$ ) por [54Dom], [61 Holl] y [71 Dub].

Debajo de  $500^\circ\text{C}$ , el oxígeno disuelto en ( $\alpha$ Zr) muestra un complejo diagrama de orden-desorden [76 Ara]. Debido a los largos tiempos necesarios para obtener el equilibrio estable, los resultados obtenidos en este rango de temperaturas deben ser considerados con precaución.

### BORDE ( $\alpha$ Zr) / ( $\alpha$ Zr + $\text{ZrO}_{2-x}$ (cúbico))

El borde que se observa en la Fig. 1 fue trazado directamente utilizando los datos dados por [61 Geb] y [77 Ack].

Los valores experimentales dados en esas dos referencias están en muy buen acuerdo, ver Fig. 2.

El borde dado en la Fig. 1 puede ser representado por la ecuación:

$$\text{at\% O} = 28.6 + \exp(-7.042 T^{-1} + 8.404 - 3.521 \times 10^{-3} T + 0.851 \times 10^{-6} T^2)$$

$$(1798 < T < 2338, T \text{ en } ^\circ\text{K})$$

La solubilidad máxima de oxígeno en ( $\alpha$ Zr) en la reacción eutéctica  $L \rightleftharpoons (\alpha\text{Zr}) + \text{ZrO}_{2-x}$  (cúbico) a 2065 °C fue evaluada en 35% atómico.

El borde propuesto por [54 Dom] se considera muy desplazado para bajos contenidos de oxígeno (ver Fig.2). Este desplazamiento puede ser justificado por el hecho de que [54 Dom] se basó en estudios metalográficos de muestras tratadas térmicamente y templadas, por lo tanto el equilibrio puede haberse alterado después del temple debido a la precipitación de  $\text{ZrO}_{2-x}$ . Esto fue mencionado por [61 Geb] quien estudió el borde ( $\alpha\text{Zr}$ )/( $\alpha\text{Zr}$ ) +  $\text{ZrO}_{2-x}$  (cúbico) a la temperatura de equilibrio. Por lo tanto, los datos de [54 Dom] no son tomados en cuenta aquí. Lo mismo puede ser aplicado para el borde ( $\alpha\text{Zr}$ )/( $\alpha\text{Zr}$  +  $\text{ZrO}_{2-x}$  (tetragonal)) que se describe a continuación.

BORDE ( $\alpha\text{Zr}$ )/(( $\alpha\text{Zr}$ ) +  $\text{ZrO}_{2-x}$  (tetragonal))

Los datos obtenidos por [61 Geb] y [77 Ack] para estos bordes están en muy buena coincidencia.

La curva de la Fig. 1 fue trazada sobre los puntos experimentales y puede ser representado por la ecuación:

$$\text{at\% O} = 28.6 + \exp \{-6301 T^{-1} + 4.460\}$$

$$(1478 \leq T \leq 1798, T \text{ en } ^\circ\text{K})$$

BORDE ( $\alpha\text{Zr}$ )/(( $\alpha\text{Zr}$ ) +  $\text{ZrO}_{2-x}$  (monoclínico))

Hay acuerdo entre los datos obtenidos por [54 Dom], [61 Hol] y [71 Dub] en que el límite de solubilidad del oxígeno en ( $\alpha\text{Zr}$ ) es prácticamente independiente de la temperatura (ver Fig.3).

El valor de máxima solubilidad del oxígeno en ( $\alpha$ Zr) a 400°C de 28.6% atómico dado por [61 Hol] es compatible con las observaciones experimentales de [54 Dom] y [71 Dub] las cuales indican que el límite de solubilidad del oxígeno debe ser ubicado entre 28.4 y 30.0% atómico de oxígeno.

El borde ( $\alpha$ Zr)/( $\alpha$ Zr) + ZrO<sub>2-x</sub> (monoclínico) puede ser representado por la ecuación:

$$\text{at\%O} = 28.6 + \exp. \{6748 T^{-1} - 4.748\}$$

$$T < 1478, T \text{ en } ^\circ\text{K}$$

Esta expresión ajusta los datos de [61 Hol] y se une a 1205°C con los bordes ya aceptados de ( $\alpha$ Zr) / (( $\alpha$ Zr) + ZrO<sub>2-x</sub> (tetragonal)), ver Figs. 2 y 3.

### ORDENAMIENTO DEL OXIGENO EN ( $\alpha$ Zr)

El oxígeno se ubica en los intersticios octaedrales, que son los de mayor tamaño de la estructura cristalina hcp del ( $\alpha$ Zr).

Para bajos contenidos de oxígeno y/o altas temperaturas los átomos de oxígeno están distribuidos al azar. Fuera de estas condiciones, la estructura puede ser parcial o totalmente ordenada del |74 Hir|. La estructura ordenada del oxígeno en ( $\alpha$ Zr) es muy compleja y se ha estudiado sólo parcialmente, faltando más trabajo experimental para establecer como es realmente esta parte del diagrama Zr-O.

La distribución de oxígeno en la subred de intersticios octaedrales puede ser:

- a) Desordenada, en el caso de alta temperatura y/o bajo contenido de oxígeno, quedando para esta configuración la designación ( $\alpha$ Zr).
- b) Parcialmente ordenada, que es el caso de temperaturas intermedias y altos contenidos de oxígeno, que denotamos como ( $\alpha'$ Zr) de acuerdo con |71 Hir1|.
- c) Altamente ordenada, donde hay una serie de variantes de apilamiento de planos de oxígeno normales al eje c de la estructura hcp, notados generalmente como ( $\alpha''$ Zr) |74 Hir1|, que dependen de la composición. Estas variantes ocurren por debajo de 500°C.

Para más detalles cristalográficos ver Tabla 3.

Cuando el contenido de oxígeno aumenta, no es claro si los cambios entre las distintas variantes de ( $\alpha$ Zr) ocurren en forma continua o discontinua |76 Ara|.



Parece razonable pensar que el arreglo de oxígeno a temperaturas suficientemente bajas es una serie de compuestos completamente ordenados. Para temperaturas suficientemente elevadas estos compuestos transforman en la región continua, desordenada, de altas temperaturas, ( $\alpha$ Zr).

Nosotros pensamos que un recocido lo suficientemente prolongado como para permitir el proceso de crecimiento, permitiría que la región ( $\alpha''$ Zr) se muestre como una serie de fases intermedias  $\alpha''_i$  (notación según [76 Ara]), separada por regiones de dos fases.

En la presente evaluación nosotros aceptamos la alternativa discontinua para ( $\alpha''$ Zr). Sin embargo queremos mencionar que esta parte del diagrama Zr-O de la Fig. 1 no es sólo provisional sino también altamente especulativa.

Un diagrama de transformación para  $\alpha$ ,  $\alpha'$  y  $\alpha''$  Zr fue determinado por [74 Hir] y [76 Ara] trabajando a tres composiciones.

Los principales resultados obtenidos fueron:

- En 23.1% atómico (O/Zr = 0.30), el Zr-O tiene un proceso de desorden de  $\alpha''$  a ( $\alpha$ Zr) a 450°C.
- Para el 25% atómico (O/Zr = 0.33) y 29.1% atómico (O/Zr = 0.41) la aleación pasa a ser desordenada en dos etapas, cambiando primero de  $\alpha''$  a  $\alpha'$  a  $T_1$  luego de  $\alpha'$  a ( $\alpha$ Zr) a  $T_2 > T_1$  y  $T_2$  son aproximadamente  $\sim 450^\circ\text{C}$  y  $\sim 30^\circ\text{C}$  para el 25% atómico. Para el 29.1% atómico estas temperaturas son  $\sim 500^\circ\text{C}$  y  $\sim 1050^\circ\text{C}$ .

[74 Hir2] enfatizó que el desorden de  $\alpha'$ Zr genera probablemente a través de una transición de segundo orden. [76 Ara] trabajó en el rango de 13.8 (O/Zr = 0.16) al 28.6% atómico (O/Zr=0.40) confirmando los resultados de [74Hir 2]. Los resultados experimentales de [74 Hir 2] y [76 Ara] se muestran en la Fig.3, sobreimpuestos al diagrama dado en la Fig. 1.

## EL COMPUESTO $ZrO_{2-x}$

Este compuesto es deficiente en oxígeno ( $0 < x < 0.44$ ) y a la presión de una atmósfera puede existir en tres modificaciones estructurales: cúbico, tetragonal y monoclinico. |62 Smi|; |63 Wol|; |72 Kof|.

El rango de estabilidad de estas modificaciones fue estudiado y discutido por Ackerman y col. |75 Ack|, |77 Ack|, |78 Ack| y por |80 Rau| y |83 Gar|.

El diagrama de la Fig.1 se basa inicialmente en estas referencias. Muchos trabajos previos al de Ackerman sobre  $ZrO_{2-x}$  fueron recopilados por |Hansen|, |Elliot|, |Shunt|, |72 Kof|, |74 Sub|, |75 Lev| y |76 Kub|.

No se tiene conocimiento de una oxidación superior a  $ZrO_2$ , a una atmósfera de presión. Esto se debe a que cuando la composición de  $O_2$  es muy próxima a la estequiométrica la presión de Oxígeno del  $ZrO_{2-x}$  crece rápidamente por encima de una atmósfera |72Kof|. Luego debe necesariamente existir un campo de dos fases ( $ZrO_2 + \text{gas}$ ) para contenidos de oxígeno inmediatamente superiores a 66.6% atómico.

De acuerdo con la Fig. 1 el borde de  $ZrO_{2-x}$  saturado por gas a 1 atm fue provisionalmente ubicado en  $x=0$  para todas las temperaturas.

## $ZrO_2$

Las transformaciones cúbica  $\leftrightarrow$  tetragonal y tetragonal  $\leftrightarrow$  monoclinica a composiciones estequiométricas usualmente se consideran congruentes |75 Lev|.

La temperatura del equilibrio cúbico/tetragonal la hemos

tomado en  $\sim 2377^\circ\text{C}$ , el cual es un valor provisional aceptado por |75 Ack|.

La fase cúbica se la considera estable por encima de este punto congruente y hasta el punto de fusión, |75 Lev|, |76 Kub|, |77 Ack|, |83 Gar| ver Fig. 1.

|69 Nog| indica la presencia de una estructura adicional del  $\text{ZrO}$  entre aproximadamente los  $\sim 2500^\circ\text{C}$  y el punto de fusión. Esto aún requiere ser verificado |75 Lev|.

Para el equilibrio tetragonal/monoclínico hemos adoptado el valor de  $\sim 1205^\circ\text{C}$ . Un ancho lazo de histéresis ( $100 - 300^\circ\text{C}$ ) en la transformación tetragonal  $\rightleftharpoons$  monoclínica es a menudo indicado |Shunk|, |74 Sub| y |75 Ack|.

### $\text{ZrO}_{2-x}$ (cúbico)

Esta fase es una extensión no estequiométrica de la fase cúbica  $\text{ZrO}_2$ , y está significativamente corrida del valor estequiométrico ideal ( $0 < x < 0.44$ ).

El borde inferior de esta fase fue determinado a alta temperatura por |77 Ack| y |78 Ack| cubriendo el rango de temperaturas entre  $1815$  a  $2404^\circ\text{C}$ .

Estos resultados se unen suave y consistentemente con los de |61 Geb| obtenidos a bajas temperaturas. La Fig. 2 muestra el borde de la fase  $\text{ZrO}_{2-x}$  (cúbica) a bajas temperaturas adoptado en la Fig. 1 superpuesto con los datos experimentales de estos autores.

La existencia de una coincidencia cualitativa entre las observaciones de |54 Dom| y |67 Ruh| se muestra en la Fig. 2

|77 Ack| observó que la fase  $\text{ZrO}_{2-x}$  (cúbica) a  $2320^\circ\text{C}$  y

$x = 0.114$  no puede ser retenida después de templada a temperatura ambiente y se transforma en una mezcla de fases ( $\alpha\text{Zr}$ ) +  $\text{ZrO}_{2-x}$  (monoclinico). Esto es consistente con los resultados de |61 Geb| y |67 Ruh| quienes mostraron evidencias de que la transformación  $\text{ZrO}_{2-x}$  (cúbica) -  $\text{ZrO}_{2-x}$  (tetragonal) no es templable a  $\sim 1525^\circ\text{C}$  y con la observación de |63 Wol| de que la fase tetragonal no se puede templar a temperatura ambiente, pues se convierte en monoclinico.

La extrapolación del borde inferior de la fase  $\text{ZrO}_{2-x}$  (cúbico) propuesto por |61 Geb|, |78 Ack| sugiere la existencia a baja temperatura de una reacción autéctica  $\text{ZrO}_{2-x}$  (cúbica)  $\rightleftharpoons$  ( $\alpha\text{Zr}$ ) +  $\text{ZrO}_{2-x}$  (tetragonal) con una composición de 63.3 ( $\pm 0.4$ ) % atómico de oxígeno.

Debe agregarse a este valor los dos adoptados para la reacción autéctica de ( $\alpha\text{Zr}$ ) a 31.2 ( $\pm 0.5$ ) % atómico |61 Geb|, |77 Ack| y 66.5 ( $\pm 0.1$ ) % atómico para el  $\text{ZrO}_{2-x}$  (tetragonal) |61 Geb|, |80 Rau|, |83 Gar| ver Fig. 2.

|80 Rau| determinó dos puntos en el borde  $\text{ZrO}_{2-x}$  (cúbico) /  $\text{ZrO}_{2-x}$  (cúbico + tetragonal) a  $x=0.02$ ,  $2025^\circ\text{C}$  y  $x=0.04$ ,  $1897^\circ\text{C}$ , encontrando que sus datos son consistentes con la temperatura  $\sim 2377^\circ\text{C}$  de la transición congruente cúbica  $\rightleftharpoons$  tetragonal a  $x=0$ . El borde correspondiente en la Fig. 1 ajusta a estos datos y, como en |80 Rau| y |83 Gar|, extrapolando a bajas temperaturas ajusta los valores de composición a baja temperatura de la transformación eutéctica  $\text{ZrO}_{2-x}$  (cúbico)  $\rightleftharpoons$  ( $\alpha\text{Zr}$  +  $\text{ZrO}_{2-x}$  (tetragonal)). Claramente, la transformación cúbica tetragonal es afectada muy fuertemente por la relación oxígeno/circonio.

#### $\text{ZrO}_{2-x}$ (TETRAGONAL)

Esta fase es una extensión no estequiométrica de la modificación tetragonal del  $\text{ZrO}_2$ . De acuerdo con |80 Rau| el borde

$ZrO_{2-x}$  (tetragonal) /  $ZrO_{2-x}$  (cúbico+tetragonal) debe estar en  $x < 0.02$ . Esto coincide muy bien [80 Rau], [83 Gar] con la composición 66.5% atómico hallado por [61 Geb] para el borde  $ZrO_{2-x}$  (tetragonal) /  $(\alpha Zr) + ZrO_{2-x}$  (tetragonal). Consecuentemente el borde inferior de la fase  $ZrO_{2-x}$  (tetragonal) en la Fig. 1, fue ubicado siguiendo los resultados de estos autores (ver Fig. 2).

Es de notar que [67 Rub] y [70 Bou] observaron un amplio rango de no estequiometría para la fase  $ZrO_{2-x}$  (tetragonal) (ver Fig. 2); la razón de ello no es clara para los presentes autores.

### $ZrO_{2-x}$ (MONOCLINICO)

Al presente no hay información disponible y por lo tanto aceptamos tentativamente el diagrama de la Fig. 1, que muestra un rango de no-estequiometría despreciable.

### LA FASE GASEOSA

El borde del compuesto  $ZrO_{2-x}$  saturado por 1 atmósfera de gas ha sido ubicado en  $x=0$ , Fig.1. Como fue explicado, esto debe ser relacionado con el muy rápido aumento por encima de 1 atmósfera de la presión parcial de oxígeno del  $ZrO_{2-x}$ , cuando  $x$  se aproxima a cero.

El gas saturado debe ser consistente con esta observación y nosotros examinamos su composición suponiendo que la fase gaseosa es una mezcla de  $Zr(g)$ ,  $ZrO(g)$ ,  $ZrO_2(g)$ ,  $O_2(g)$  y  $O(g)$  en equilibrio con la fase sólida  $ZrO_2$ .

Utilizando las energías libres de formación de estas substancias, dadas en [71 Stu], hemos calculado que el gas satura\_

do a 1 atmósfera y a la temperatura de fusión del  $ZrO_2$  ( $2710^\circ C$ ) es en efecto oxígeno puro, con fracciones molares de 0.899 para  $O_2(g)$  y 0.101 de  $O(g)$ .

### FASES METAESTABLES

En la práctica, la transformación congruente tetragonal - monoclínica no ocurre a una temperatura fija ( $\sim 1205^\circ C$ , ver Tabla 1) sino sobre un rango de temperaturas [74Sub].

Durante la transformación  $ZrO_2$  (monoclínico) coexistente en equilibrio metaestable con el  $ZrO_2$  (tetragonal) la proporción de cada fase, no cambia con el tiempo mientras la temperatura se mantenga constante (transformación atérmica) [63 Wol|74 Sub].

Otras características de esta transformación son un amplio lazo de histéresis de  $100$  a  $300^\circ C$  de ancho. [63 Wol|, |Shunk |, |74 Sub|, |75 Ack|, |74 Sub|, |75 Ack|, debido a que la estructura tetragonal de alta temperatura no puede ser templada a temperatura ambiente [63 Wol|, |74 Sub|. No es necesaria la difusión para el cambio de estructura [63 Wol| ya que la misma ocurre por cizallamiento. Estas características de la transformación tetragonal-monoclínica en  $ZrO_2$  son típicas de una transformación martensítica.

[63 Wol| sugirió que esta transformación de  $ZrO_2$  es martensítica, punto de vista que es aceptado generalmente [74 Ban|, |74 Sub|, |82 Hen|, |82 Kri|. Esta transformación martensítica tetragonal- monoclínica fue extensamente discutida por Subbarao y col. [74 Sub].

En ciertas condiciones específicas la estructura tetragonal y cúbica de  $ZrO_2$  fueron halladas en estado metaestable a temperatura ambiente [74 Sub]. Esta metaestabilidad fue observada en partículas submicroscópicas de  $ZrO_2$ , donde la transformación de equilibrio es suprimida por efecto de superficie [78 Gar].

Estas pequeñas partículas pueden producirse por técnicas especiales, como ser precipitación y descomposición térmica [74 Sub].

ZrO<sub>2</sub> casi amorfo puede ser obtenido por técnicas de precipitación [74 Sub]. Calentando a temperaturas por debajo de 1200°C se produce un gradual aumento del tamaño de los cristales transformando en la fase estable monoclinica [74 Sub]. La relación de metaestabilidad de partículas fue discutida por [65 Gar] y [78 Gar] quienes sugieren que debe haber una importante contribución de la diferencia de energía libre superficial en la variación de energía libre total entre el estado monoclinico y el estado tetragonal de las partículas de ZrO<sub>2</sub>.

La metaestabilidad de partículas de ZrO<sub>2</sub> confinadas en materiales cerámicos rígidos fue discutida por [82 Kri], [82 Ruh 1] y [82 Ruh 2].

El bombardeo con neutrones rápidos de ZrO<sub>2</sub> monoclinico no produce estados metaestables [74 Sub].

En muestras delgadas de ZrO<sub>2</sub> [69 Ste] a 400°C se determinó la presencia de una fase hexagonal de ZrO<sub>2</sub>. El ZrO<sub>2</sub> hexagonal no ha sido observado en forma concluyente en volumen; provisionalmente, nosotros preferimos tomarlo como una extensión metaestable de la estructura ordenada ( $\alpha$ Zr).

Una fase metaestable de composición ZrO y de estructura cúbica fue informada por [Pearson], [Elliot], [76 Kub]. Esta fase cúbica no aparece en el diagrama de equilibrio Zr-O a 1 atmósfera [54 Dom] y se considera que es relativamente fácil estabilizarla por impurezas o efectos superficiales.

## ESTRUCTURA CRISTALINA

La estructura cristalina y los parámetros de red para las fases existentes por arriba de los 850°C se muestran en la Fig. 1

y en la Tabla 2.

El ordenamiento del oxígeno en ( $\alpha$ Zr) se describe en la Tabla 3.

Los átomos de oxígeno se ubican en los intersticios octaédricos del ( $\alpha$ Zr) hcp, que son los de mayor tamaño.

Estos intersticios forman una estructura hexagonal simple de parámetros  $a=a$ . y  $c = c./2$  donde  $a$ . y  $c$ . son los parámetros de red de la celda del metal.

Los cambios en la subred de oxígeno con la composición y la temperatura se realizan manteniendo el marco hcp de los átomos de circonio prácticamente invariable [71 Dub 2], [74 Hir1].

En forma similar al caso de Ti-O [71 Dub 2], el arreglo de oxígeno en la estructura hcp del circonio puede ser descrito para todas las composiciones en términos de una estructura básica  $Zr_6O$ , cuya celda está constituida por átomos de oxígeno ubicados en los intersticios octaédricos rodeado de vecinos de circonio.

Esta distribución puede ser desordenada ( $\alpha$ Zr), parcialmente ordenada ( $\alpha'$ Zr) y altamente ordenada (las variantes  $\alpha''$ Zr, ver Fig. 3).

[71 Dub4], [71 Dub 2] indican que la distribución espacial de las unidades  $Zr_6O$  es de tal forma que evita ocupar sitios octaédricos que tengan caras en común, es decir, los átomos de oxígeno se ubican lo más lejos posible uno de otro [74 Hir1]

El arreglo de átomos de oxígeno puede ser especificado convenientemente por una secuencia de apilamiento de planos intersticiales de átomos de oxígeno (ver Tabla 3). Estos planos pueden ser de tres tipos diferentes, usualmente designados como A, B y C [74 Hir1], [71 Dub1], [71 Dub 2]. Cada tipo está caracterizado



por las coordenadas (0,0), (2/3, 1/3) y (1/3,2/3) en la red bidimensional de  $a = \sqrt{3}$  a.

Los intersticios octaedrales, la unidad  $Zr_6O$  y el tipo de planos A,B y C se muestran en la Fig. 4.

La dependencia con la composición de los parámetros de red, la relación axial y el volumen de la celda unidad hcp del Zr-O se observan en las Figs. 5 y 6.

## TERMODINAMICA

### DATOS EXPERIMENTALES

Una detallada recopilación de los datos termodinámicos existentes para el sistema Zr-O fue realizada por [76 Alc]. Los valores de esta recopilación fueron complementados y parcialmente modificados por los trabajos de Ackerman, Rauch y Gary, [75 Ack], [79 Ack] y [81 Rau]. Especial cuidado han tenido estos autores de establecer un conjunto conveniente de datos termodinámicos relevantes obtenidos independientemente. En particular ellos trataron sistemáticamente de obtener una completa coincidencia entre sus resultados y los del diagrama Zr-O [77 Ack], [78 Ack], [80 Rau].

Los datos termodinámicos que se presentan aquí son los de [77 Ack], [79 Ack] y [81 Rau]. Estos resultados son totalmente consistentes con el diagrama Zr-O dado en la Fig. 1.

### ZrO<sub>2</sub> (SOLIDO)

Una recopilación crítica de las propiedades termodinámicas del ZrO<sub>2</sub>(s) a temperaturas mayores de 2800°K fue realizada por [Ack]. Los valores recomendados por [75 Ack] son los siguientes:

FUNCIONES TERMODINAMICAS PARA  $ZrO_2$ , SEGUN [75 Ack]

T (°K)	$C_P^\circ$ (J/°K mol)	$S_T^\circ$ (J/K mol)	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ (kJ/mol)
$ZrO_2$ (monoclinico)			
298	56.02	50.71	0.00
400	63.85	68.45	6.15
500	67.78	83.14	12.76
600	70.25	95.73	19.66
700	72.01	106.09	26.78
800	73.47	116.40	34.06
900	74.68	125.14	41.46
1000	75.73	133.05	49.00
1100	76.73	140.33	56.61
1200	77.70	147.06	64.35
1300	78.58	153.30	72.13
1400	79.45	159.16	80.04
1478	80.12	163.47	86.27
$ZrO_2$ (tetragonal)			
1478	74.48	167.49	92.22
1500	74.48	168.62	93.85
1600	74.48	173.39	101.29
1700	76.53	177.90	108.78
1800	84.94	182.51	115.86
1900	93.35	187.36	125.77
2000	101.75	192.34	135.52
2100	110.17	197.53	146.15
2200	118.62	202.84	157.57
2300	127.03	208.28	169.83
2400	135.44	213.89	182.97
2500	143.85	219.58	196.94
2600	152.26	225.39	211.75
2650	156.48	228.32	219.45
$Zr_2$ (Cúbico)			
2650	130.96	230.41	225.02
2700	130.96	232.88	231.54
2800	130.96	237.61	244.64

$-H_{298}^\circ - H_0^\circ = 8749 \text{ J/mol}$

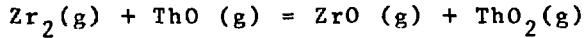
- La energía libre de formación de  $ZrO_2(s)$  (en kJ/mol, para T entre 298 y 2700 °K, y con un error de  $\pm 4$  kJ/mol):

$$\Delta G_f^\circ (ZrO_2, s) = - 1093.70 + 182.21 \times 10^{-3} T.$$

El punto de fusión congruente del  $ZrO_2(s)$  ocurre a 2983 ( $\pm 15$ ) °K (Ver Tabla 1) con un cambio de entalpía estimado en 87 KJ/mol |71 Stu|.

ZrO<sub>2</sub> (Gaseoso)

Las propiedades termodinámicas del  $ZrO_2(g)$  fueron establecidas por |75 AcK| combinando la evaluación de las propiedades termodinámicas de  $ZrO_2(s)$ , como se reprodujeron anteriormente, con sus medidas de presión de vapor y de entalpía de sublimación del  $ZrO_2(g)$ . Los resultados obtenidos están en muy buen acuerdo con los derivados independientemente del estudio experimental de la reacción:



realizada por |75 AcK|. La ecuación hallada por |75 AcK| para la energía libre de formación del  $ZrO_2(g)$  es (en kJ/mol, para T en el rango de 1900 a 2800°K y con una variación de  $\pm 13$  kJ/mol):

$$\Delta G_f^\circ(ZrO_2, g) = -399.15 + 28.16 \times 10^{-3} T$$

Los valores experimentales de la energía libre de sublimación fueron representados por |75 AcK| mediante la siguiente ecuación (en kJ/mol para T en el rango de 1900 a 2800°K):

$$\Delta G_{sub}^\circ(ZrO_2) = (694.54 + 1.76) - (154.06 + 0.59) \times 10^{-3} T$$

ZrO (Gaseoso)

En el estudio de la reacción



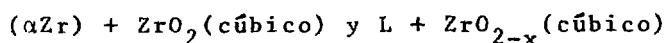
para determinar la energía libre de formación de  $ZrO(g)$ , |75AcK|

utiliza la siguiente expresión de [74 Ack]:

$$\Delta G_f^\circ(\text{ZrO}, \text{g}) = 54.56 - 67.11 \times 10^{-3} T$$

(en kJ/mol, para T entre 2000 y 2800°K con una variación de ±2%).

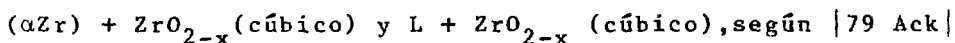
### LA REGION DE DOS FASES



Las características de vaporización de esta mezcla de fases fue estudiada por [79 AcK] quien determinó la presión parcial de equilibrio de las especies gaseosas  $\text{Zr}(\text{g})$ ,  $\text{ZrO}(\text{g})$ ,  $\text{ZrO}_2(\text{g})$  y  $\text{O}(\text{g})$  en el rango de temperaturas entre 1900 y 2500°K. Usando estas presiones [79 AcK] deriva las actividades y los coeficientes de actividad de Zr y  $\text{ZrO}_2$  así como la energía libre de formación de las fases condensadas existentes.

En particular, las propiedades termodinámicas del  $\text{ZrO}_{2-x}$ (cúbico) y su borde inferior fueron evaluados en detalle por estos autores. Los resultados obtenidos por [79 AcK] se encuentran en la siguiente tabla:

#### PRESION PARCIAL DE GAS EN LA REGION DE DOS FASES



$$(\log P (\text{atm}) = A/T + B, \text{ donde } T \text{ está dado en } ^\circ\text{K})$$

gas	$(\alpha\text{Zr}) + \text{ZrO}_{2-x}(\text{cúbico})$	$\text{L} + \text{ZrO}_{2-x}(\text{cúbico})$
	(1890 - 2338 °K)	(2338 - 2470 °K)
Zr(g)	$-32.250/T + 7.47$ (a)	$-29.150/T + 6.14$ (a)
Zr(g)	$-32.430/T + 8.05$ (b)	$-29.080/T + 6.62$ (a)
$\text{ZrO}_2(\text{g})$	$-36.680/T + 7.09$ (b)	$-32.330/T + 5.18$ (b)
$\text{O}(\text{g})$	$-41.260/T + 7.53$ (b)	$-40.330/T + 7.05$ (b)

a) Estimado con una incerteza en la presión de  $\pm 10\%$ .

b) Estimado con una incerteza en la presión de  $\pm 20\%$ .

---

Las actividades y los coeficientes de actividad de Zr y  $ZrO_2$  en las fases ( $\alpha Zr$ ) y  $ZrO_{2-x}$  (cúbico) se representan en la Fig. 7 como una función de la temperatura y la composición.

En el cálculo de las actividades a partir de las medidas de las presiones parciales, [79 Ack] utilizó los valores de la presión de vapor de Zr dados por [72 Ack] utilizó los valores de la presión de vapor de Zr dados por [72 Ack] y la expresión dada arriba para la  $\Delta G_f^\circ (ZrO_2, s)$  y  $\Delta G_f^\circ (ZrO, g)$ .

Para estimar los coeficientes de actividades, [79 Ack] adoptó las siguientes composiciones para los bordes intervinientes:

$$O/Zr = 960/T + 1.25 \text{ Para el borde inferior del } ZrO_{2-x} \text{ (cúbico)}$$

$$O/Zr = - 630/T + 0.79 \text{ Para el borde superior de } (\alpha Zr)$$

(T está dado en  $^\circ K$ )

Es de notar que estas composiciones son muy próximas a las indicadas en la Fig. 1. [79 Ack] hace notar que sus resultados son consistentes con los valores experimentales de  $\Delta \bar{G}_O$  en ( $\alpha Zr$ ) (1100 - 1300 $^\circ K$ ) y de  $\Delta \bar{H}_{O_2}$  en (( $\alpha Zr$ ) +  $ZrO_{2-x}$  (tetragonal)) a 1573  $^\circ K$  dados por [62 Kom] y [70 Bou] respectivamente.

Las energías libre de formación para la fase  $ZrO_{2-x}$  (cúbica) en su borde inferior (bi), para la fase ( $\alpha Zr$ ) en su borde superior (bs) fueron evaluados por [79 Ack] tomando en consideración el equilibrio entre las fases condensadas y las especies gaseosas.

Como en los casos anteriores, los valores de los bordes de las fases adoptados por [79 Ack] son los que se observan en la Fig. 1.

[79 Ack] obtuvo  $\Delta G_f^\circ (ZrO_{2-x}, s, bi)$  en el rango de temperatu

ras de 1800 a 2800°K, y estos resultados se reproducen en la Fig.8

|79 Ack| verificó que, como debe ser, se cumple:

$$\Delta G_f^\circ (\text{ZrO}_2, s) < \Delta G_f^\circ (\text{ZrO}_{2-x}, s) < ((2-x)/2) \Delta G_f^\circ (\text{ZrO}_2, s)$$

(ver Fig. 8)

Para  $\Delta G_f^\circ ((\alpha\text{Zr}), \text{bs})$  el valor es prácticamente constante e igual a  $-193 \pm 2$  kJ/mol para temperaturas entre 1800 y 2338 °K.

En la región por encima del eutéctico, |79 Ack| halló que  $\Delta G_f^\circ (\text{L}, \text{bs})$  decrece parabólicamente desde  $-251$  kJ/mol a 2400°K hasta  $-444$  kJ/mol a 2800°K.

### ZrO<sub>2-x</sub>(CUBICO)

Continuando la misma línea de trabajo de |75Ack| y |79 Ack| |81 Rau| estudió las características de la vaporización y las propiedades termoquímicas de ZrO<sub>2-x</sub> (cúbico) en el rango de temperaturas entre 2000 y 2860°K, para composiciones entre ZrO<sub>1.98</sub> y el borde inferior de la fase ZrO<sub>2-x</sub> (cúbico).

Los resultados obtenidos por |81Rau| se reproducen en la tabla siguiente. Además |81 Rau| determinó las composiciones de vaporización congruente de ZrO<sub>2-x</sub>, resultando la siguiente expresión:

$$\text{O/Zr} = -(7.537 + 0.235) \times 10^{-5} T + (2.175 + 0.006)$$

donde T es en °K 2355 < T < 2820

-----  
PRESIONES PARCIALES DE ESPECIES GASEOSAS SOBRE ZrO (cúbico) SEGUN

81 Rau

composición de ZrO (cúbico)	especie gaseosa	log P (log P (atm)=A/T+B)	rango de temperaturas
		donde T es en °K	°K
ZrO <sub>1.98</sub>	ZrO <sub>2</sub>	-36670/T + 8.195 (a)	2325-2588
	ZrO	-25410/T + 3.716 (a)	
	Zr	-17540/T + 2.704 (b)	
	O	-48320/T + 12.960 (b)	
ZrO <sub>1.96</sub>	ZrO <sub>2</sub>	-36670/T + 8.195 (a)	2170-2855
	ZrO	-25650/T + 4.025 (a)	
	Zr	-18020/T + 2.081 (b)	
	O	-48080/T + 12.646 (b)	
Zr <sub>1.84</sub>	ZrO <sub>2</sub>	-33930/T + 6.741 (a)	2040-2530
	ZrO	-27670/T + 5.100 (a)	
	Zr	-24800/T + 1.518 (b)	
	O	-43320/T + 10.122 (b)	
ZrO <sub>1.74</sub>	ZrO <sub>2</sub>	-32950/T + 6.256 (a)	2040-2650
	ZrO	-28520/T + 5.867 (a)	
	Zr	-27480/T + 3.539 (b)	
	O	-41490/T + 8.869 (b)	

(a) Presión estimada con una incerteza de ± 35%

(b) Presión estimada con una incerteza de ± 40%

Las presiones parciales de las especies gaseosas y la presión total de vapor en el ZrO<sub>2-x</sub> (cúbico) a 2500°K están graficadas en la Fig. 9 como función de la composición. La Fig. 9 fue tomada directamente de [81 Rau] quien hace notar que la presión total de vapor se aproxima a un mínimo cerca de ZrO<sub>1.987</sub> que, independientemente de lo previamente determinado por [81 Rau] es la composición de vaporización congruente a 2500°K.

Utilizando las presiones parciales dadas arriba [81 Rau] calculó la energía libre de formación de  $ZrO_{2-x}$  (cúbico) como una función de la temperatura y la composición.

Los resultados se reproducen en la Tabla siguiente:

ENERGIA LIBRE DE FORMACION DE $ZrO$ (CUBICO), SEGUN [81 Rau]				
Composición (O/Zr)	rango de temperaturas °K	$\Delta G_f^\circ$ ( $ZrO_{2-x}$ (cúbico)) (KJ/mol)		referencia
2.00	298-2700	$-1093.70 + 182.21 \times 10^{-3} T (\pm 4)$		[75Ack]
1.98	2325-2588	$-1087.66 + 177.98 \times 10^{-3} T$		
1.96	2170-2855	$-1074.66 + 177.98 \times 10^{-3} T$		
1.84	2040-2530	$-957.01 + 136.94 \times 10^{-3} T$		[81Rau]
1.74	2040-2650	$-889.98 + 121.25 \times 10^{-3} T$		

Finalmente, es importante remarcar que la presión parcial de vapor y la energía libre de formación  $\Delta G_f^\circ$  ( $ZrO_{2-x}$  (cúbico)) establecida por [81 Rau] para el borde inferior de  $ZrO$  (cúbico) están en excelente acuerdo con el valor determinado por [79 Ack] para la misma propiedad. Este borde es el dado en [77 Ack], [78 Ack] y la Fig.1 de esta evaluación.

$ZrO_{2-x}$  (tetragonal) y  $ZrO_{2-x}$  (monoclínico)

[74 Vas] determinó el potencial químico de  $ZrO_{2-x}$  en el rango de 900 a 1100°C para  $x=0.002$  y  $x=0.001$ . Basándose en estos resultados, estos autores calcularon  $\Delta H_{O_2}$  y  $\Delta S_{O_2}$  en la fase monoclínica y en la tetragonal.

También evaluaron el efecto del apartamiento de la composición estequiométrica sobre la temperatura de la transición de fases tetragonal  $\leftrightarrow$  monoclínica.

Desafortunadamente, el rango de temperaturas estudiado por



[74 Vas] corresponde a la región donde ha sido observada, sistemáticamente, una coexistencia metaestable entre las fases monoclinica y tetragonal; por lo tanto nosotros consideramos que los datos obtenidos por [74 Vas] no son de equilibrio y, consecuentemente, son cuestionables.

### ( $\alpha$ Zr) y ( $\beta$ Zr)

[76 Alc] dió valores para la entalpía parcial molar y la entropía de solución de oxígeno en ( $\alpha$ Zr) y ( $\beta$ Zr), como función de la composición y para temperaturas alrededor de los 1500°K. Estos valores están basados en los trabajos experimentales de [62 Kom] y [70 Bou] (medidas de presiones parciales a alta temperatura (1890-2338 °K) realizadas para contenidos de oxígeno en el rango del campo de dos fases ( $\alpha$ Zr) +  $ZrO_{2-x}$  (cúbico)).

### ORDENAMIENTO DE OXIGENO EN ( $\alpha$ Zr)

[76 Ara] midió el calor específico de varias muestras de Zr-O con composiciones entre 13.8 (O/Zr=0.16) y 28.6% atómico de oxígeno (O/Zr=0.40) en el rango de temperaturas entre 200 y 700°C. Estas medidas están en buen acuerdo con el diagrama de transformación para  $\alpha$ ,  $\alpha'$  y  $\alpha''$  Zr propuesto por [74 Hir 2]. Utilizando estos resultados [76 Ara] determinó la energía y la entropía de transformación de ( $\alpha''$  Zr) a ( $\alpha$ Zr) y desde ( $\alpha''$ Zr) a ( $\alpha'$ Zr) [ver Fig. 3]. Para estas propiedades termodinámicas existe un máximo agudo alrededor del 25% atómico de oxígeno (O/Zr = 0.33) con valores de 1255 J/mol.  $ZrO_{1/3}$  para la energía y 1.8 J/°K mol.  $ZrO_{1/3}$  para la entropía. Dadas las difíciles condiciones de equilibrio a bajas temperaturas de la fase  $\alpha''$ Zr, los resultados de calor específico obtenidos por [76 Ara] deben ser considerados con cuidado.

## MODELIZACION

Como ya fue expuesto, los bordes de fases del diagrama Zr-O, como así también varias funciones termodinámicas para este sistema, son experimentalmente bien conocidas.

Esta información podría ser usada para construir un modelo termodinámico para el sistema Zr-O, pero ese desarrollo está fuera de los alcances de la presente evaluación.

Son muy pocas y dispersas las consideraciones teóricas de relevancia sobre el sistema Zr-O. [62 Kom] consideró que en una solución sólida diluída de Zr-O, las propiedades molares parciales del oxígeno pueden ser expresadas por un simple modelo estadístico suponiendo una distribución de átomos de oxígeno al azar en los intersticios octaedrales de la estructura hcp.

[69 Koi] realizó un tratamiento estadístico de la transformación intersticial de orden-desorden basándose en la aproximación de Bragg-Williams. Los átomos situados en los sitios octaedrales se repelen unos a otros. Como un resultado particular de este modelo, fue posible predecir el diagrama de transformación de orden-desorden en la solución sólida de estructura hcp del Ti-O.

[72 Kof] realizó una discusión sobre las propiedades de los defectos en el compuesto  $ZrO_{2-x}$ , surgiendo que las vacancias de oxígeno doblemente cargadas son los defectos predominantes alrededor de 1200°C.

[74 Sub] menciona la posible existencia de un fenómeno premonitorio en las propiedades vibracionales del  $ZrO_{2-x}$  - monoclinico, cerca de la transformación de fase monoclinica-tetragonal, y sugiere que esta transformación podría estar asociada con el ablandamiento de alguno de los modos vibracionales.

[77 Bou] mostró que la entropía configuracional molar parcial correspondiente a parte intersticial en soluciones sólidas intersti

ciales con interacciones repulsivas depende fuertemente de las correlaciones existentes. Estos autores dan un método simple para calcular la parte configuracional de  $\Delta S$ .

[77 McI] presentó un modelo estadístico útil para discutir las funciones termodinámicas a alta temperatura de soluciones intersticiales en una matriz hcp. Consideró interacciones entre primeros y segundos vecinos y realizó una aplicación al caso del oxígeno en ( $\alpha$ Ti)

[80 Iva] calculó la estructura electrónica y la distribución de cargas en los compuestos ZrO y ZrO<sub>2</sub>, encontrando que cuando se compara el ZrO con el ZrO<sub>2</sub> hay un sustancial incremento en la cantidad de uniones Zr-O. Al mismo tiempo el ancho de banda covalente para electrones p-d aumenta desde 1.1. ev (ZrO) a 3.4 ev en (ZrO<sub>2</sub>), lo que podría explicar la estabilidad relativa del ZrO<sub>2</sub>.

[82 Ho] discute el polimorfismo y estabilización del compuesto ZrO<sub>2-x</sub> en términos del elemento circonio y la naturaleza de las ligaduras en el óxido. Se indica en este artículo que el circonio tiene una alta tendencia a ser covalente y a rodearse de átomos de oxígeno con una coordinación siete. Así, la tendencia a la formación de vacancias de oxígeno en ZrO<sub>2</sub> es justificada.

[83 Cel] calculó los calores de formación de todos los compuestos con estructura tipo ClNa formados entre los elementos de las columnas Li-F y los metales de transición 4d. Se muestra que el calor de formación resulta de la competencia entre dos efectos:

- a) El debilitamiento de las uniones del metal de transición como consecuencia de la dilatación de la red requerida para acomodar el elemento de no-transición.
- b) Aumento de la energía de ligadura debido a la hibridación resultante de la interacción entre los estados s-p y d. La química de formación de compuestos parece ser bien explicada por medio de estos cálculos.

|83 Mor| calculó la estructura electrónica de  $ZrO_2$  cúbico y tetragonal y examinó las estabilidades relativas de éstas estructuras. Ellos encontraron que el carácter iónico (o covalencia) depende de la estructura y que el  $ZrO_2$  tetragonal es menos iónico (más covalente) que el  $ZrO_2$  cúbico.

Esto sugirió que la estructura tetragonal es más estable que la cúbica desde el punto de vista de la estructura electrónica.

### PRESION

|74 Sub| y |75 Lev| revieron los datos experimentales disponibles del efecto de la presión sobre el polimorfismo del  $ZrO_2$ .

Ambos indicaron el desacuerdo de los resultados a bajas temperaturas y altas presiones obtenidos por diferentes autores.

|75 Lev| concluyó que debían realizarse investigaciones adicionales bajo condiciones cuidadosamente controladas.

Una cuestión particularmente importante quedaba aún pendiente respecto de la simetría cristalina de la fase de alta presión a la cual transforma el  $ZrO_2$  monoclinico por encima de 4GPA a temperatura ambiente. |74 Sub|, |75 Lev|, |82Ara|.

Con referencia a esto, |78 Lit|(rayos X) sugirió recientemente que la simetría cristalina es ortorrómbica, mientras que un diagrama P-T posterior propuesto por |80 Liu| (rayos X) indica una simetría tetragonal. |82 Ara| (scattering Raman) trabajó cuidadosamente para resolver esta controversia, concluyendo que la simetría cristalina de la fase de alta presión no es tetragonal sino ortorrómbica y que la transformación monoclinica  $\rightarrow$  ortorrómbica en  $ZrO_2$  ocurre a 3,5 (+0,3) GP A a temperatura ambiente.

Después de una evaluación de los datos experimentales disponibles en ese momento, |75 Lev| propuso un diagrama de fases P-T ten

tativo para  $ZrO_2$ . Medidas posteriores de [82 Ara] confirmaron el diagrama propuesto por (75 Lev). También se observa, como se esperaba, que el punto triple monoclinico-tetragonal-ortorrómbico para  $ZrO_2$  es análogo al encontrado en el sistema  $HfO_2$  [75 Lev].

Por lo tanto podemos mostrar en la Fig. 10 un diagrama de fases P-T ( posible) para  $ZrO_2$  el cual es idéntico al dado por [75 Lev] con pequeños cambios. Las líneas representativas de los bordes de fases cúbico-tetragonal y tetragonal-monoclinico, en la Fig. 10, tienen una pendiente que está en acuerdo cualitativo con las calculadas por medio de la ecuación de Clausius-Clapeyron usando los parámetros de red dados en la sección estructura cristalina y los cambios de entalpía que figuran en la sección termodinámica.

#### SUGERENCIAS PARA FUTUROS TRABAJOS

En conexión con el diagrama de fases Zr-O evaluado, es nuestra opinión en primer lugar los siguientes puntos deben ser estudiados :

- El desarrollo de un modelo satisfactorio que describa las propiedades termodinámicas del sistema Zr-O a temperaturas superiores a 850°C.
- La investigación experimental del ordenamiento de oxígeno en ( $\alpha$  Zr).

REFERENCIAS

- \* |54Dom| R.F. Domagala and D.J. McPherson,  
"System Zirconium-Oxygen"  
Trans. AIME 200, 238-246 (1954).  
(Equi Diagram, Meta Phases; Experimental; #)
- |60Lic| B.O. Lichter  
"Precisión lattice Parameter determination of Zr-O  
solid solution"  
Trans. Met. Soc. Aime, 218, 1015-1018 (1960)  
(Cryst Structure; Experimental)
- \* |61Geb| E. Gebhardt, H.D. Seghezzi and W. Dürschnabel,  
"Research on the system Zirconium-Oxygen"  
J. Nuclear Mat, 4, 255-268 (1961) (in German)  
(Equi Diagram; Experimental, #)
- |61Hol| B. Holmberg and T. Dagerham,  
"X-ray studies on solid solutions of Oxygen in  
 $\alpha$ -Zirconium"  
Acta Chemica Scandinavica 15, 919-925 (1961)  
(Equi Diagram, Cryst Structure; Experimental)
- |62Kom| K.L. Komarek and M. Silver,  
"Thermodynamic properties of Zirconium-Oxygen,  
Titanium-Oxygen and Hafnium-Oxygen alloys".  
in "Thermodynamics of Nuclear Materials", I.A.E.A.  
Vienna (1962), p.749-774.  
(equi Diagram, Thermo; Experimental).
- |62Smi| D.K. Smith and C.F. Cline,  
"Verification of existence of cubic Zirconia at high  
temperature"  
J.Am.Ceram. Soc. 45 249-250 (1962)  
(Equi Diagram; Experimental)
- |63Wol| G.M. Wolten,

"Diffusionless phase transformation in Zirconia and Hafnia"

J. Am. Ceram. Soc. 45, 418-422 (1963).

(Equi Diagram, Meta Phases; Experimental)

|64Bai| J.E. Bailey,

"The monoclinic-tetragonal transformation and associated twinning in thin films of Zirconia".

Proc. Roy. Soc. Ber. A 279, 395-412 (1964).

(Meta Phases; Experimental)

|65Gar| R.C. Garvie,

"The occurrence of metastable tetragonal Zirconia as a crystallite size effect".

J. Phys. Chem. 69, 1238-1243 (1965)

(Meta Phases; Theory)

|67Ruh| R. Ruh and H.J. Garrett,

"Nonstoichiometry of  $ZrO_2$  and its relation to tetragonal-cubic inversion in  $ZrO_2$ ".

J. Amer. Ceram. Soc. 50, 257-261 (1967).

(Equi Diagram; Experimental; #)

|68Yam| S. Yamaguchi,

"Ordered arrangement of Oxygen in the interstitial solid solution of Zirconium-Oxygen system"

J. Phys. Soc. Japan 24, 855-868 (1968)

(Cryst Structure; Experimental)

|69Koi| M. Koiwa and M. Hirabayashi,

"Interstitial order-disorder transformation in the Ti-O solid solution. III. A statistical theory"

J. Phys. Soc. Japan 27, 807-815 (1969)

(Thermo; Theory; #)

|69Nog| T. Noguchi, T. Okubo and O. Yonemochi,

"Reactions in the system  $ZrO_2$ -SrO"

J. Am. Ceram. Soc. 52, 178-181 (1969)  
(Equi Diagram; Experimental)

| 69Ste | S. Steeb and A. Riekert  
"Determination of the structure of the Zirconium suboxide  $ZrO_2$  by means of electron diffraction".  
J. Less Comm. Metals 17, 429-436 (1969) (in German ).  
(Meta Phases; Experimental)

| 70Bou | G. Boureau and P. Gerdanian  
"Direct measurement at 1300°C of the partial molar enthalpy of solution of Oxygen in the Zirconium-Oxygen system for Oxygen/Zirconium ratios 0-2.  
High Temp.-High Pressures 2, 681-693 (1970) (in French).  
(Equi Diagram, Thermo; Experimental)

| 70Yam | S. Yamaguchi and M. Hirabayashi,  
"Long-period stacking order of Oxygen atoms dissolved in  $\alpha$ -Zirconium near the composition  $ZrO_{1/3}$ "  
J. Appl. Cryst. 3, 319-328 (1970)  
(Cryst, Structure; Experimental).

| 71Dub1 | A. Dubertret,  
"Contribution to the study of the  $\alpha$ Ti-O and  $\alpha$ Zr-O solid solutions. I"  
Métaux, Corrosion, Industrie, N° 545, 1-24 (1971) French).  
(Equi Diagram, Cryst. Structure; Experimental)

| 71Dub2 | A. Dubertret,  
"Contribution to the study of the  $\alpha$ Ti-O and  $\alpha$ Zr-O solid solutions. II"  
Métaux, Corrosion, Industrie, N° 546, 69-83 (1971) (in French).  
(Equi Diagram, Cryst Structure; Experimental)



- |71Kat| G. Katz  
"X-ray diffraction powder pattern of metastable cubic  $ZrO_2$ "  
J. Am. Cer. Soc. 54, 10, 531 (1971)  
(Cryst Structure; Experimental)
- |71Stu| D.R. Stull and H. Prophet,  
"JANAF thermodynamical tables" (2nd Edition)  
United States Department of Commerce  
National Bureau of Standards, Washington, D.C. (1971)  
(Equi Diagram, Thermo, Pressure; Compilation)
- |72Ack| R.J. Ackermann and E.G. Rauh,  
"The thermodynamics and vaporization of Thorium, Hafmium and Zirconium"  
J. Chem. Thermodynamics 2, 521-532 (1972)  
(Thermo; Experimental)
- |72Has| S. Hashimoto, H. Iwasaki, S. Ogawa, S. Yamaguchi  
and M. Hirabayashi,  
"A new type of ordered arrangement of interstitial oxygen atoms in the  $\alpha$  solid solution of the Zr-O system"  
J. Phys. Soc. Japan 32, 1146 (1972).  
(Cryst Structure; Experimental)
- |72Hir| M. Hirabayashi, S. Yamaguchi, T. Arai, H. Asano and S. Hashimoto,  
"Interstitial order-disorder transformations in the Zr-O and Hf-O systems near the compositions  $ZrO_{1/3}$  and  $HfO_{1/6}$ ".  
J. Phys. Soc. Japan 32, 1157 (1972).  
(Equi Diagram, Thermo; Experimental)
- |72Kof| P. Kofstad,  
"Nonstoichiometry, diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides"

John Wiley and Sons, New York, p. 152 (1972)  
(Equi Diagram, Thermo; Review; #)

|73Cla| F. Claisse and T.M. Giam,  
"Transformations in h.c.p. Zirconium-Oxygen alloys"  
J. Less-Common Met. 30, 377-385 (1973)  
(Equi Diagram; Experimental)

|74Ack| R.J. Ackermann and E.G. Rauh,  
"Thermodynamic properties of ZrO(g) and HfO(g); a  
critical examination of isomolecular Oxygen-exchange  
reactions".  
J. Chem. Phys. 60, 2266-2271 (1974)  
(Thermo; Experimental)

|74Ban| G.K. Bansal and A.H. Heuer  
"On a martensitic phase transformation in Zirconia  
(ZrO<sub>2</sub>)-II. Crystallographic aspects" Acta. Met. 22,  
409-417 (1974)  
(Meta Phases; Experimental)

|74Has| S. Hashimoto, H. Iwasaki, S. Ogawa, S. Yamaguchi  
and M. Hirabayashi,  
"Atomic ordering and lattice distortion in the  
Zirconium-Oxygen alloys with 28.2 and 29.2 at.%  
Oxygen"  
J. Appl. Cryst. 7, 67-73 (1974)  
(Equi Diagram, Cryst. Structure; Experimental)

|74Hir1| M. Hirabayashi, S. Yamaguchi, H. Asano and K.  
Hiraga,  
"Order-disorder transformations of interstitial  
solute in transition metals of IV and V groups",  
in "Order-Disorder Transformations in Alloys",  
H. Warlimont, Ed.  
Springer-Verlag, Berlin, 1974, p. 266-302  
(Equi Diagram, Cryst. Structure: Review)

- \* |74Hir2| M. Hirabayashi , S. Yamaguchi, T. Arai, H. Asano  
and S. Hashimoto,  
"Order-disorder transformation of Oxygen atoms  
dissolved in Zirconium Studied by neutron  
diffraction"  
Shys. Stat. Sol. (a) 23, 331-339(1974)  
(Equi Diagram, Cryst Structure; Experimental)
- |74Sub.| E.C. Subbarao, H.S. Maiti and K.K. Srivastava,  
"Martensitic Transformation in Zirconia"  
Phys. Sta. Solidi (a) 21, 9-40(1974)  
(Equi Diagram, Meta Phases, Cryst Structure, Thermo;  
Review).
- |74Vas| I.A. Vasileva, and Zh. Granovskaya,  
"Thermodynamic properties and monoclinic-tetragonal  
transition of non-stoichiometric Zirconium Dioxide"  
Russian J. of Phys. Chem. 48, 755-756 (1974).  
(Thermo; Experimental)
- \*|75Ack| R.J. Ackermann, E.G. Rauh and C.A. Alexander,  
"The thermodynamic properties of  $ZrO_2$  (g)"  
High Temp. Science 7, 304-316 (1975).  
(Equi Diagram, Meta Phases, Thermo; Experimental)
- |75Lev| E.M. Levin and H.F. Mc Murdie  
"Phase diagrams for ceramists" (1975 Supplement)  
Published by The American Ceramic Society, Inc.  
Columbus, Ohio (1975).  
(Equi Diagram; Pressure; Compilation; #)
- |76Alc| C.B. Alcock, K.T. Jacob and S. Zador,  
"Thermochemical properties", in  
"Zirconium: Physico-chemical properties of its  
compounds and alloys",  
O. Kubaschewski, Ed.,  
Atomic Energy Review, Special Issue N° 6,7 (1976).  
(Equi Diagram, Thermo; Review)
- \*|76Ara| T. Arai and M. Hirabayashi,  
"Oxygen ordering in the Zr-O alloy: a structural,  
calometric and resistometric study"

J. Less-Comm. Metals 44, 291-300 (1976)  
(Equi Diagram, Cryst structure, Thermo;  
Experimental;#)

| 76Kub| O. Kubaschewski-Von Goldbeck,  
"Phase diagrams", in  
"Zirconium: Physico-chemical properties of its  
compound and alloys",  
O. Kubaschewski, Ed.  
Atomic Energy Review, Special Issue N° 6, 67 (1976).  
(Equi Diagram, Meta Phases; Review; #).

| 76Now| H. Nowotny and K. Seifert  
"Zirconium compounds with non-metals", in  
"Zirconium: Physico-chemical properties of its  
compounds and alloys",  
O. Kubaschewski, Ed.  
Atomic Energy Review, Special Issue N° 6 (1976)  
(Cryst Structure; Compilation)

\*| 77Ack| R.J. Ackermann, S.P. Garg and E.G. Rauh,  
"High Temperature phase diagram for the system Zr-O"  
J. Am. Ceram. Soc. 60, 341-345 (1977).  
(Equi Diagram, Thermo; Experimental; #)

| 77Bou| G. Boureau and J. Campserveux,  
"Contribution to the statistical treatment of  
interstitial solid solution in the case of repulsive  
interactions"  
Phil Mag., 36, N° 1; 9-17 (1977)  
(Thermo; Theory)

| 77Mc1| R.B. McLellan  
"Thermodynamics of hexagonal Ti-O Solid solutions"  
Acta Metall., 25, 1241-1246 (1977)  
(Thermo; Theory)

- \* |78Ack| R.J. Ackermann, S.P. Garg and E.G. Rauh  
"The lower phase boundary of  $ZrO_{2-x}$ "  
J. Am. Ceram. Soc. 61, 275-276 (1978).  
(Equi Diagram, Thermo; Experimental; #)
- |78Gar| R.C. Garvie,  
"Stabilization of the tetragonal structure  
in Zirconia microcrystals"  
J. Phys. Chem. 82, 218-224 (1978)  
(Meta Phases; Theory)
- |78Lit| L.M. Lityagina, S.S. Kabalkina, T.A. Pashkina  
and A.I. Khozyainov,  
"Polymorphism of  $ZrO_2$  at high pressures".  
Soviets Phys., Solid State 20, 2009-2010 (1978)  
(pressure; Experimental)
- |79Ack| R.J. Ackermann, S.P. Garg and E.G. Rauh,  
"The thermodynamic properties of substoichiometric  
Zirconium Dioxide at the lower phase boundary"  
High Temp. Science 11, 199-210 (1979).  
(Thermo; Experimental)
- |80Iva| A.L. Ivanosvky, V.P. Zhukov, V.A. Gubanov and  
G.P. Shveikin  
"Electronic Structure of binary Zr Compounds:  
cluster calculations using different molecular  
orbital methods".  
J. Phys. Chem. Sol., 41, 1333-1341 (1980)  
(Thermo; Theory)
- |80Liu| L. Liu,  
"New high pressure phase of  $ZrO_2$  and  $HfO_2$ "  
J. Phys. Chem. Solids 41, 331-334 (1980)  
(Pressure; Experimental)
- \*|80Rau| E.G. Rauh and S.P. Garg,  
"The  $ZrO_{2-x}$  (cubic+tetragonal) phase boundary"  
J. Am. Ceram. Soc. 63, 239-240 (1980)

J. Am. Ceram. Soc. 63, 239-240 (1980).  
(Equi Diagram, Thermo; Experimental; #)

|81Bap| "Melting points of the elements (IPTS-68)"  
Bull. Alloy Phase Diagrams 2, 145 (1981)  
(Equi Diagram; Compilation)

|81Rau| E.G. Rauh and S.P. Carg,  
"The congruently vaporizing compositions and  
thermodynamics properties of the cubic phase  
of substoichiometric Zirconium Dioxide"  
High Temp. Science 14, 121-134 (1981)  
(Thermo; Experimental)

|82Ara| H. Arashi and M. Ishigame,  
"Raman spectroscopy studies of the polymorphism  
in  $ZrO_2$  at high pressures".  
Phys. Stat. Sol. (a) 71, 313-321 (1982)  
(Pressure; Experimental)

|82Heu| A.H. Heuer, N. Claussen, W.M. Kriven and M. Ruhle,  
"Stability of tetragonal  $ZrO_2$  particles in ceramic  
matrices".  
J. Am. Cer. Soc. 65, 642-650 (1982)  
(Meta Phases; Experimental)

|82Ho| Shin-Ming Ho  
"On the structural chemistry of Zr Oxide"  
Mat. Sci. and Eng., 54, 23-29 (1982)  
(Thermo; Theory)

|82Kri| W.M. Kriven,  
"Shear transformations in inorganic materials"  
in "Solid-Solid Phase Transformations", H.I.  
Aaronson D.E. Laughlin, R.F. Sekerka and C.M.  
Wayman, Eds. The Metallurgical Society of AIME,  
Warrendale, Pa. (1982), p. 1507-1532.  
(Meta Phases; Review)

- \*|82Rüh1| M. Rühle, E. Bisdroff and N. Claussen,  
"Transformation behaviour of small Zirconia  
particles embedded in different ceramic  
matrices"  
in "Solid-Solid Phase Transformations",  
H.I. Aaronson, D.E. Laughlin, R.F. Sekerka  
and C.M. Wayman, Eds.  
The Metallurgical Society of AIME, Warrendale,  
Pa. (1982), p. 1563-1567.  
(Meta Phases; Experimental)
- \*|82Rüh2| M. Rühle and W.M. Kriven,  
"Analysis of strain around tetragonal and mono\_  
clinic Zirconia inclusions" in "Solid-Solid  
Phase Transformations", H.I. Aaronson, D.E.  
Laughlin, R.F. Sekerka and C.M. Wayman, Eds.  
The Metallurgical Society of AIME, Warrendale,  
Pa. (1982), p. 1569-1573.  
(Meta Phases; Experimental)
- \*|83Gar| S.P. Garg,  
"The Zr-O phase diagram between 1270 and 2710°C"  
Private communication.  
(Equi Diagram; Review; #)
- |83Gel| C.D. Gelatt, A.R. Williams and V.L. Moruzzi  
"Theory of bonding of transition metals to  
nontransition metals"  
Phys. Rev. B, 27 N° 4, 2005-2013 (1983)  
(Thermo; Theory)
- |83Mor| M. Morinaga, H. Adachi and M. Tsukada  
"Electronic structure and phase stability of  
ZrO<sub>2</sub>".  
J. Phys. Chem. Solids, 44, N° 4, 301-306 (1983)  
(Thermo; Theory)

TABLA 1

EQUILIBRIO DE TRES FASES, TRANSFORMACIONES CONGRUENTES Y DE METAL PURO EN EL SISTEMA Zr-O  
 PARA TEMPERATURAS MAYORES DE 850 °C y A 1 atm.

Fases	Composición, % at O, (a)			temperatura	Tipo
L + ( $\alpha$ Zr) $\rightleftharpoons$ ( $\beta$ Zr)	10.0(+0.5)	19.5(+2)	10.5(+0.5)	1970 (+ 10)	peritético
L $\rightleftharpoons$ ( $\alpha$ Zr) + ZrO <sub>2-x</sub> (c)*	40 (+2)	35 (+1)	62 (+1)	2065 (+ 5)	eutético
ZrO <sub>2-x</sub> (c) $\rightleftharpoons$ ( $\alpha$ Zr) + ZrO <sub>2-x</sub> (t)*	63.6(+ 0.4)	31.2(+ 0.5)	66.5(+ 0.1)	$\approx$ 1525	eutectoide
ZrO <sub>2-x</sub> (t), ( $\alpha$ Zr), ZrO <sub>2-x</sub> (m)*	$\approx$ 66.5	29.8(+0.5)	$\approx$ 66.6	$\approx$ 1205	?
L, ZrO <sub>2-x</sub> (c), G	$\approx$ 66.6	$\approx$ 66.6	$\approx$ 100	$\approx$ 2710	?
ZrO <sub>2-x</sub> (t), ZrO <sub>2-x</sub> (m), G	$\approx$ 66.6	$\approx$ 66.6	$\approx$ 100	$\approx$ 2377	?
ZrO <sub>2-x</sub> (t), ZrO <sub>2-x</sub> (m), G	$\approx$ 66.6	$\approx$ 66.6	$\approx$ 100	$\approx$ 1205	?
L $\rightleftharpoons$ ( $\alpha$ Zr)	25(+ 1)			2130(+ 10)	congruente
L $\rightleftharpoons$ ZrO <sub>2-x</sub> (cubico)	66.6			2710(+ 15)	congruente
ZrO <sub>2-x</sub> (c) $\rightleftharpoons$ ZrO <sub>2-x</sub> (t)	66.6			$\approx$ 2377	congruente
ZrO <sub>2-x</sub> (t) $\rightleftharpoons$ ZrO <sub>2-x</sub> (m)	66.6			$\approx$ 1205	congruente
L $\rightleftharpoons$ ( $\beta$ Zr)	Zr puro			1855	---
( $\beta$ Zr) $\rightleftharpoons$ ( $\alpha$ Zr)	Zr puro			863	---

(a) Los valores 66.6 representan la composición del ZrO<sub>2</sub>.(c)\* cubico.

(m)\* monoclinico. (t)\* tetragonal.



TABLA 2

ESTRUCTURA CRISTALINA DE LAS FASES EN EL SISTEMA Zr-O a 1 atm

fase	rango de composición at%		símbolo Pearson	grupo espacial	proto-tipo	parámetros de red en nm			com. ref.
	a	b				a	b	c	
(αZr)	0 - 35.0		hP2	P6 <sub>3</sub> /nmc	Mg	0.32317+ 0.01099m + 2x 10 <sup>-5</sup>	--	0.51476+(a) 0.02077m(b) + 4x 10 <sup>-5</sup>	[60Lic]
(βZr)	0	10.5	c12	Im3m	W	0.3616	--	---	(c) [Landolt Borstein]
ZrO <sub>2-x</sub> (cub.)	61.0-66.6		cF12	Fm3m	CaF	0.509	--	---	(d) [71Kat]
ZrO <sub>2-x</sub> (tetragonal)	66.5-66.6		---	P4 <sub>2</sub> /nmc	---	0.35882+ 4.5x10 <sup>-6</sup> <sub>T</sub>	--	0.51882+ 7.57x10 <sup>-6</sup> <sub>T</sub>	(e) [76Now]
ZrO <sub>2-x</sub> (monoclinico)	66.6		---	P2 <sub>1</sub> /c	---	0.5169 + 8x10 <sup>-4</sup>	----	0.5341 + 8x10 <sup>-4</sup> (f)	[76Now]
								0.5232 + 8x10 <sup>-4</sup> (g)	

(a)  $c/a = 1.5929 + 0.010m + 3 \times 10^{-4}$ . (b) Medidas de parámetros a 29 °C en muestras templadas.  $m = X_o / (1 - X_o)$ , donde  $0 < X_o < 0.05$ . Estas expresiones son consistentes con las medidas a mayores concentraciones de oxígeno mostradas en la Fig. 5

(c) Dato a 979 °C para Zr puro. (d) Medido en ZrO<sub>2</sub> (cúbico) metaestable a temperatura ambiente. (e)  $1423 \text{ °K} < T < 2023 \text{ °K}$ . (f)  $\beta = 99^\circ 15' \pm 10'$ . (g) Datos medidos a temperatura ambiente. En la expansión lineal los coeficientes recomendados por [76Now] son (en °C<sup>-1</sup>):  $\alpha_a = 10.31 \times 10^{-6}$ ,  $\alpha_b = 1.35 \times 10^{-6}$  y  $\alpha_c = 14.68 \times 10^{-6}$ , para temperaturas en el rango 20-1400 °C. De la figura en [74Sub]  $\beta^{-1} d\beta/dT = 6.3 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ .

TABLA 3

ORDENAMIENTO DE OXIGENO EN ( $\alpha$ Zr). VARIANTE DE APILAMIENTO DE INTERSTICIALES

Designacion de la variante	rango aproximado de composición (% at.O) (O/Zr)		rango aproximado de temperatura (°C)	secuencia de apilamiento	comentarios
ZrO <sub>1/6</sub>	< 17	< 0.20	< 300	A B (b)	isom. Ti <sub>6</sub> O
ZrO <sub>x</sub>	17-23	0.20-0.30	< 400	ABC	isom. $\epsilon$ -Ni <sub>3</sub> C
	23	0.30		ABC	isom. $\epsilon$ -Ni <sub>3</sub> C Tipo ZrO <sub>x</sub>
	24.0	0.31		ABCABCAB ABCAB	
LPSS (Long $\alpha$ "Zr Period Stacking Structures)	24.5	0.32		ABCACABCBCAB ABCACAAB	
	24.9	0.33	< 450	ABABACBCBC ABCBCACAB ABABACBCBCBC	
	25.2	0.34		ABABABACBCBCBC ABABACBCBCBCBC	
	26.5	0.36		AB	isom. $\epsilon$ -Fe <sub>3</sub> N Tipo ZrO <sub>y</sub>
ZrO <sub>2</sub>	26.5-28.6	0.36-0.40	500	(AC)B	Estructura derivada de $\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> N
$\alpha'$ Zr ZrO <sub>y</sub>	24-28.6	0.31-0.40	400 - 970	(AC) (BC)	(c)

(a) Tabla basada fundamentalmente en [74Hiri]. (Ver también la sección sobre estructura cristalina y la Figura 3. Para más información ver las referencias [61Hol, 70 Yam, 71Dub1, 71Dub2, 72Has, 74Has, 74Hir1, 74Hir2, 76Ara]). (b) indica una vacante en el plano (0001). (c) Estructura parcialmente ordenada. ZrO<sub>y</sub> se puede considerar como el resultado de la transformación a alta temperatura del ZrO<sub>2</sub> donde la diferencia de población C entre consecutivos planos disminuye.

TABLA DE COORDENADAS EXPERIMENTALES CON LAS CUALES FUE  
CONSTRUIDA LA FIGURA 2

Temperatura, °C	Composición, %at.O	Ref. método	símbolo
<b>Líquido</b>			
1860	0.1		
1961	6.3		
1981	10.7	[77Ack],	pirometría (1)
2024	12.0		óptica (1)
2120	23.1		
2130	24.0		
2108	33.0		
2119	42.0		
2123	41.2	[77Ack],	espectrometría (2)
			de masas (2)
2128	40.3		
<b>Sólido</b>			
1872	5.6		
1918	9.0		
1968	10.7	[77Ack],	pirometría (3)
1970	19.5		óptica (3)
2087	31.9		
2065	50		
<b>MAXIMA SOLUBILIDAD DE OXIGENO EN (αZr)</b>			
1309	30.4		
1359	30.7		
1459	31.2	[61Geb]	resistividad (5)
1559	30.5		eléctrica en (5)
1660	31.7		equilibrio (5)
1759	32.5		
1273	29.8	[77Ack],	difusión sólido (6)
1532	30.6		sólido (6)
1816	32.9		
1885	33.4	[77Ack]	
1980	33.7		(7)
<b>BORDE INFERIOR DE ZrO<sub>2-x</sub></b>			
1259	66.5		
1459	66.5	[61Geb]	metalografía (9)
1601	63.5		
1660	63.2		
1759	63.0		

1300	65.8	[70Bou]	microcalorí- metría	(A) (A)
1815	63.0			
1875	62.7			
1945	62.6	[78Ack]		(F)
1970	62.8			
2020	62.6			
2045	62.2			
2009	62.8			
2055	62.4			
2091	62.2			
2144	61.6	[77Ack]		(V)
2202	61.3			
2244	61.1			
2252	61.1			
2313	60.8			
2377	61.4			
2404	61.6			
2685(15)	66.1	[77Ack]	Pirometría óptica	(I) (I)

Transformaciones de fase sólidas en  $ZrO_2$

2377	cúbico	tetragonal	[75Ack]	(N)
1205	tetragonal	monoclínico		(N)

Borde de la transformación

$ZrO_{2-x}$  (cúbico)/  $ZrO_{2-x}$  (cúbico + tetragonal)

1897	66.2	[80Rau]	espectrometría de masas	(X) (X)
2052	66.4			

Región de dos fases  $ZrO_{2-x}$  (Cúbico + tetragonal)

1567	66.4	[80Rau]	espectrometría de masas	(C) (C)
------	------	---------	----------------------------	------------

LEYENDAS DE LAS FIGURAS

Figura 1. Diagrama provisional a 1 atm. para el sistema Zr-O.

\_\_\_\_\_ evaluado                    - - - - - probable  
..... incierto                    - - - - - especulativo

Figura 2. Superposición de datos experimentales seleccionados con las líneas de fases mostradas en la Fig. 1 para temperaturas por encima de 850 C. Datos obtenidos por [77 Ack], [78 Ack], [78 Ack], [80 Rau] y [83 Gar]. Comparación de los diagramas Zr-O obtenidos por diferentes autores

- - - - - [54Dom]                    - - - - - [61Geb]  
\_\_\_\_\_ [67Ruh]                    \_\_\_\_\_ Fig. 1

FIGURA 3. Ordenamiento de oxígeno y solubilidad límite a baja temperatura en ( $\alpha$ Zr)

Superposición de datos experimentales con los correspondientes bordes mostrados en la Figura 1. Ver también Tabla 3.

La Figura 3 está realizada fundamentalmente en base a datos de [76Ara].

- Solubilidad límite de oxígeno en ( $\alpha$ Zr).[61Hol], rayos-x.
- Procesos de desorden.[74Hir2], difracción de neutrones.
- Procesos de desorden. [76Ara], calorimetría.
- △ Procesos de desorden.[76Ara], resistividad eléctrica.
- ⊕ Oxígeno ordenado, región de dos fases, ( $\alpha$ Zr) +  $ZrO_{2-x}$ (monoc.) [71dub1, 71Dub2], rayos-x, metalografía.
- ( $\alpha$ Zr), [71Dub1, 71Dub2], rayos-x , metalografía.
- $ZrO_z$ , [74Has], difracción de neutrones.
- \*  $ZrO_y$ , [71Dub1, 71Dub2], rayos-x .
- ◆ LPSS, [71Dub1, 71Dub2], rayos-x.
- ▼  $ZrO_x$ , [71Dub1, 71Dub2], rayos-x.

— }  
- - - } Bordes tomados de la Figura 1.  
· · · }

----- Solubilidad límite de oxígeno en ( $\alpha$ Zr), [54Dom], metalografía.

Figura 4: Sitios octaédricos. La unidad es  $Zr_6O$  y A, B y C son los tipos de sitios intersticiales en el plano (0001) en la estructura hcp del ( $\alpha Zr$ ). Según [74Hir1].

Figura 5: Dependencia de los parámetros de red en la estructura hcp en el Zr-O. Las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente en muestras recocidas a 600 °C. Valores según [68Yam].

○ [61Hol] - Rayos-x.

● [68Yam] - Rayos-x.

Figura 6: Dependencia con la composición del volumen y la relación axial de la unidad de celda hcp en Zr-O. Medidas realizadas a temperatura ambiente en muestras previamente tratadas a 600 °C.[68Yam].

○ [61Hol] - Rayos-x.

● [68Yam] - Rayos-x.

Figura 7: Región de dos fases ( $\alpha Zr$ ) +  $ZrO_{2-x}$  (cúbico): Actividades y coeficientes de actividad de Zr y  $ZrO_2$  en ( $\alpha Zr$ ) y  $ZrO_{2-x}$  (cúbico), como función de la temperatura y la composición de mutua coexistencia.[79Ack].

Figura 8: Energía libre de formación de  $ZrO_{2-x}$  (s) en el borde inferior, comparado con  $\Delta G_f^\circ (ZrO_2, s)$  y  $((2-x)/2) \Delta G_f^\circ (ZrO_2, s)$ . [79Ack].

Figura 9: Presión total de vapor y parcial de  $ZrO_2(g)$ ,  $ZrO(g)$ ,  $Zr(g)$  y  $O(g)$  sobre  $ZrO_{2-x}$  (cúbico), a 2500 °K como una función de la composición. [81Rau].

Figura 10: Posible diagrama p-T de fases para el Zr-O.[75Lev].

Fig. 1

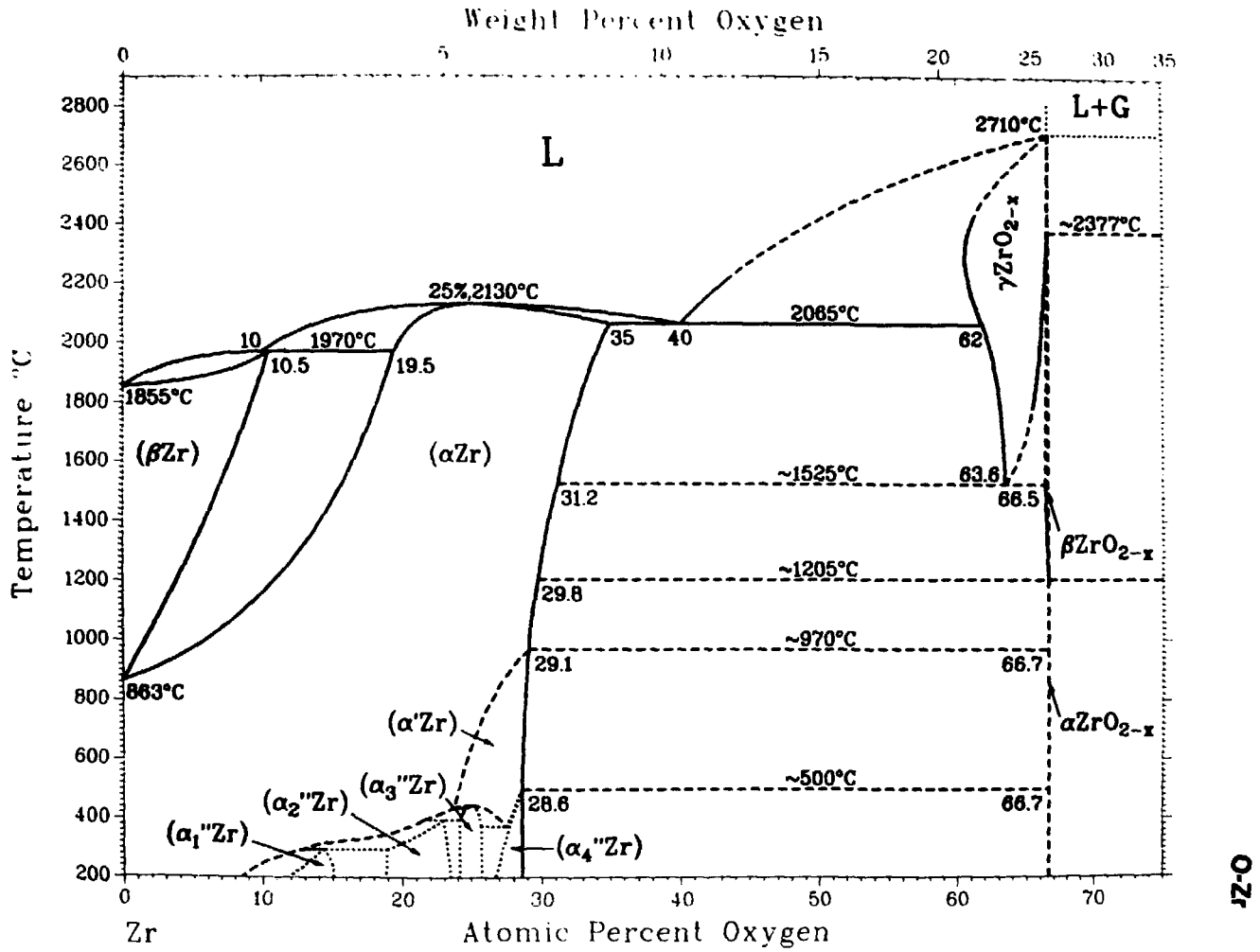




Fig. 2 Assessed Zr-O Phase Diagram for Temperatures Above 850 °C with Select Experimental Data

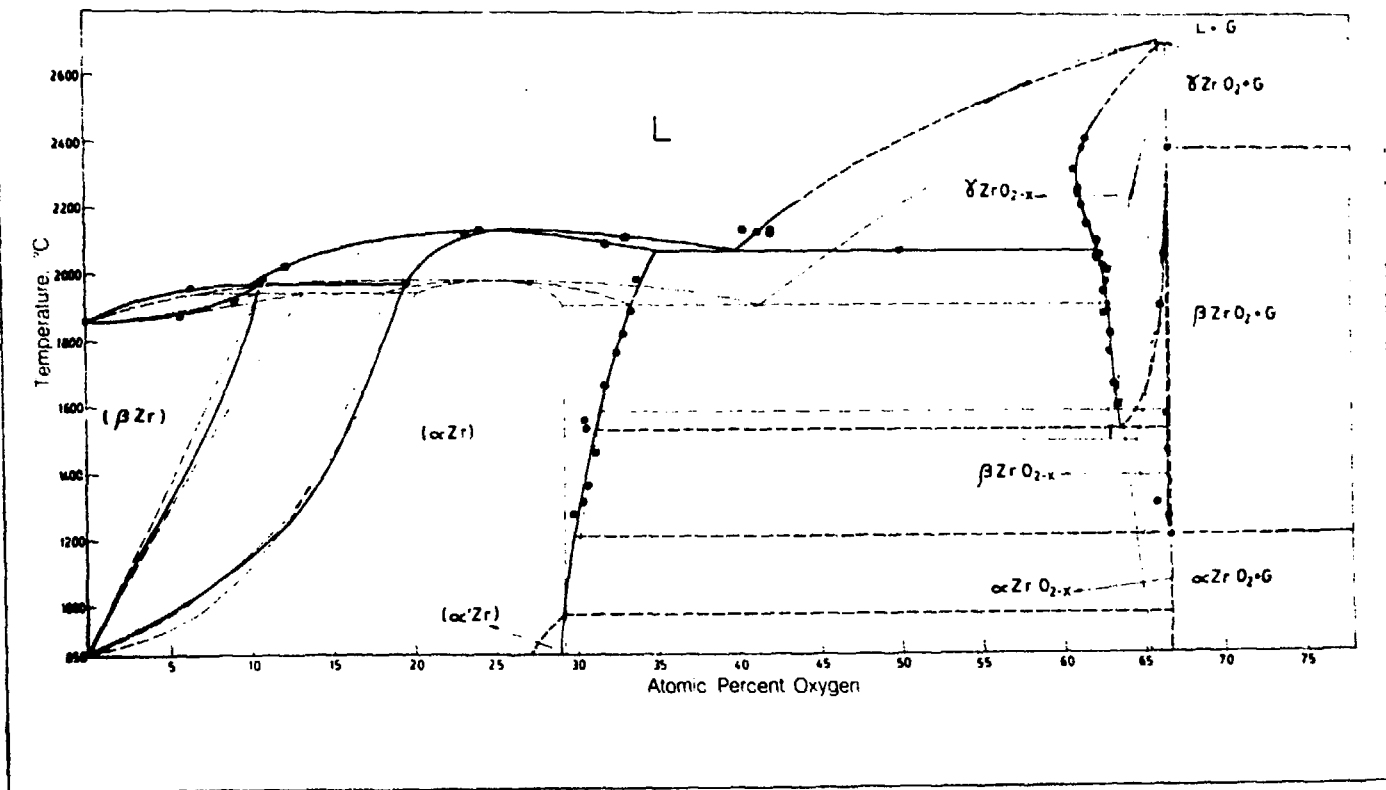


Fig. 2

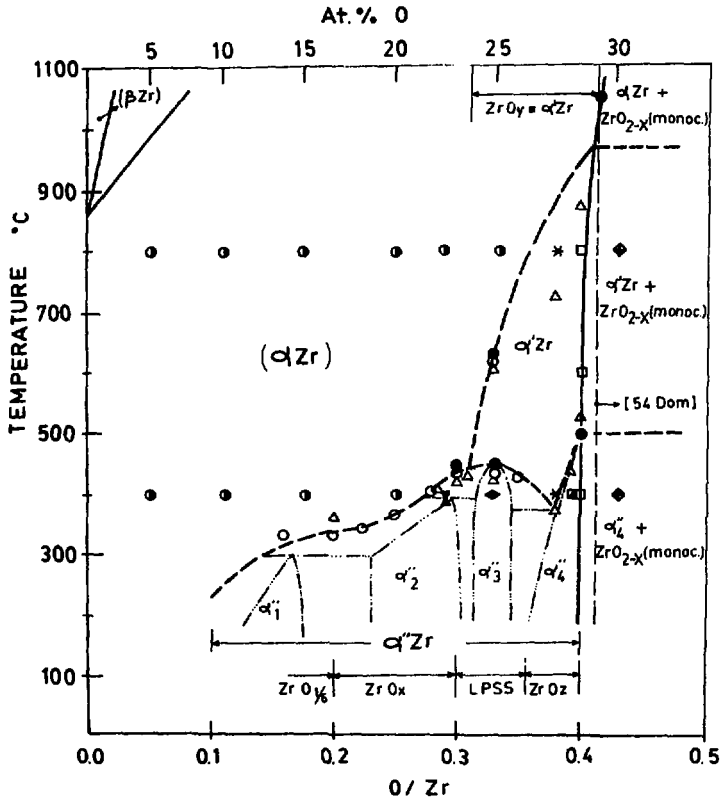


Fig. 3

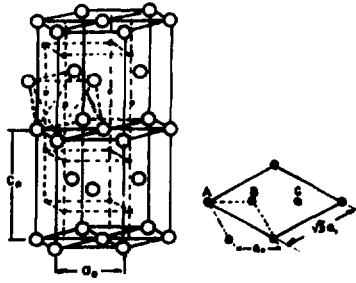


Fig. 4

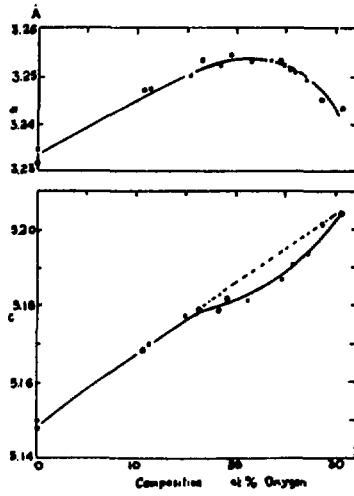


Fig. 5

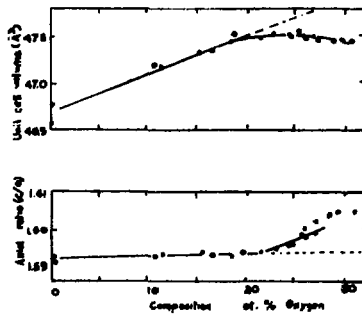


Fig. 6

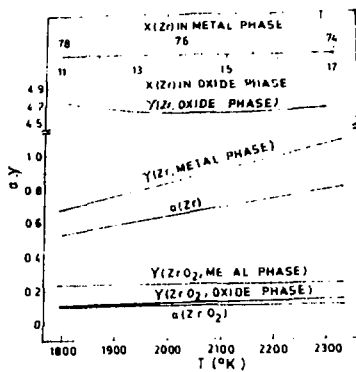


Figure 7

Fig. 7

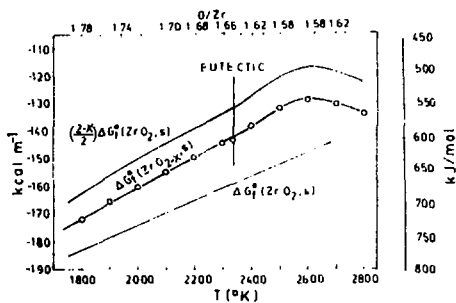


Fig. 8

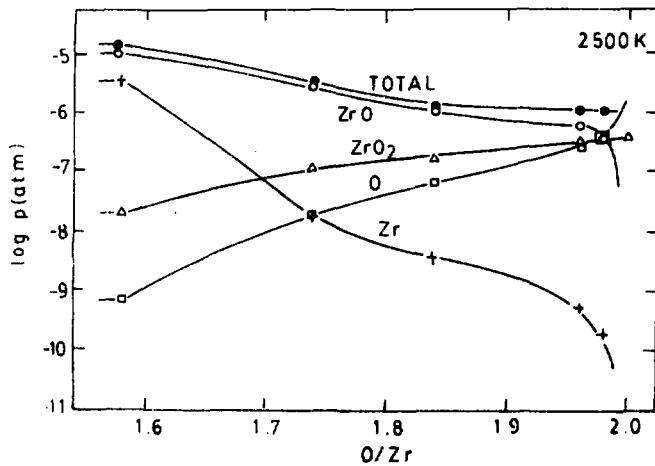


Fig. 9

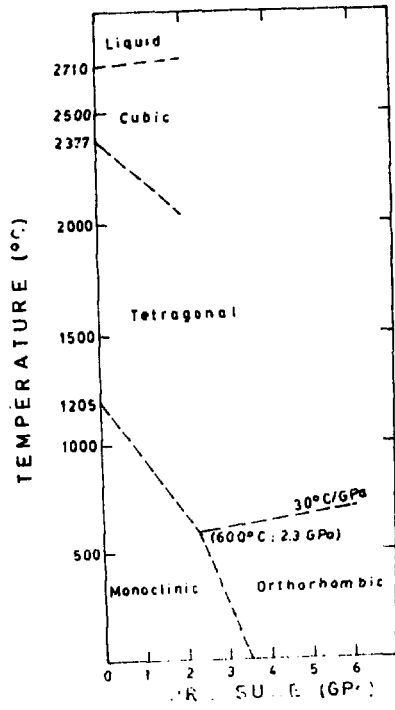


Fig.10