

TRABAJO ESPECIAL
CARRERA DE ESPECIALIZACIÓN EN
APLICACIONES TECNOLÓGICAS DE LA ENERGÍA
NUCLEAR

**SÍNTESIS DE CLORUROS
INFERIORES DE CIRCONIO**

Juan Pablo Gaviría

Directores
Dr. Daniel Miguel Pasquevich
Dra. Ana E. Bohé

Centro Atómico Balseiro
BIBLIOTECA
LEO BALDOV

Instituto Balseiro
Comisión Nacional de Energía Atómica
Universidad Nacional de Cuyo
Universidad de Buenos Aires
Diciembre 2002

ÍNDICE

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	
2.1 Concepto HALOX	2
2.2 Cloruros de circonio	3
2.2.1 Cuadro de síntesis	6
3. MATERIALES Y MÉTODOS	
3.1 Materiales utilizados	8
3.2 Equipamiento utilizado	8
3.3 Procedimiento	9
3.4 Obtención y análisis de los productos	11
3.5 Técnicas empleadas	12
4. RESULTADOS	
4.1 Análisis de errores de difracción de rayos X	16
4.2 Difractogramas de referencia de $ZrCl_2$ y $ZrCl_3$	19
4.3 Análisis de los difractogramas obtenidos	22
4.4 Análisis de Residuos en la zona de virutas	
4.4.1 Experimentos tipo I	23
4.4.2 Experimentos tipo II	32
4.4.3 Experimentos tipo III	35
4.4.4 Experimento tipo IV	37
4.5 Análisis del depósito sobre cuarzo	
4.5.1 Experimento 8	38
4.5.2 Placas de cuarzo	40
4.5.3 Experimento tipo VI	43
4.6 Cuadro de Experimentos	44
4.7 Tabla de fases de DRX	46
4.8 Tabla de resultados de EDX	
4.8.1 Residuos en la zona de virutas	47
4.8.2 Depósito sobre cuarzo	48
5. DISCUSIÓN	
5.1 Difractogramas de $ZrCl_2$ y $ZrCl_3$	50
5.2 Análisis del rol de la pared de cuarzo	50
5.3 Propuesta de un mecanismo de reacción	57
6. CONCLUSIONES	60
7. TRABAJO FUTURO	61
8. REFERENCIAS	62

1. RESUMEN

Este estudio está íntimamente relacionado con el concepto HALOX de acondicionamiento de combustibles gastados de reactores de investigación. En este proyecto se propone llevar a cabo el acondicionamiento a través de cloraciones selectivas de los elementos que conforman el combustible gastado.

En el presente trabajo se estudiaron las condiciones fisicoquímicas bajo las cuales se produce la formación de los cloruros inferiores de zirconio a través de la reacción de circonio metálico con tetracloruro de circonio en estado gaseoso en un reactor de cuarzo.

Se comenzó realizando un exhaustivo análisis crítico de la información publicada referente al tema. La misma data de los años 1960-80; en general es poco específica en cuanto a condiciones fisicoquímicas y materiales utilizados en la síntesis. Por esta razón se prestó especial atención a ordenar, clasificar, y confrontar los resultados publicados entre los diferentes autores a los efectos de revelar coincidencias y contradicciones.

La parte experimental consistió en llevar a cabo un conjunto de síntesis bajo diferentes condiciones de reacción y con reactores diseñados para poner de manifiesto los fenómenos involucrados durante las mismas. En cada reacción se analizó el producto obtenido sobre las virutas de zirconio y el depósito formado sobre el cuarzo del reactor. Los productos obtenidos dependieron fuertemente del diseño de reactor.

Se observó que cuando la distancia entre el circonio y la pared del reactor es mayor existe una tendencia a la formación de los cloruros inferiores de circonio, mientras que en los reactores donde esta distancia es muy pequeña la reacción tiende a seguir otro camino sin formación de cloruros inferiores. El análisis sobre el circonio atacado mostró la formación de óxidos estequiométricos y no estequiométricos de circonio.

Los análisis efectuados sobre el depósito formado sobre la pared del reactor mostraron que posiblemente se trate de una mezcla de intermetálicos Si_xZr_y y óxido de circonio. La alta conductividad eléctrica del depósito apoya esta hipótesis.

La presencia de oxígeno en el circonio y de compuestos Si-Zr en la pared del reactor revela que existe una interacción entre el cuarzo y los reactivos.

Esta interacción se llevaría a cabo en fase gaseosa ya que también se observó contaminación de los reactivos en reactores de diseño tal que el circonio no estaba en contacto directo con el reactor.

Finalmente haciendo un análisis global de todo el conjunto de experiencias se propone un posible mecanismo que interprete los caminos de reacción en este complejo sistema.

2. INTRODUCCIÓN

2.1 Concepto HALOX

Los combustibles más ampliamente utilizados en reactores de investigación y desarrollo consisten de una dispersión de partículas de una sustancia que contiene uranio (tal como Al_xU_y , Si_xU_y o Mo_xU_y) en una matriz de aluminio. Esta dispersión se encuentra a su vez dentro de una vaina contenedora. La vaina es de una aleación de aluminio.

La CNEA está investigando un proceso químico adecuado para estabilizar este tipo de combustibles gastados. La estabilización es fundamental para asegurar la contención de las sustancias radiactivas cuando se disponga definitivamente el combustible gastado en un repositorio geológico profundo.

Para ello se está desarrollando el concepto denominado HALOX, basado en la aplicación de dos tratamientos químicos sucesivos: HALogenación y OXidación [1-3].

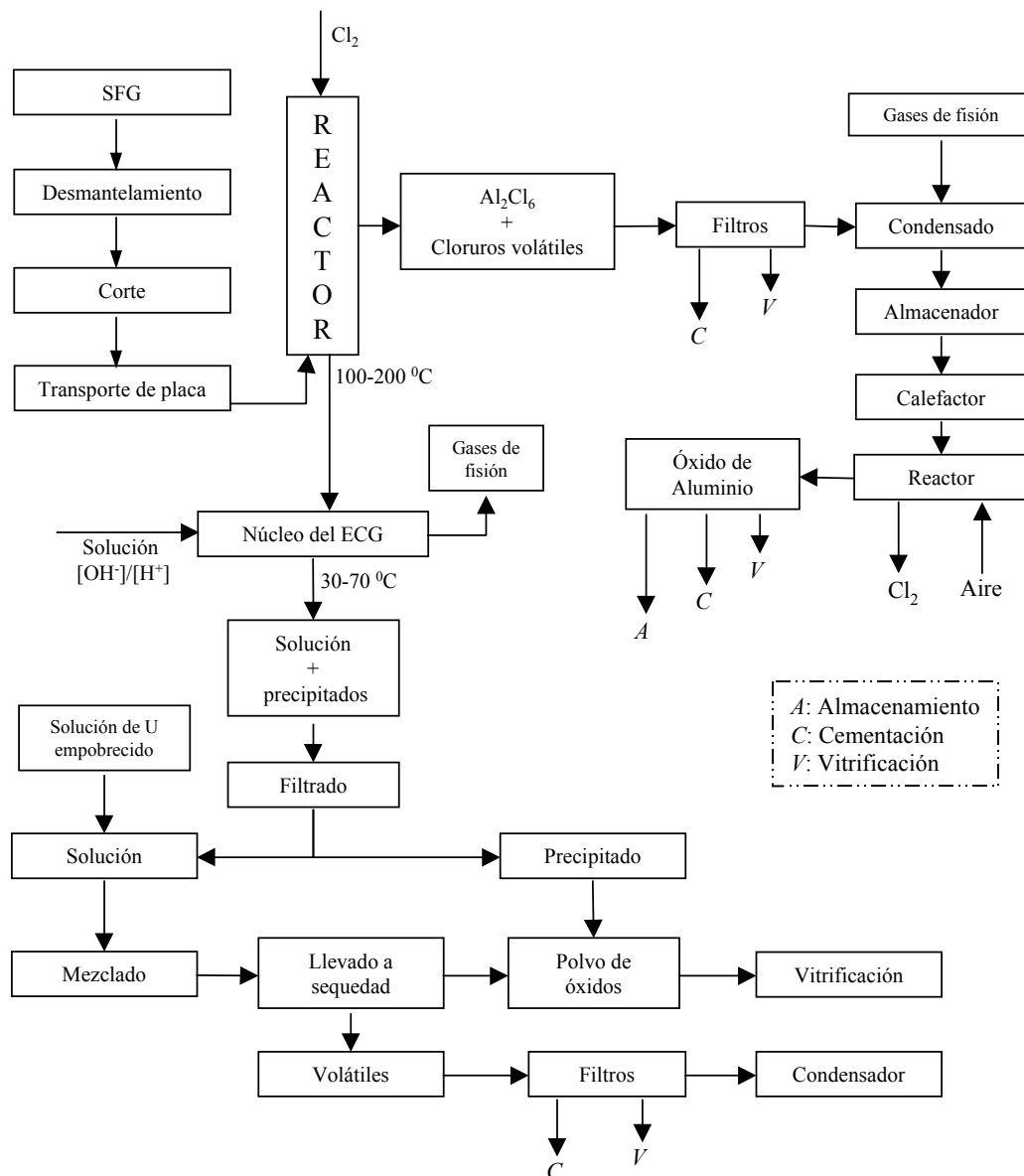


Figura 2.1. Esquema del proceso HALOX.

El primer tratamiento químico se utiliza en la separación selectiva del aluminio y el segundo convierte al material combustible (por ej. Si_xU_y o Mo_xU_y) en óxido, el cual es una forma química mucho más estable. Esta mayor estabilidad es beneficiosa para su posterior tratamiento en matriz inerte (vitricación).

En la Figura 2.1 se muestra un esquema del proceso HALOX.

El método HALOX es de vía seca, por lo que no presenta el inconveniente de tener que tratar grandes volúmenes de líquidos radiactivos como sucede en la técnica de extracción por solventes, que es la que se utiliza en la actualidad para procesar los combustibles nucleares gastados [4,5].

La separación selectiva del aluminio se lleva a cabo a través de una cloración selectiva. Es fundamental entonces encontrar las condiciones para las cuales se logre clorar al aluminio de la vaina, y no al material combustible. Para ello es necesario también conocer las condiciones de cloración de los elementos que posee el material combustible. Éste consta de uranio no fisionado, productos de fisión y elementos transuránidos provenientes de capturas neutrónicas.

Uno de los productos de fisión mayoritarios es el Zr. Por ello es que en este trabajo se decidió estudiar los mecanismos de síntesis de los distintos cloruros de este elemento.

2.2 Cloruros de Circonio

La mayor parte de la química del circonio está asociada con el estado tetravalente. El tetracloruro de circonio es fácilmente sintetizado haciendo fluir cloro gaseoso sobre circonio metálico por encima de los 300 °C. Es un sólido blanco a temperatura ambiente que reacciona rápidamente en presencia de humedad formando HCl y un oxicloruro amorfo.

Su presión de vapor ha sido medida por Palko et al. [6] en el rango de temperatura 480-750 K, usando tres técnicas diferentes: el método del diafragma para el rango de presión de 10-1000 mmHg, el del puente capilar para el rango 1000-9000 mmHg, y un manómetro de estaño fundido para presiones superiores a 10000 mmHg. Métodos de presión de vapor estática han sido utilizadas por varios autores [7-10]. Las presiones obtenidas en estas investigaciones concuerdan en un $\pm 15\%$. El ajuste lineal de todos estos datos experimentales [11] resulta en las siguientes ecuaciones para la variación de la presión de vapor en equilibrio con el estado sólido y líquido:

$$\text{Equilibrio sólido-gas: } \langle \text{ZrCl}_4 \rangle: \log p \text{ (mmHg)} = -5409 T^{-1} + 11.78(400-710 \text{ K}) \quad (2.1)$$

$$\text{Equilibrio líquido-gas: } \{ \text{ZrCl}_4 \}: \log p \text{ (mmHg)} = -3580 T^{-1} + 9.21 \quad (710-800 \text{ K}) \quad (2.2)$$

El punto de fusión del ZrCl_4 es 710 K [6,7,9]. La temperatura de sublimación es 608 K. La fase líquida es por lo tanto termodinámicamente inestable a presión atmosférica.

A diferencia del ZrCl_4 , la información disponible en la literatura acerca de la química y propiedades de los cloruros inferiores de circonio (ZrCl_3 , ZrCl_2 , ZrCl) es sumamente escasa. Swaroop y Flengas [12, 13] sintetizaron ZrCl_3 y propusieron una estructura cristalina que no concordó con la encontrada por Dahl [14], Watts [15] y posteriormente Corbett [16]. Watts propuso que los datos reportados por Swaroop y Flengas corresponden a una estructura particular caracterizada por una estructura laminar con un alto desorden cristalino, por lo que existirían dos fases de ZrCl_3 : la forma α reportada por Swaroop y la forma β reportada por el propio Watts. Para Corbett [16] el producto obtenido por Swaroop no se trataría de ZrCl_3 puro sino de una mezcla de ZrCl y ZrCl_3 .

El ZrCl_3 ha sido preparado reduciendo ZrCl_4 gaseoso con hidrógeno atómico a 300 °C [15]; reducción de ZrCl_4 líquido con Zr a una presión de 6 bares de ZrCl_4 a 410 °C [12], y a 50 bares a 500 °C [18].

Copley y Shelton [17] propusieron la formación de $ZrCl_3(s)$ no estequiométrico que se dismuta entre $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ para formar $ZrCl_{2.8}$ y $ZrCl_4(g)$, y entre $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ para formar $ZrCl_{1.6}(s)$ y $ZrCl_4(g)$.

Swaroop y Flengas [19] también sintetizaron y propusieron una estructura cristalina para $ZrCl_2$. Struss y Corbett [20] citaron que la reacción de $ZrCl_3$ con Zr produce $ZrCl_2$ a $675\text{ }^{\circ}\text{C}$ luego de 2.5-3 días de calentamiento. Reportaron que el Zr en exceso reacciona con $ZrCl_4$ produciendo, después de 12 días, los tres cloruros de circonio inferiores: $ZrCl$ a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $ZrCl_2$ entre 600 y $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, y $ZrCl_3$ a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. La estructura cristalina encontrada no concordó con la propuesta por Swaroop [19]. En otro trabajo, Corbett atribuyó las diferencias a que en realidad Swaroop había obtenido ZrO_2 monoclinico y no $ZrCl_2$ [16].

El monocloruro de circonio puede prepararse a partir de la reacción de $ZrCl_4$ con Zr a muy altas temperaturas: calentamiento entre 600 y $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ [16], aumentando la temperatura de reacción de 500 a $825\text{ }^{\circ}\text{C}$ por varios días [22], y en vacío a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ [23]

Struss y Corbett [20] observaron en el calentamiento de $ZrCl_4$ y Zr en un tubo sellado de tantalio a temperatura entre 500 y $675\text{ }^{\circ}\text{C}$ la formación de cristales verdes y un depósito gris metálico. Los cristales verdes fueron identificados como $ZrCl_3$ por medio de DRX en buena concordancia con los determinados por Watts [15] para la forma β , mientras que el depósito fue atribuido a una mezcla de $ZrCl$ y $ZrCl_2$. Posteriormente fueron preparados monocristales de $ZrCl$ [21] con el propósito de realizar un análisis detallado de los datos de difracción. Las propiedades gráficas y la conducción anisotrópica manifestada por este monocloruro ha sido atribuido a las débiles interacciones cloro-cloro entre estas láminas.

Su alta estabilidad térmica y punto de fusión, $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, también han sido determinadas por Daake y Corbett [24]. Estos autores determinaron las presiones de vapor de $ZrCl_4$ sobre el sistema $Zr-ZrCl$ con un error de $\pm 10\%$. Las presiones de equilibrio fueron aproximadamente 1 y 2.9 atm a 900 y $970\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

En la Figura 2.2 se ha graficado el diagrama de fases del $ZrCl_4$ (ecuaciones 2.1 y 2.2), y se muestra la ubicación de las condiciones experimentales en las que utilizaron el $ZrCl_4$ en la zona de reacción algunos de los autores.

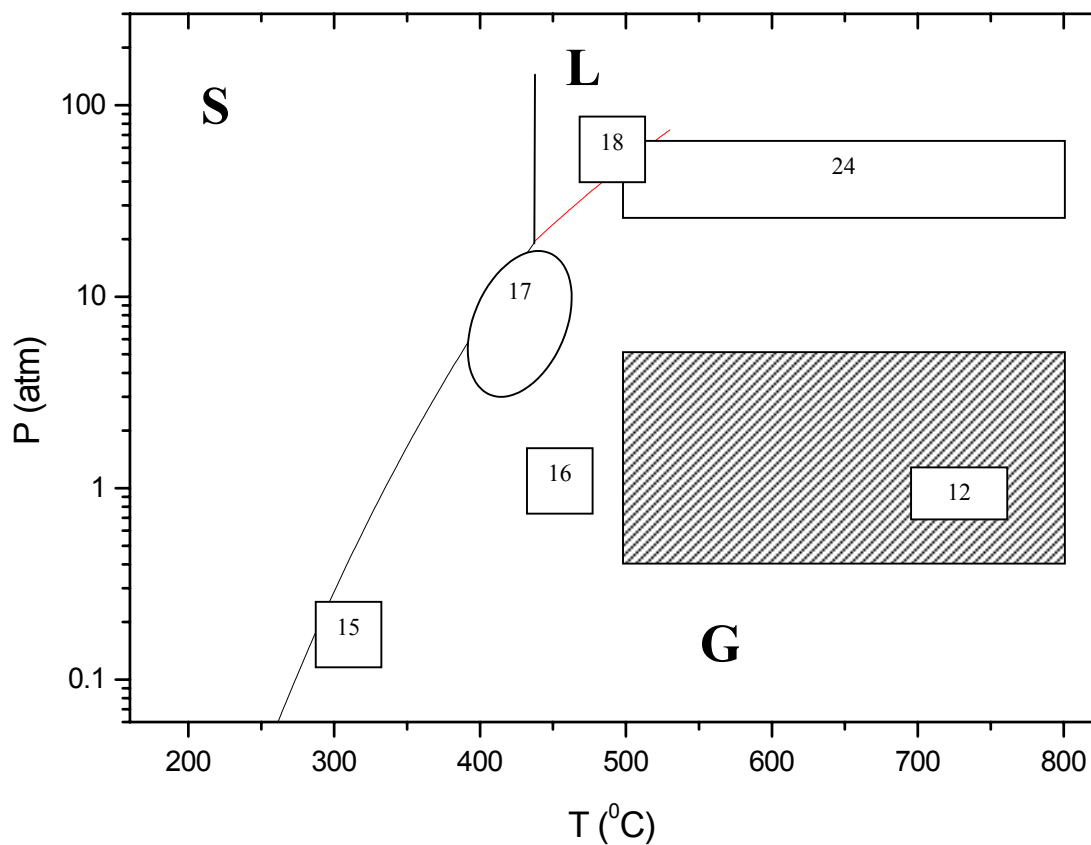


Figura 2.2. Diagrama de fases de $ZrCl_4$. (Punto de sublimación = $331\text{ }^{\circ}C$, Punto triple = $437\text{ }^{\circ}C - 19\text{ atm}$)
 El cuadro rayado representa las condiciones utilizadas en este trabajo; 12) Swaroop ($ZrCl_4 + Zr = ZrCl_3$); 15) Watts ($ZrCl_4 + H_2 = ZrCl_3$); 16) Corbett ($ZrCl_4 + ZrCl = ZrCl_3$); 17) Copley ($ZrCl_4 + Zr = ZrCl_3$); 18) Efimov ($ZrCl_4 + Zr = ZrCl_3$); 24) Corbett ($ZrCl_4 + Zr = ZrCl_3$).

2.2.1 CONDICIONES UTILIZADAS POR DISTINTOS AUTORES EN LA SÍNTESIS DE CLORUROS INFERIORES DE CIRCONIO

Autor	Sistema de Reacción	Condiciones experimentales	Reactor
Ruff [25]	$\text{Al (polvo)} + \text{ZrCl}_4(\text{g}) = \text{ZrCl}_3$	300 °C	
Swaroop [12]	$\text{Zr (polvo)} + \text{ZrCl}_4(\text{g}) = \text{ZrCl}_3$	extremo frío 330 °C extremo caliente 700-750 °C 1 atm	reactor de cuarzo forrado con platino o zircalloy
Larsen [26]	$\text{Zr (polvo)} + \text{ZrCl}_4(\text{g}) = \text{ZrCl}_3$	200 °C - 700 °C 5-15 bares	tubo sellado de cuarzo calentado uniformemente, dentro de tubo presurizado de acero.
Schlafer [27]	$\text{Zr (polvo)} + \text{ZrCl}_4(\text{g}) = \text{ZrCl}_3$	400 – 500 °C	
Watts [28]	$\text{ZrCl}_4(\text{g}) + \text{H (atómico)} = \text{ZrCl}_3$	400 – 500 °C	cuarzo
Copley [17]	$\text{Zr (lámina)} + \text{ZrCl}_4(\text{l}) = \text{ZrCl}_3$	410 °C, 6 bares, 2-3 días	
	$\text{ZrCl}_3 = \text{ZrCl}_2 + \text{ZrCl}_4$	115 – 300 °C	
	$\text{ZrCl}_{2,8} = \text{ZrCl}_{1,6} + \text{ZrCl}_4$	310 – 450 °C	
Swaroop [19]	$\text{ZrCl}_3 + \text{Zr} = \text{ZrCl}_2$	675 °C, 2.5-3 días	reactor de cuarzo forrado con platino o zircalloy
Corbett [20]	$\text{Zr (láminas)} + \text{ZrCl}_4 = \text{ZrCl}_3 + \text{ZrCl}_2 + \text{ZrCl}$	extremo frío 500 °C extremo caliente 600 °C 12 días	tantalio
	$\text{Zr (láminas)} + \text{ZrCl}_{1,3-1,4} = \text{ZrCl}$	625 °C, 5 días	
	$\text{ZrCl} = \text{Zr} + \text{ZrCl}_4$	610 °C, vacío	
	$\text{ZrCl}_{1,4} + \text{ZrCl}_3 = \text{ZrCl}_{2,06} + \text{ZrCl}_3 + \text{ZrCl}_2$	600 – 650 °C, 3-4 días	
Pascal [29]	$\text{ZrCl}_4 + \text{Zr} = \text{ZrCl}_3$	330 – 460 °C	
	$\text{ZrCl}_3 = \text{ZrCl}_2 + \text{ZrCl}_4$	460 – 580 °C	
	$\text{ZrCl}_2 = \text{Zr} + \text{ZrCl}_4$	> 580 °C	
Corbett [24]	$\text{Zr (virutas)} + \text{ZrCl}_4 = \text{ZrCl}$	800 – 850 °C, 30-40 atm 1-2 semanas	tantalio
Efimov [18]	$\text{Zr (virutas)} + \text{ZrCl}_4(\text{l}) = \text{ZrCl}_3$	500 °C, 50 atm	
Efimov [23]	$\text{Zr (virutas)} + \text{ZrCl}_4(\text{g}) = \text{ZrCl}$	800 °C, vacío	

Autor	Sistema de Reacción	Condiciones experimentales	Reactor
Corbett [21]	$Zr + ZrCl_4 = ZrCl$ (policristalino)	600 – 650 °C, 24 días	reactor sellado de tantalio
	Zr (virutas) + $ZrCl_4 = ZrCl$ (monocristalino)	600 – 800 °C, 24 días	
Hwang [30]	Zr (virutas) + $ZrCl_4 = ZrCl$	500 – 800 °C	reactor sellado de tantalio
Watts [15]	$ZrCl_4 + H_2 = ZrCl_3$	300 °C, varias semanas	ampolla sellada de cuarzo

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 MATERIALES UTILIZADOS

Circonio: En las síntesis se utilizaron virutas de zirconio Alfa Products (99.9995%). En el análisis de errores de la técnica de rayos X también se utilizó Crystal Bar Alfa y Zr Banarquel.

Cloro: Indupa Argentina (99.9%)

ZrCl₄: Fluka AG, grado de pureza: pract. >98% (Cl)

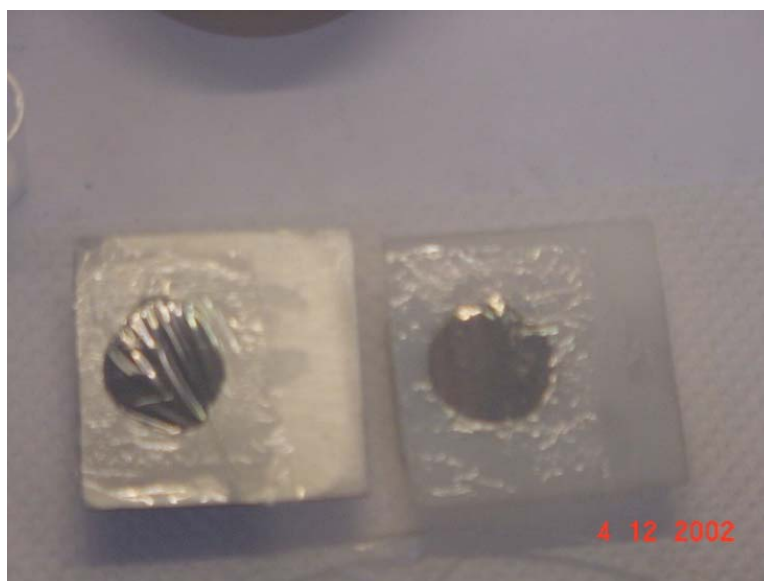
3.2 EQUIPAMIENTO UTILIZADO

3.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Para obtener los difractogramas de Rayos X se empleó un equipo Philips PW 1310/01. La radiación empleada fue proveniente de un tubo con ánodo de cobre y filtrada con una lámina de níquel (radiación Cu K_α, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$). El goniómetro se calibró con una pastilla de silicio como patrón externo. La velocidad de barrido fue de $1.5^{\circ} (2\theta) / \text{min}$.

Se utilizaron tres tipos de portamuestras:

- Convencional de vidrio (tipo A)
- Convencional de aluminio (tipo B)
- Especial para muestras hidrolizables (tipo C) [31]



Fotografía 3.1. Portamuestras especiales para muestras hidrolizables. Puede apreciarse la película de mylar colocada para impedir la degradación de la muestra.

3.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Se utilizó un equipo Philips 515 con analizador dispersivo en energía (EDX).

3.3 PROCEDIMIENTO

Se llevaron a cabo 6 tipos diferentes de síntesis:

3.3.1 EXPERIMENTOS TIPO I

En este tipo de experiencias se hizo reaccionar virutas de circonio con cloro gaseoso para obtener $ZrCl_4$ in-situ, y luego se llevó el sistema a condiciones tales para producir la reacción entre el $ZrCl_4$ gaseoso y el circonio remanente.

Para ello se colocaron virutas de Zr dentro de un tubo de cuarzo que fue previamente evacuado y mantenido en vacío ($1.3 \cdot 10^{-4}$ atm) durante 1 hora antes de que el Cl_2 gaseoso fuera introducido y el tubo sellado y calentado por encima de $250^\circ C$. A esta temperatura el cloro reacciona con el Zr para formar “in-situ” $ZrCl_4$ gaseoso.

Se utilizaron reactores de dos tamaños diferentes: de 40 cm de largo y 1.5 cm de diámetro interno (70.7 cm^3) y de 16 cm de largo y 2.3 cm de diámetro interno (115 cm^3).

El tubo de cuarzo se colocó en un horno eléctrico por un tiempo y a una temperatura dada tal que se produzca la reacción $Zr - ZrCl_4$. Se realizaron experiencias en el intervalo $500 - 800^\circ C$.



Figura 3.1. Esquema de reactor tipo I. Las virutas de circonio se hallan en contacto con la pared de cuarzo del reactor.

3.3.2 EXPERIMENTOS TIPO II

Es idéntico al tipo I, con la diferencia de que el circonio metálico se colocó en un tubo más delgado de cuarzo y abierto en sus extremos, y éste a su vez dentro del tubo sellado de cuarzo.

3.3.3 EXPERIMENTOS TIPO III

En este tipo de experiencias se hizo reaccionar $ZrCl_4$ con virutas de Zr. Éstas fueron colocadas dentro de una cápsula de tantalio, usada como un crisol inerte.

El reactor fue un tubo de cuarzo más pequeño que los del tipo I, que consta de un extremo denominado *frío* en donde se coloca el $ZrCl_4$ y un extremo denominado *caliente* en donde se encuentran las virutas de circonio.

El llenado del reactor se lleva a cabo en una caja de guantes con atmósfera de argón, puesto que el $ZrCl_4$ es altamente higroscópico. El reactor es sellado haciendo vacío y calentando una sección delgada, la que es obturada por la diferencia de presión generada. Una vez concluida esta operación el reactor está listo para ser colocado en el horno.

En el extremo *caliente* es en donde se produce la reacción entre el circonio metálico y $ZrCl_4$ gaseoso. Se realizaron experiencias en temperaturas en el rango de 800 – 950 °C.

El extremo *frío* se mantiene a 200 °C. De aquí proviene el $ZrCl_4$ gaseoso que reaccionará con el circonio.

La presión de vapor del $ZrCl_4$ es entonces la presión de equilibrio a la temperatura del extremo frío. De la ecuación (2.1), $P_{ZrCl_4(200\text{ C})} = 0.003$ atm.

Durante la reacción se forma un depósito sobre la superficie de cuarzo del reactor. Como ésta es curva se colocan al costado de la cápsula de tantalio dos placas de cuarzo con el fin de tener una superficie plana donde crezca el depósito y así poder obtener difractogramas de mejor calidad.

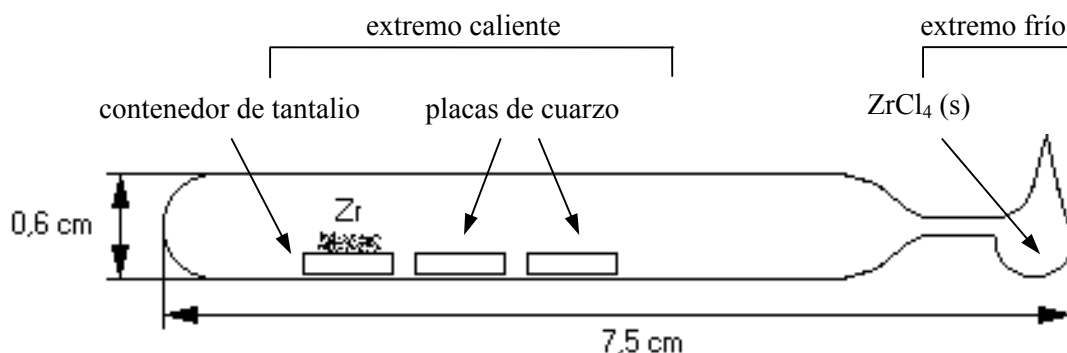


Figura 3.2. Esquema de reactor tipo III.

3.3.4 EXPERIMENTOS TIPO IV

El diseño es igual al tipo III, con la diferencia de que las virutas de circonio se colocaron dentro de un tubo de zircalloy y el diámetro del reactor es mayor (2.3 cm). Este diseño tiene como objeto aumentar la distancia efectiva entre las virutas y la pared del reactor.

3.3.5 EXPERIMENTOS TIPO V

El reactor es como el del tipo III con el agregado de una ampolla que contiene Cl_2 . El objeto de esta ampolla es tener dos fuentes de $ZrCl_4$: el colocado como reactivo en el extremo frío, y el producido in-situ entre el Cl_2 y las virutas de Zr.

3.3.6 EXPERIMENTOS TIPO VI

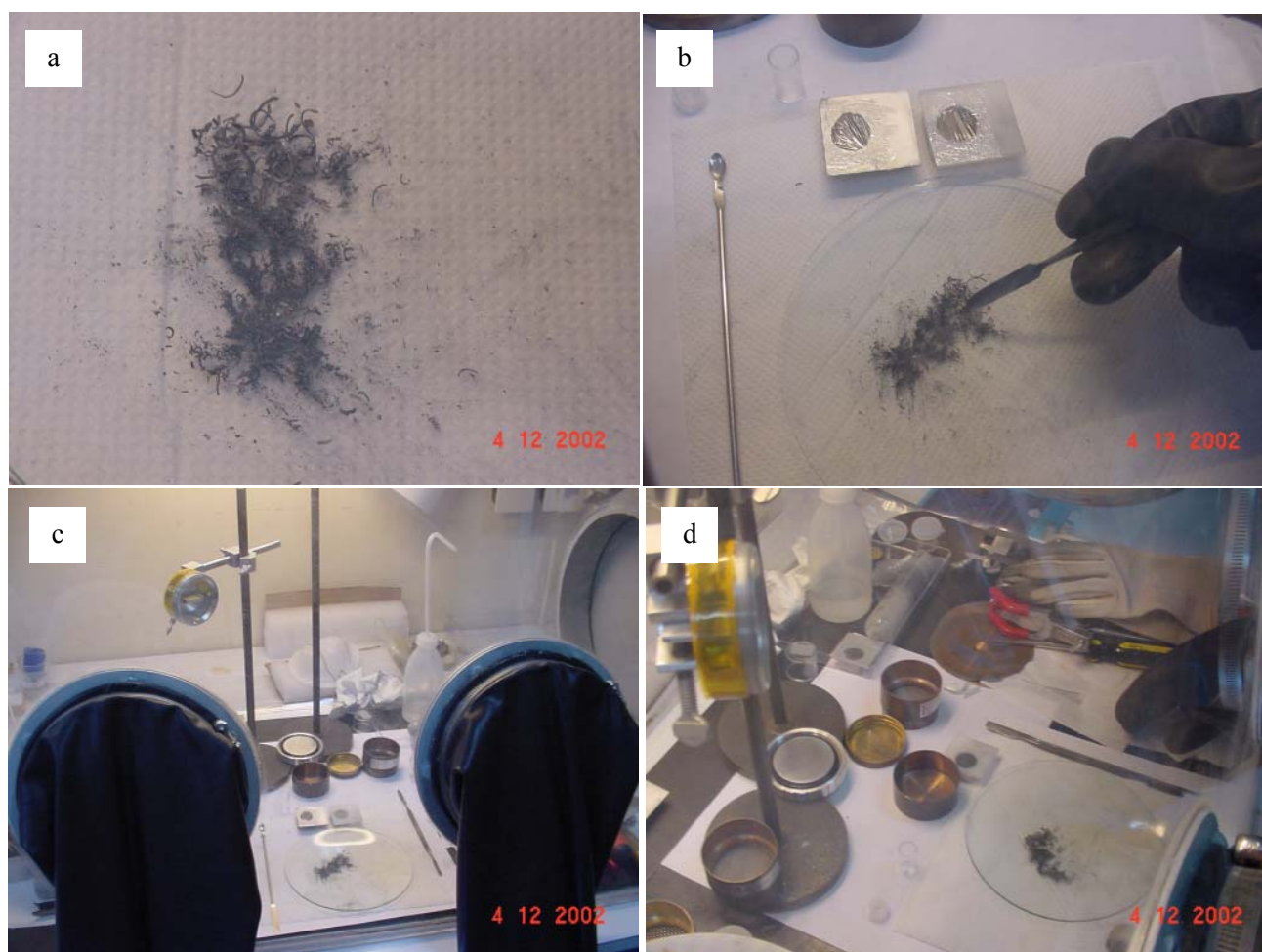
Es igual al experimento tipo III, pero no se colocaron las virutas de Zr. Por lo tanto el sistema de reacción es $ZrCl_4$ gaseoso y el SiO_2 del reactor.

3.4 OBTENCIÓN Y ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS

Luego de la reacción las muestras encapsuladas fueron enfriadas al aire (quencheado) y extraídas del tubo de cuarzo a temperatura ambiente. Todas las manipulaciones de los productos de reacción se llevaron a cabo en una caja de guantes con atmósfera de argón.

Las virutas no reaccionadas fueron separadas por medio de tamices. Los productos de reacción, que lucían como un polvo fino negro, se examinaron por DRX, SEM y EDX. Los difractogramas fueron realizados en un amplio rango de valores de 2θ , entre 5° y 90° , en atmósfera de argón. Para los productos hidrolizables (cloruros de circonio) se utilizó un portamuestra especial con película de myler. El myler posee una sola línea en la zona de $2\theta = 26$. Los resultados de los análisis efectuados sobre los residuos en la zona de virutas se muestran en la Sección 4.4.

En todas las clases de experimentos se observó un depósito negro crecido sobre la superficie del reactor. Para poder analizarlo por difracción de rayos X se colocaron en los experimentos Tipo III y V placas planas de cuarzo. Los resultados de los análisis realizados sobre el depósito formado sobre cuarzo se muestran en la Sección 4.5.



Fotografía 3.2. a) polvo y residuos de virutas resultantes luego de una síntesis. b) implementos utilizados en la preparación de la muestra para el análisis. c) vista frontal de la caja de guantes. d) vista lateral de la caja de guantes. Pueden observarse los tamices y demás utensilios utilizados.

3.5 TÉCNICAS EMPLEADAS

3.5.1 DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X DE POLVOS

3.5.1.1 Difracción de rayos X

Debido a que el espaciado interatómico en un sólido es del mismo orden que la longitud de onda de los rayos X, una estructura cristalina puede actuar como red de difracción. Los electrones de cada átomo interactúan con la radiación y se transforman en emisores secundarios. El ordenamiento de las unidades estructurales del sólido genera un patrón de interferencia que da máximos de intensidad difractada para ciertas direcciones en el espacio. Una descripción de la distribución espacial de los máximos de difracción viene dada por la ley de Bragg [32]. Esta descripción es equivalente a considerar planos reticulares como reflectantes (ángulo de incidencia igual al de emergencia). Por ejemplo en la Figura 3.3 se representa un conjunto de planos atómicos espaciados entre sí la distancia d . Un haz de rayos X de longitud de onda λ incide con un ángulo θ y se “refleja” con el mismo ángulo. Cada rayo individual emergente interferirá con otro de modo que la intensidad resultante dependerá de la correspondiente relación de fase. Si consideramos que los rayos del haz incidente se hallan todos en fase, la relación de fases para los rayos reflejados dependerá del ángulo de incidencia y del espaciado d . Por ejemplo, la diferencia de recorrido de los dos rayos superiores es $2d \sin\theta$. Si para ese ángulo de incidencia se obtiene un máximo de intensidad emergente los rayos están en fase, lo cual significa que la diferencia de recorrido mencionada debe ser un número entero de longitudes de onda, $n\lambda$. Por lo tanto la condición para los máximos de difracción viene dada por:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

que es la expresión de la ley de Bragg. El valor de n en la ecuación (3.1) es denominado orden y tiene en cuenta que dado un máximo para el cual el defasaje corresponda a λ , para sucesivos ángulos de incidencia mayores, los máximos corresponderán a diferencias de fase entre rayos mayores, es decir 2λ , 3λ , 4λ , etc.

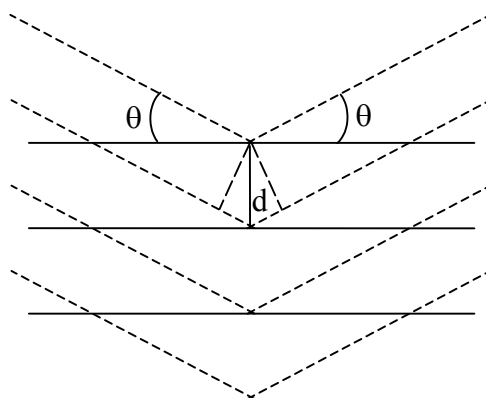


Figura 3.3. Construcción geométrica para la deducción de la ley de Bragg.

3.5.1.2 Método de polvos

Existen diversas técnicas de difracción de rayos X, las cuales pueden dividirse en dos grupos. Aquellas que utilizan monocristales y las que emplean un material policristalino, ya sea compacto o en polvo. Un sólido policristalino es aquel compuesto por un conjunto de pequeños cristales o granos. En el caso de un polvo, cada partícula puede estar constituida por un gran número de granos.

Las técnicas de difracción en sólidos policristalinos se identifican con la denominación de método de polvos. La interpretación del resultado de la incidencia de un haz de rayos X monocromático puede realizarse empleando la ley de Bragg. Si la orientación de los granos es al azar, siempre habrá un número de cristalitos orientados de manera que algún conjunto de planos cristalinos satisfagan la ecuación (4.1). Los haces difractados se ubican en conos centrados en el eje del haz incidente. El ángulo mitad de cada cono es 2θ .

Según sea el método de detección de la radiación difractada, es el nombre de la técnica particular.

En el método de Debye-Scherrer [32], la muestra se coloca, dentro de una cámara cilíndrica, en un capilar y alrededor de éste se ubica una película fotográfica con dos perforaciones que quedan alineadas para permitir pasar el haz incidente. El revelado de la película permite detectar la intersección de los conos de difracción como líneas curvas. De la separación entre las líneas curvas y el radio de la cámara es posible calcular los ángulos característicos de difracción.

Cuando la detección de la radiación se realiza mediante contadores electrónicos, la técnica se denomina difracción de polvos. En un difractómetro [32] la muestra se coloca en un portamuestras plano, el cual a su vez se ubica en una cámara, denominada goniómetro, que permite cambiar la orientación del plano de la muestra respecto del haz incidente. En la Figura 3.4 se representa la geometría de un difractómetro de polvos. En esta figura, si θ es el ángulo de Bragg para un determinado tipo de planos (un dado d), debido a que se asume una orientación totalmente al azar de los cristalitos o granos, habrá un conjunto de éstos que estén orientados de manera que los planos mencionados se encuentren paralelos al plano externo de la muestra y, por lo tanto, estén en condición de difractar. Para registrar los máximos de difracción, a medida que la muestra rota respecto del haz incidente, el detector debe rotar un ángulo doble para mantener la geometría de “reflexión” derivada de la ley de Bragg. Por este motivo, la salida de un difractograma consiste en un registro de intensidad (cuentas por segundo) en función de la posición del detector respecto del haz incidente, esto es 2θ .

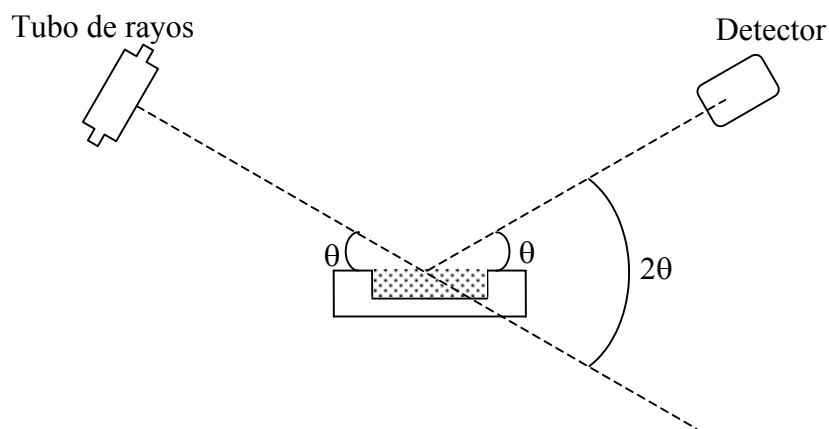


Figura 3.4. Representación esquemática de un difractómetro de rayos X de polvos. El haz incide sobre una muestra colocada en el portamuestras. Dicho plano coincide con el eje del goniómetro.

Los parámetros de control del operador incluyen, principalmente, el tipo de tubo (ánodo) de emisión, las condiciones de tensión y corriente para la generación de los rayos X, la velocidad de barrido del goniómetro (de 2 a $1/8^{\circ}$ de 2θ / minuto), filtros y colimadores.

El empleo de un difractómetro facilita, en relación a la técnica fotográfica, la determinación de las intensidades relativas de los máximos de difracción.

3.5.1.3 Aplicaciones de la difracción de rayos X en polvos

La ubicación angular de los máximos de difracción depende solamente de los parámetros de red y las intensidades son una función de la simetría de la distribución de las unidades estructurales del sólido dentro de la celda unitaria. De aquí que cada sustancia sólida cristalina poseerá un difractograma que será más o menos diferente del correspondiente a otras sustancias si es más o menos diferente su estructura. Por lo tanto, una de las aplicaciones más importantes de la difracción en sólidos es el análisis *cualitativo*. Para ello es necesario que el equipo se halle calibrado respecto de un patrón (externo) cuyo difractograma es perfectamente conocido. En ocasiones se usa la modalidad de patrón interno, en la que la sustancia de referencia se mezcla con la sustancia problema y la posición angular de las difracciones se mide en relación a una del patrón.

Otra aplicación es el análisis *cuantitativo*. El difractograma de una mezcla de sustancias es equivalente a la superposición de los difractogramas individuales, en la que la escala de intensidades en cada caso está multiplicada por un “factor de escala” que guarda algún tipo de proporcionalidad con la concentración de los componentes en la mezcla. En la práctica se preparan mezclas de composición definida, y a partir de la relación de intensidades medidas se realiza una curva de calibración a los efectos de determinar el valor del “factor de escala”.

3.5.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La técnica de la microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy) se basa en los distintos tipos de procesos mediante los cuales puede interactuar un electrón perteneciente a un haz incidente con la muestra. Cada uno de estos procesos da origen a una señal diferente que detectada apropiadamente permite determinar diferentes características de la muestra.

Existen dos fenómenos fundamentales de interacción de un haz de electrones y la materia: la dispersión *elástica* y la *inelástica*.

En el caso de dispersión elástica, los electrones simplemente cambian su trayectoria lo cual puede dar origen a la reflexión de una fracción de los electrones incidentes en ángulos próximos a 180° . En este caso los electrones reflejados poseen aproximadamente la mitad de la energía de los electrones incidentes y se denominan electrones *retrodispersados*.

En el fenómeno de dispersión inelástica se produce una transferencia de energía entre el electrón incidente y el átomo del material bombardeado, lo cual produce la excitación de los electrones de la muestra. Esto puede dar origen a varios procesos: a) emisión de electrones de la muestra. Estos electrones, denominados *secundarios*, son de baja energía. b) los electrones excitados vuelven a sus niveles más bajos emitiendo radiación X característica, radiación visible (catodoluminiscencia) o, sobre todo para átomos livianos, emisión de electrones denominados *Auger*, cuya energía depende de los niveles electrónicos involucrados.

Un microscopio electrónico de barrido, básicamente es un instrumento compuesto por una unidad óptico-electrónica de generación de un haz de luz de electrones (haz primario), un portamuestras con distintos grados de movimiento, unidades de detección de las diferentes señales y un sistema de visualización de imágenes (tubo de rayos catódicos).

El dispositivo óptico-electrónico permite que el haz de electrones secundarios realice un barrido sobre determinada área rectangular de la superficie de la muestra. Para cada punto de la superficie de la muestra se mide la intensidad de la señal particular detectada y se envía, luego de una conversión electrónica apropiada, a un tubo de rayos catódicos como un punto de determinada intensidad en una escala de grises. El barrido del haz sobre la muestra se sincroniza con el barrido sobre la pantalla del tubo de rayos catódicos de forma que hay una correspondencia punto a punto entre la superficie de la muestra y la imagen registrada.

Cada tipo de señal detectada es sensible en mayor o menor medida a diferentes características de la muestra. Por ejemplo la emisión de los electrones secundarios se ve influida, fundamentalmente, por la topografía de la muestra, de aquí que la imagen lograda con electrones tiene una analogía con una imagen óptica corriente.

Para el caso de electrones retrodispersados, la señal es no sólo sensible a cambios topográficos sino a cambios de composición. La intensidad de la señal de electrones retrodispersados aumenta con el número atómico de la muestra. Por lo tanto, en este caso, los diferentes contrastes pueden también asociarse a diferentes composiciones.

La detección de rayos X permite, a través de la identificación de las longitudes de onda emitidas o la energía, la determinación de la composición elemental de la muestra. El análisis puede ser tanto cualitativo como cuantitativo.

La resolución lograda por un microscopio electrónico de barrido está relacionada con el volumen de muestra excitada por los electrones del haz primario. Este volumen depende del diámetro y energía del haz de electrones y de la composición de la muestra. Además para diferentes procesos el volumen de interacción es diferente, de aquí que los diferentes tipos de señales poseen diferentes resoluciones. Por ejemplo el volumen de interacción en la generación de electrones secundarios es mucho menor al correspondiente a la generación de electrones retrodispersados, por lo que la imagen obtenida a partir de los primeros posee mayor resolución. Las resoluciones promedio son: electrones secundarios 100 Å, electrones retrodispersados 1000 Å, y rayos X 1 µm.

Respecto de imágenes topográficas, una propiedad importante del microscopio electrónico de barrido, en relación a otro dispositivo óptico, es, no sólo la alta capacidad de magnificación (hasta 140000 x), sino la gran profundidad de campo, lo cual permite tener en foco objetos en diferentes planos.

Finalmente, la aplicación de esta técnica abarca campos desde la ciencia de los materiales a la biología y medicina. La preparación de las muestras requiere de cuidados particulares en cada caso. Las muestras no conductoras deben ser metalizadas con una delgada capa de oro para evitar que la muestra se cargue y provoque una repulsión sobre el haz primario, la cual se manifiesta por un aumento excesivo del brillo en las imágenes de electrones.

4. RESULTADOS

4.1 ANÁLISIS DE ERRORES DE LA TÉCNICA DRX

4.1.1 POSICIÓN DE LAS LÍNEAS DE DIFRACCIÓN

Con el objetivo de evaluar la magnitud del error sistemático de la técnica DRX se compararon difractogramas patrón de α -Zr y Si con difractogramas realizados sobre muestras conocidas de estos materiales.

Los patrones se obtuvieron de la base de datos del International Centre of Diffraction Data. Las fichas correspondientes a α -Zr y Si son 5-665 y 27-1402 respectivamente.

Las muestras usadas para el análisis fueron:

- Disco de Zr Banarquiel de una barra cristalina
- Porción transversal de una barra de Zr
- Láminas de Crystal Bar alfa
- Virutas de Zr (10 mediciones)
- Pastilla de Si.

Los difractogramas realizados sobre las muestras de circonio en barra se llevaron a cabo en un portamuestra convencional de aluminio (Tipo B).

Las mediciones realizadas sobre las virutas se llevaron a cabo en distintos portamuestras:

- Medición 1: portamuestra de aluminio (Tipo B)
- Mediciones 2 a 4: portamuestra de vidrio (Tipo A)
- Mediciones 5 a 10: portamuestra especial para muestras hidrolizables (Tipo C)

En la mayoría de los casos se hicieron barridos entre 25° a 45° (2θ), que es la zona en donde se encuentran las tres líneas principales del α -Zr.

En las Tablas 4.1-5 se muestran los resultados de las mediciones de las líneas de las muestras y el error con respecto a la posición de las mismas en el patrón.

Ficha 5-665 2θ	Zr Banarquiel		Corte transv, barra		Zr crystal bar	
	2θ	error	2θ	error	2θ	error
31.987	31.725	0.262	31.675	0.312	31.95	0.037
34.87	34.675	0.195	34.6	0.27	34.825	0.045
36.542	36.3	0.242	36.225	0.317	36.475	0.067
48.038	47.75	0.288	47.725	0.313	47.9	0.138
56.987	56.6	0.387	56.65	0.337	56.8	0.187
63.6	63.4	0.2	63.25	0.35	63.425	0.175
68.603	68.325	0.278	68.125	0.478	68.4	0.203
69.648	69.36	0.288	69.225	0.423	69.525	0.123
73.599	73.425	0.174	73.275	0.324	73.5	0.099

Tabla 4.1. Errores sistemático y aleatorio en la posición de las líneas de difracción en muestras de Zr en barra.

Ficha 5-665 2 θ	virutas1		virutas2		virutas3		virutas4	
	2 θ	error	2 θ	error	2 θ	error	2 θ	error
31.987	31.95	0.037	32.19	-0.203	32.33	-0.343	32.38	-0.393
34.87	34.7	0.17	35.12	-0.25	35.28	-0.41	35.28	-0.41
36.542	36.375	0.167	36.77	-0.228	36.91	-0.368	36.88	-0.338
48.038	47.925	0.113	48.3	-0.262				
56.987	56.65	0.337	57.2	-0.213				
63.6	63.525	0.075	63.78	-0.18				
68.603	68.55	0.053	68.8	-0.197				
69.648	69.46	0.188	69.7	-0.052				
73.599	73.3	0.299	73.95	-0.351				

Tabla 4.2. Errores sistemático y aleatorio en la posición de las líneas de difracción en muestras de Zr en forma de virutas.

Ficha 5-665 2 θ	virutas5		virutas6		virutas7		virutas8	
	2 θ	error	2 θ	error	2 θ	error	2 θ	error
31.987	31.72	0.267	31.85	0.137	31.89	0.097	31.79	0.197
34.87	34.66	0.21	34.91	-0.04	34.78	0.09	35.1	-0.23
36.542	36.2	0.324	36.55	-0.026	36.45	0.074	36.45	0.074

Tabla 4.3. Errores sistemático y aleatorio en la posición de las líneas de difracción en muestras de Zr en forma de virutas.

Ficha 5-665 2 θ	virutas9		virutas10	
	2 θ	error	2 θ	error
31.987	31.65	0.337	31.9	0.087
34.87	34.75	0.12	34.98	-0.11
36.542	36.28	0.244	36.54	-0.016

Tabla 4.4. Errores sistemático y aleatorio en la posición de las líneas de difracción en muestras de Zr en forma de virutas.

Ficha 27-1402 2 θ	Si	
	2 θ	error
28.467	28.4	0.067
47.345	47.25	0.095
56.172	56.075	0.097
69.197	69.1	0.097
76.453	76.3	0.153
88.12	87.95	0.17

Tabla 4.5. Errores sistemático y aleatorio en la posición de las líneas de difracción en una muestra de Si.

Los resultados mostraron que para el α -Zr el error sistemático promedio es 0.081 ± 0.23 y el máximo es 0.478 (medidos en 2θ). Para el Si el error sistemático promedio es de 0.11 ± 0.04 y el máximo igual a 0.153.

El error aleatorio, estimado a partir de varias mediciones de una misma muestra de Si [34], es de ± 0.03 (2θ).

4.1.2 INTENSIDAD RELATIVA

Para determinar el error estadístico que se produce al preparar la muestra, debido a las diferencias en la altura, el esparcimiento del polvo, el aplastamiento de la muestra, etc, se realizaron 10 mediciones sobre muestras de Zr en forma de virutas. Se adoptó esta forma porque es la que se utilizó en las experiencias.

Para el análisis se hizo un seguimiento de las intensidades relativas de las tres líneas principales. En la Tabla 4.6 se muestran los resultados y el promedio obtenido.

Medición	Línea 1 (Intensidad relativa, %)	Línea 2 (Intensidad relativa, %)	Línea 3 (Intensidad relativa, %)
Referencia	(33)	(32)	(100)
1	26.35	68.85	100
2	32.46	67.17	100
3	31.3	67.6	100
4	26.81	59.66	100
5	29.15	56.33	100
6	26.42	86.2	100
7	21.5	53.1	100
8	23.9	63.8	100
9	29.1	41.65	100
10	29.8	63.98	100
PROMEDIO	27.68 \pm 3.35	62.83 \pm 11.65	100

Tabla 4.6. Intensidades relativas de las tres líneas principales de diez muestras de Zr en virutas.

4.4.2 EXPERIMENTOS TIPO II

4.4.2.1 Experimento 6

Condiciones de preparación: Tipo II, 800 °C, 45 días, $P_{Cl_2} = 430$ mmHg.

Los productos obtenidos luego de la reacción consistieron en un polvo de color negro y otro de color blanco. A continuación se describen las fases encontradas.

Polvo negro

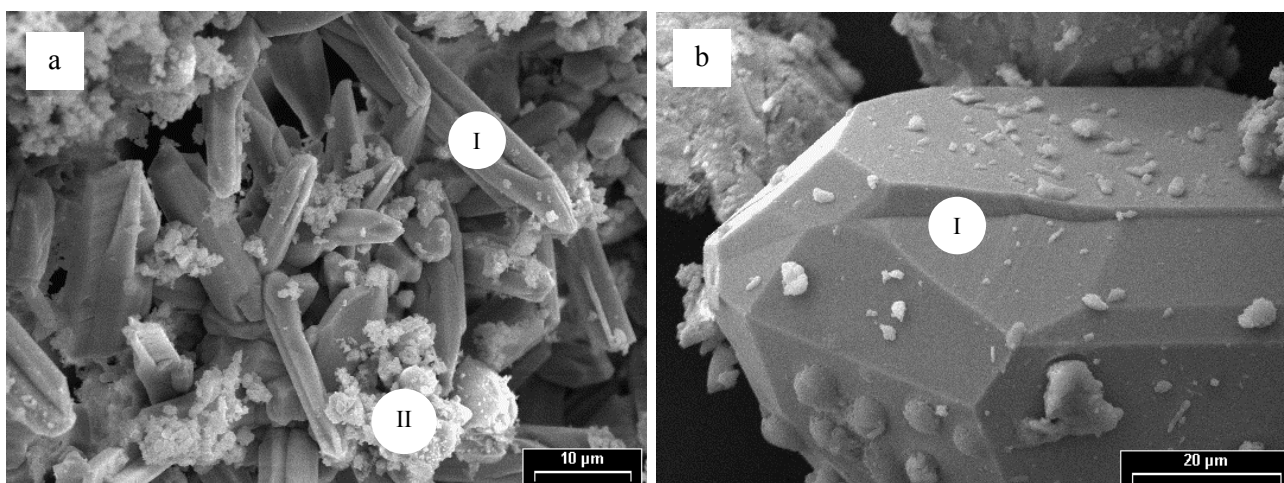
La identificación de las líneas se hace dificultosa porque están presentes las líneas muy intensas de aluminio y myler. Aparecen las principales líneas de α -Zr y ZrO_2^m . No está la línea característica de ZrCl en $2\theta = 10^0$.

Los resultados de EDX (Sección 4.8) manifiestan la presencia de Si. Éste está en un 8.4 % en las agujas, y 60 % en otros cristales con forma de aglomerados granulares.

Polvo blanco

El difractograma posee las líneas principales de $ZrCl_4$, α Zr, ZrO_2^m y $\beta ZrCl_3$.

Los resultados de EDX (Sección 4.8) revelan que hay Si en la muestra (entre 1-3 %, en 5 mediciones).



Fotografía 4.6. a) Polvo negro, cristales con contenido de silicio crecidos sobre la superficie de una viruta. b) Polvo blanco, cristal facetado típico de ZrO_2^m .

4.4.2.2 Experimento 7

Condiciones de preparación: Tipo II, 800 °C, 5 días, $P_{Cl_2} = 430$ mmHg.

4.4.2.2.1 DRX

En la Figura 4.10 se muestran el difractograma realizado sobre el polvo negro obtenido en la reacción, junto con el de $ZrSi_2$ para comparación.

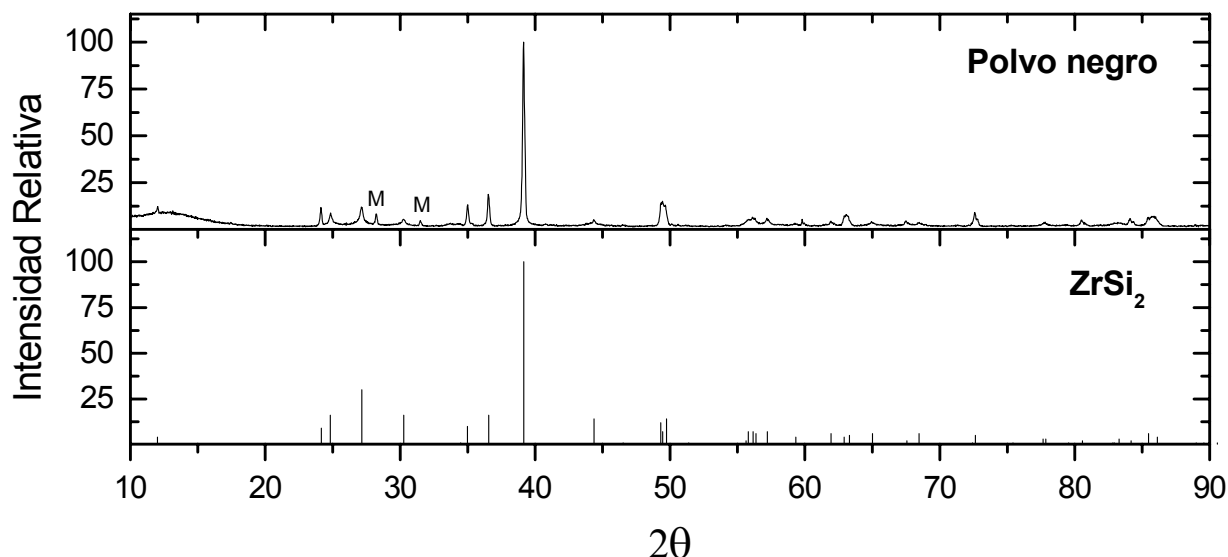
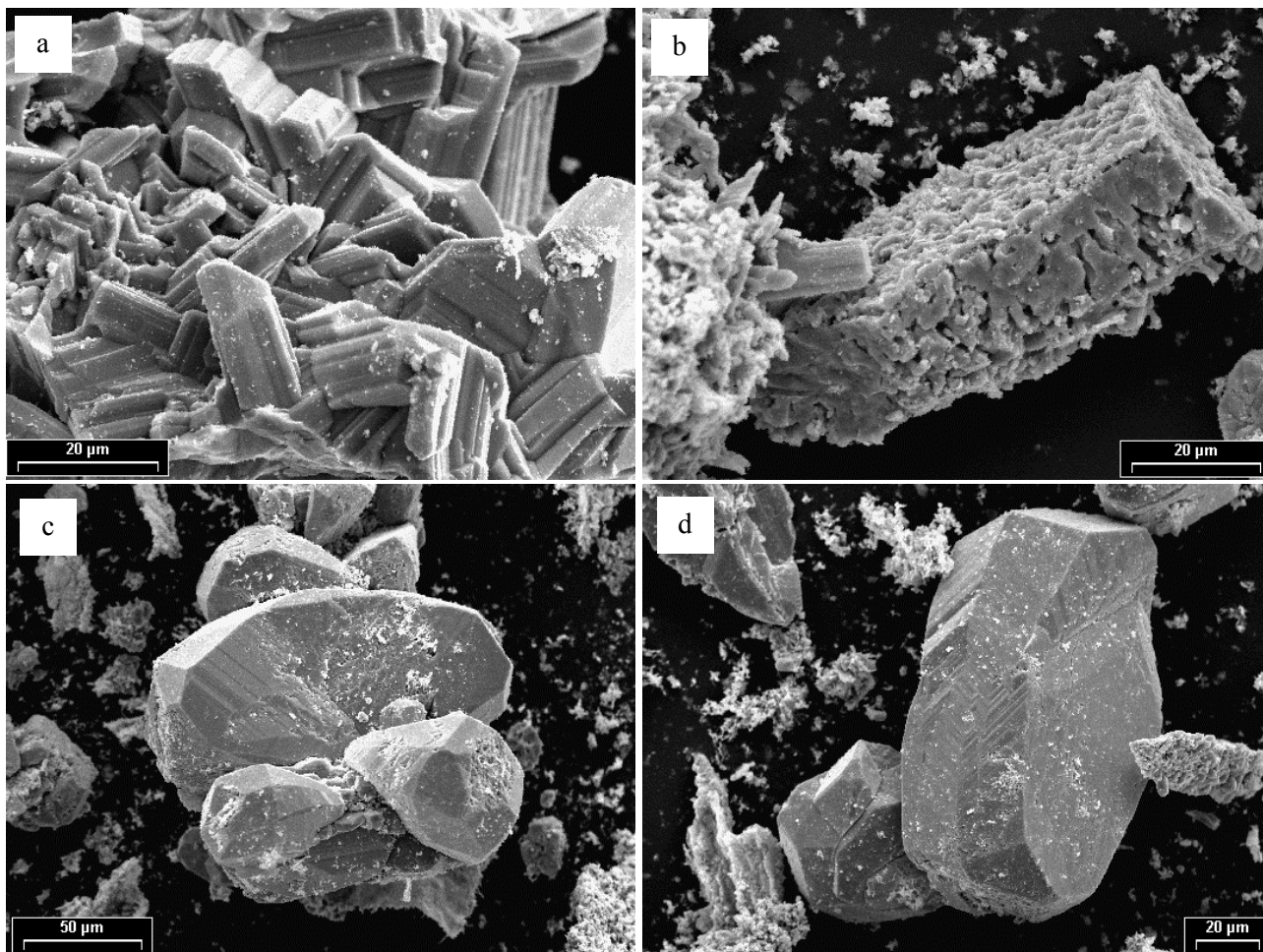


Figura 4.10. Difractograma obtenido sobre el polvo resultante luego de 5 días a 800 °C en un reactor Tipo II. Se muestra el difractograma de $ZrSi_2$ para comparación.

El difractograma del polvo coincide en todas sus líneas con el de $ZrSi_2$. También presenta, en menor intensidad relativa, las dos líneas principales de ZrO_2 monoclinico.

4.4.2.2.2 SEM – EDX

No se observaron los cristales hexagonales típicos de $ZrCl$. Se encontraron cristales facetados con elevado contenido de silicio. En la Fotografía 4.7 se muestran las diferentes morfologías encontradas en la muestra. Los valores del análisis semicuantitativo por EDX se hallan tabulados en la Sección 4.8.



Fotografía 4.7. a) Conjunto de cristales facetados. b) Partícula de superficie irregular. c) y d) Cristales facetados.

4.3 ANÁLISIS DE LOS DIFRACTOGRAMAS OBTENIDOS

El procedimiento utilizado consiste en hacer el seguimiento de la cantidades relativas de α -Zr y ZrCl presentes en los difractogramas.

En la Figura 4.3 se muestran los difractogramas obtenidos de la base de datos JPCD-International Centre of Diffraction Data (1997), correspondientes a α -Zr y ZrCl.

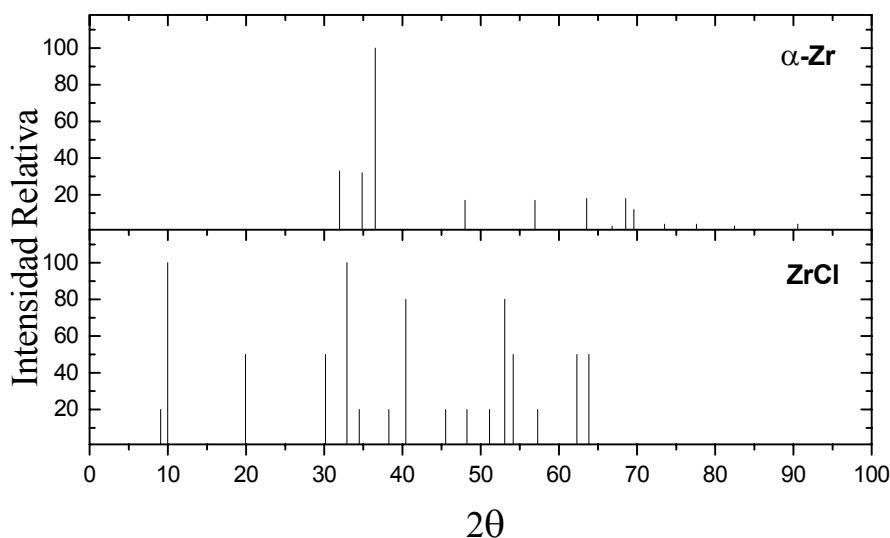


Figura 4.3. Difractogramas de α -Zr y ZrCl obtenidos de la base de datos [33].

De acuerdo a la base de datos, la ficha 5-665 correspondiente a α -Zr posee sus líneas más intensas en $2\theta = 36.5$, 31.987 y 34.87 respectivamente. Para analizar el error sistemático de la técnica de difracción de rayos X en cuanto a la ubicación de las líneas de difracción se realizaron difractogramas sobre distintas muestras de Zr. Los resultados obtenidos se describen en la sección 4.1.

En dicha sección también se analizó la variación de las intensidades relativas de las líneas características del α -Zr.

En el análisis de los resultados se van a considerar las dos líneas más intensas ($2\theta = 36.542$, 31.987), las que se pueden asignar a únicamente a α -Zr en una mezcla α -Zr/ZrCl. Con el fin de efectuar un mejor análisis los difractogramas se compararon con el difractograma realizado sobre virutas de α -Zr (en vez de hacerlo con el de la base de datos).

El difractograma patrón de ZrCl (ficha 24-1487) se obtuvo de la misma base de datos. Este patrón es el único disponible y fué publicado por Corbett en 1970. Las intensidades relativas poseen un alto grado de subjetividad. Ellas han sido asignadas con cuatro valores de intensidad relativa: *very strong* (intensidad relativa 100 %), *strong* (80 %), *medium* (50 %), *weak* (10 %).

El ZrCl patrón no presenta líneas para valores mayores de $2\theta = 70$, mientras que sí lo hace el α -Zr.

En el análisis se considerarán las líneas ubicadas en $2\theta = 9.984$, 19.9 y 40.45 , las que son factibles de asociar al ZrCl en una mezcla de α -Zr/ZrCl.

4.4 ANÁLISIS DE LOS RESIDUOS EN LA ZONA DE VIRUTAS

4.4.1 EXPERIMENTOS TIPO I

4.4.1.1. Experimento 1

Condiciones de preparación: Tipo I, 800 °C, 20 días, $P_{Cl_2} = 450$ mmHg.

4.4.1.1.1 DRX:

En la Figura 4.4 se muestran los difractogramas del polvo pasante del tamiz de 0.5 mm de abertura de malla obtenido en la reacción junto con los patrones de α -Zr y ZrCl para comparación.

La línea intensa y amplia $2\theta = 26.16$ corresponde al sello de Myler utilizado para evitar la hidrólisis de la muestra.

El difractograma posee las tres líneas características del α -Zr, ubicadas en el difractograma de referencia en $2\theta = 36.37$ (intensidad relativa 100 %), 31.98 (26.8 %) y 34.7 (59.7 %). También se pueden identificar varias líneas de menor intensidad.

La identificación de ZrCl en la muestra se pone de manifiesto por la presencia de sus líneas características, ubicadas en la referencia en $2\theta = 9.984$ (intensidad relativa 100 %), 32.93 (100 %), 40.45 (80%) y 53.125 (80%). Como en el caso de la fase α -Zr también se hallan presentes varias líneas de menor intensidad. Es decir que están presentes las líneas que Corbett clasificó como *very strong* y *strong*.

El hecho de la ausencia de algunas líneas de baja intensidad de los patrones en el difractograma podría deberse a una orientación preferencial de la muestra.

No se encontraron evidencias de otros cloruros de circonio, tales como ZrCl₂, ZrCl₃ o ZrCl₄.

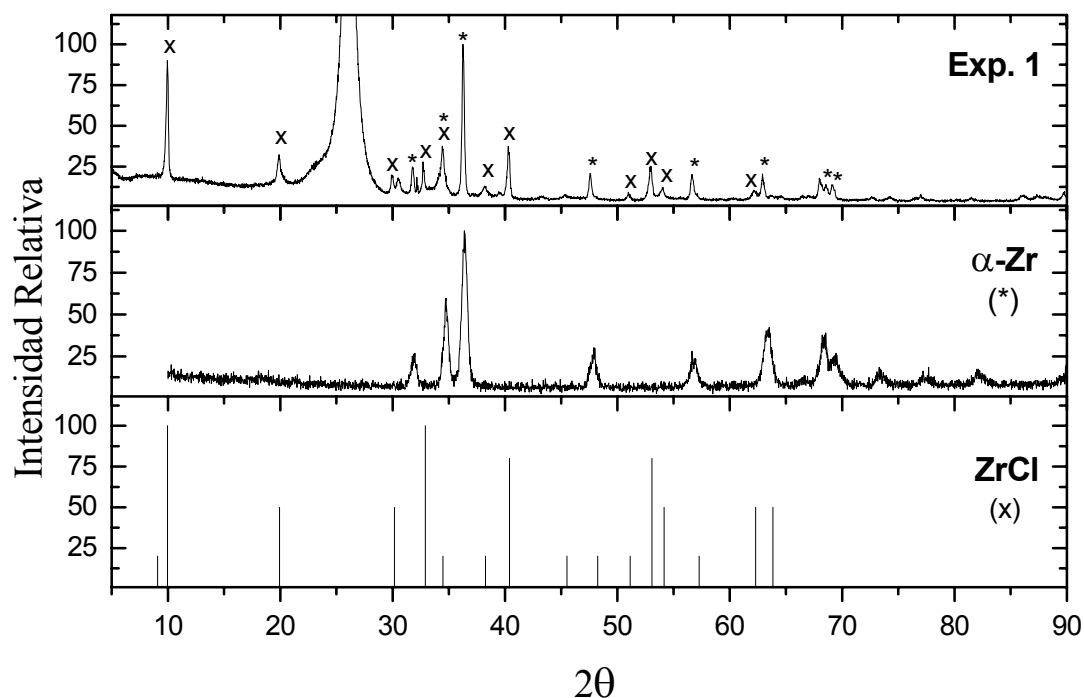


Figura 4.4. Difractograma obtenido sobre el polvo resultante luego de 20 días a 800 °C. Las líneas correspondientes a α -Zr y ZrCl son mostradas para comparación.

Algunas líneas de muy baja intensidad no pudieron ser asignadas. Éstas están ubicadas en $2\theta = 39.44, 43.22, 67.98$ y 74.3 .

Se puede concluir entonces que las fases presentes son α -Zr y ZrCl, y alguna otra fase en una concentración inferior.

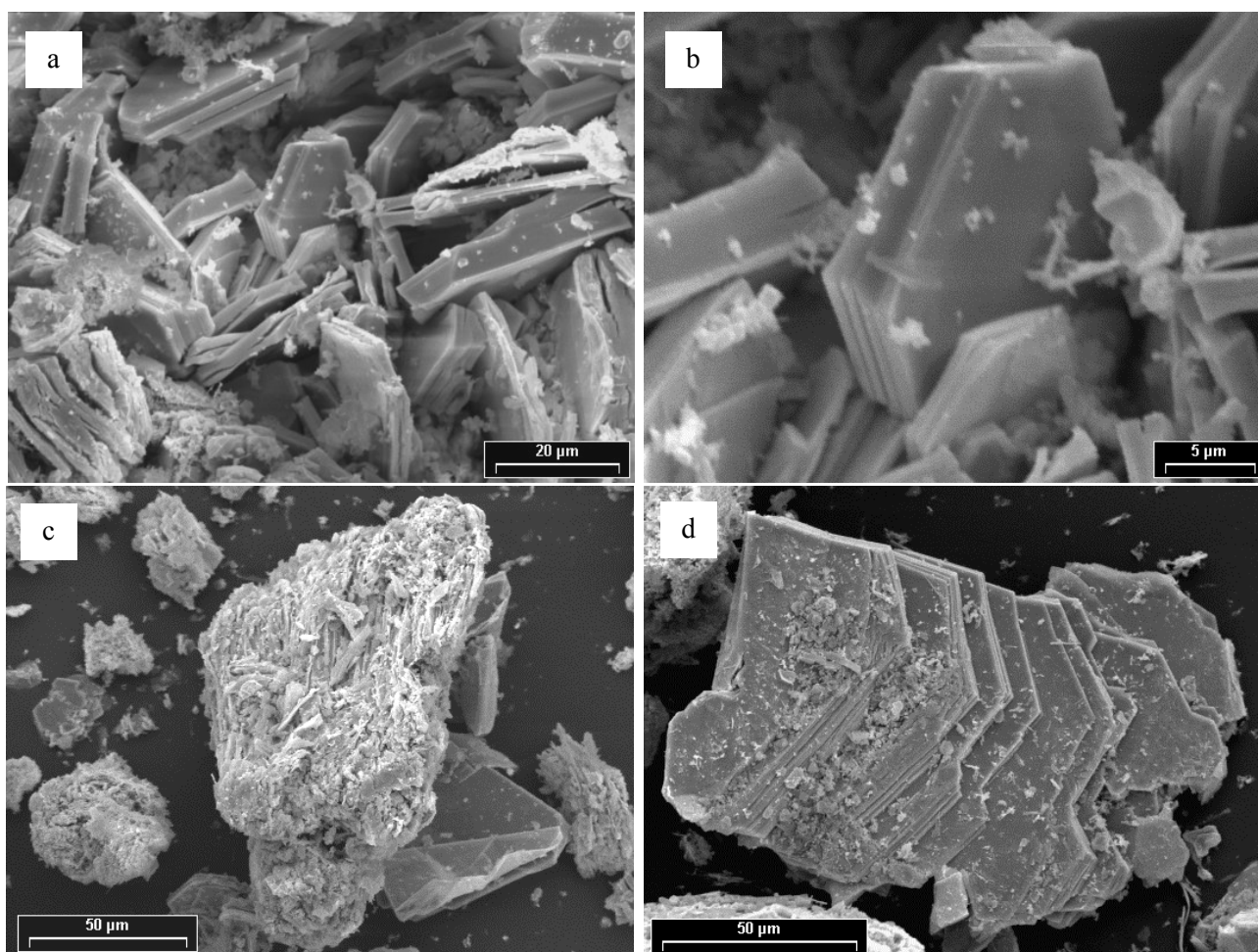
4.4.1.1.2 SEM – EDX

Se observa la presencia de cristales en forma de láminas hexagonales. En algunos casos están crecidos sobre virutas de Zr (Fotografías 4.1a y b)

Puede decirse que este es el hábito cristalino de este tipo de cloruros. Esta morfología coincide con la encontrada por Corbett [21] para ZrCl. Se aprecian cristales aislados, y zonas con menor densidad de cristales (restos de virutas sin reaccionar)

El análisis por EDX señala que la composición atómica promedio de los cristales hexagonales es 48% Zr y 52% Cl. En la Sección 4.8 se muestran los resultados de EDX obtenidos sobre algunos de los cristales.

Los cristales son facetados y tienen bordes definidos. Es de destacar que este tipo de cristales crecen en medios isotrópicos, tales como vapores o líquidos.



Fotografía 4.1. a) Cristales crecidos sobre una viruta. b) Detalle de un cristal hexagonal (ampliación Fig. 4 1a). c) Partícula de composición 66 Zr – 34 Cl % at. d) Cristales aislados que revelan estructura laminar.

En la Fotografía 4.1c se muestra una viruta con un compuesto crecido cuyo análisis EDX resultó 66% Zr y 34% Cl. Esto puede indicar que se trata de una mezcla α -Zr y ZrCl. Por lo tanto la reacción no ha sido uniforme sobre todas las virutas.

El tamaño de los cristales varía de acuerdo a su forma de crecimiento. Los que han crecido formando aglomerados son del orden de los 5-15 μm , mientras que los que se encuentran separados y más desarrollados tienen entre 50-100 μm . Estas medidas corresponden a la cara de las placas.

4.4.1.2 Experimento 2

Condiciones de preparación: Tipo I, 800 $^{\circ}\text{C}$, 5 días, $P_{\text{Cl}_2} = 450 \text{ mmHg}$.

4.4.1.2.1 DRX:

Luego de la reacción el producto obtenido se separó de la muestra y se realizaron difractogramas sobre el polvo obtenido y los restos de virutas no pulverizados. Ambas muestras poseen las mismas fases.

En la Figura 4.5 se muestran los difractogramas efectuados al polvo y a las virutas, junto con los patrones de α -Zr y ZrCl. Los difractogramas son muy similares al obtenido en el Exp.1. Poseen las líneas características de ZrCl y las del α -Zr (desdobladas en el caso del polvo). También está presente la línea correspondiente al sello de Myler.

Puede observarse que la relación ZrCl/ α -Zr es mayor para la muestra rica en viruta que para la muestra rica en polvo.

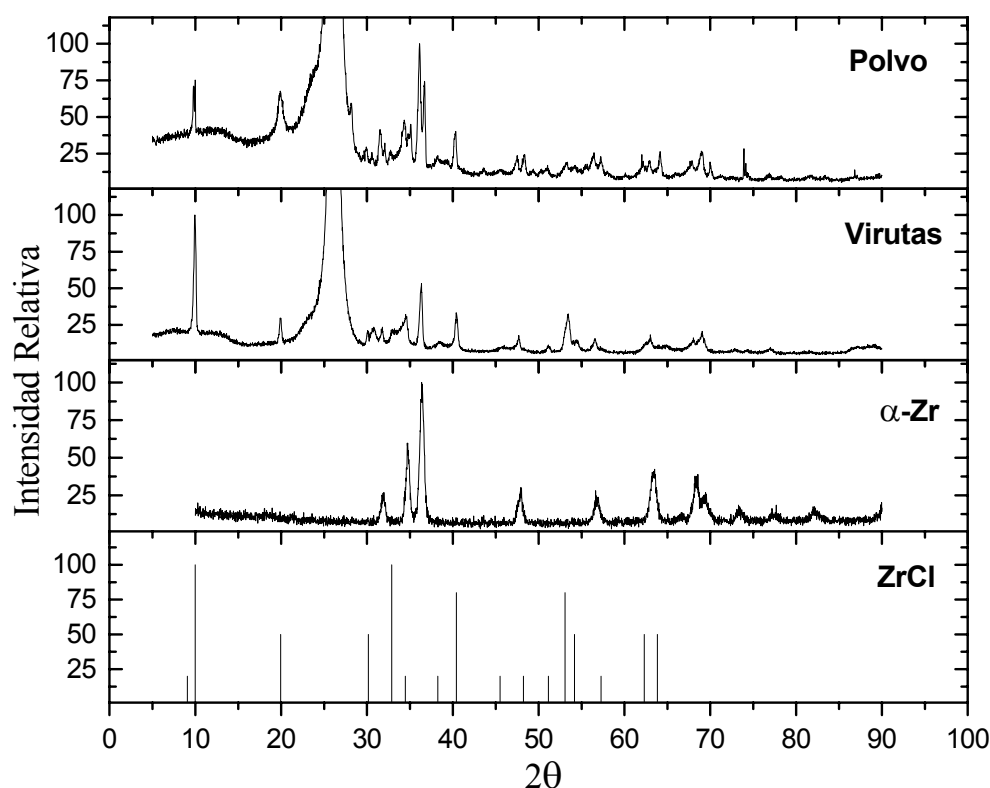


Figura 4.5. Difractogramas obtenidos sobre el polvo y virutas resultantes luego de 5 días a 800 $^{\circ}\text{C}$. Las líneas correspondientes a α -Zr y ZrCl son mostradas para comparación.

La línea que no pudo ser asignada se encuentra en $2\theta = 30.85$. Haciendo una comparación con el Exp.1 puede decirse que el tiempo de calentamiento no ha sido una variable importante para la relación $ZrCl/\alpha-Zr$. Incluso podría ser contraproducente, puesto que esta relación es menor en el Exp.1 que en el 2.

También se analizó el polvo en un portamuestras sin myler, y los resultados indicaron que el $ZrCl$ no se degrada en el aire en cortos tiempos y que el $\alpha-Zr$ se pasiva. Al hacerlo sin myler se revelan líneas que estaban enmascaradas, cuya posición es $2\theta = 23.6$ y 28.2 . Estas líneas no corresponden a αZr ni a $ZrCl$. Las líneas de 23.6 y 28.2 coinciden con las dos más intensas de ZrO_2 monoclinico.

En la Figura 4.6 se muestran los difractogramas realizados sobre el polvo obtenido en portamuestras con y sin myler. En ambos difractogramas se observa un desdoblamiento de las líneas de $\alpha-Zr$. Este desdoblamiento puede indicar una distorsión de la estructura cristalina de $\alpha-Zr$ debida a la solución sólida de algún elemento. Este elemento puede ser oxígeno.

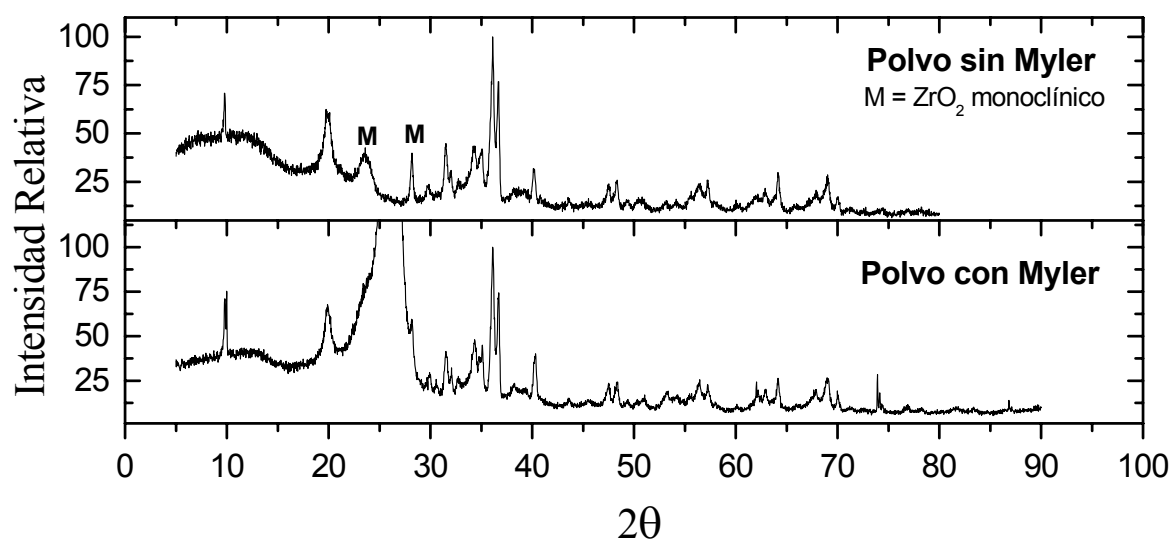
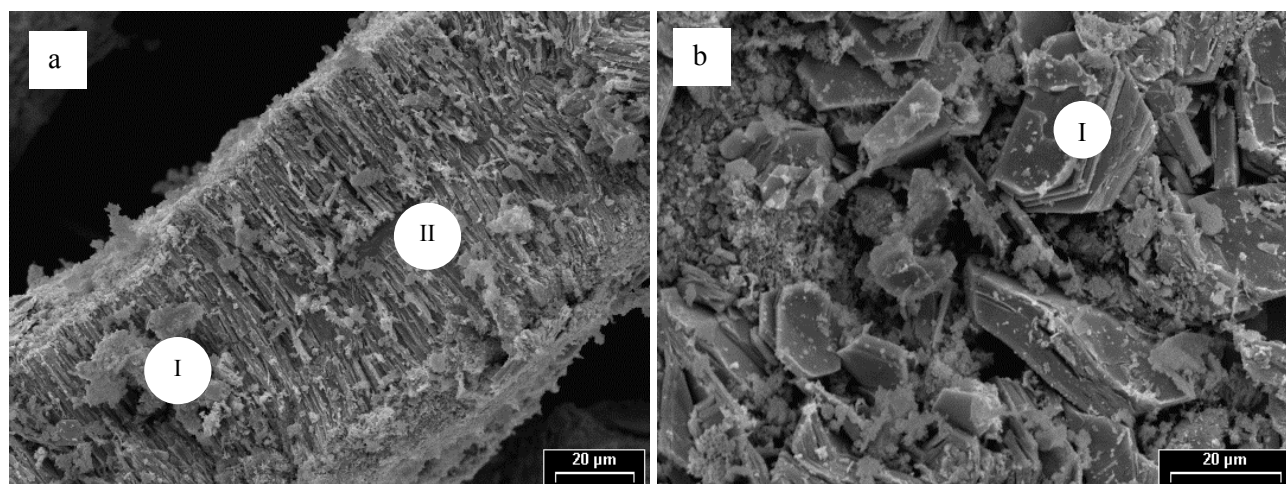


Figura 4.6. Difractogramas obtenidos sobre el polvo resultante luego de 5 días a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.4.1.2.2 SEM – EDX

Se observa el mismo hábito que los cristales de $ZrCl$ crecidos en el Exp.1. El tamaño de los cristales es menor. Este resultado es de esperar ya que el tiempo de reacción fue menor. La dimensión de los cristales es del orden de los $10\text{-}30\text{ }\mu\text{m}$ (cara de las placas).

Los resultados del análisis semicuantitativo EDX efectuados sobre las zonas señaladas con números romanos se muestran en la sección 4.8.



Fotografía 4.2. a) Cristales de $ZrCl$ crecidos sobre una viruta de zirconio. b) Detalle de cristales hexagonales de $ZrCl$.

4.4.1.3 Experimento 3

Condiciones de preparación: Tipo I, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 días, $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 días, $P_{Cl_2}=450\text{ mmHg}$.

4.4.1.3.1 DRX

En la Figura 4.7 se hallan graficados los difractogramas realizados al producto tamizado (polvo), al retenido (virutas), y el correspondiente al del Exp.1 (usado como referencia).

Tanto en la viruta como en el polvo se observan las líneas de $\alpha\text{-Zr}$ y $ZrCl$. Si bien estos difractogramas parecieran ser idénticos al del Exp.1 se observan diferencias en las líneas de baja intensidad.

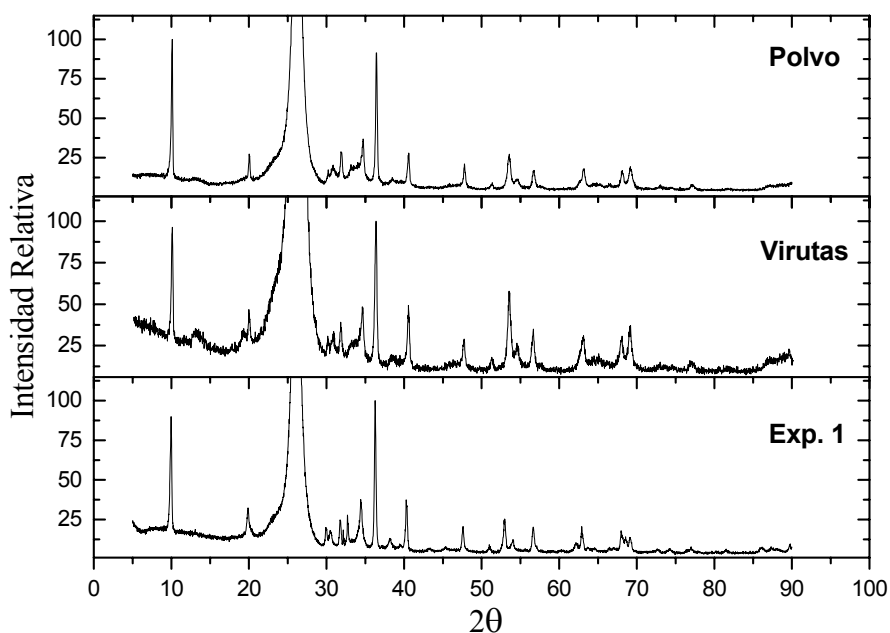


Figura 4.7. Difractogramas obtenidos sobre el polvo y virutas resultantes luego de 10 días a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 30 días a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. El difractograma obtenido en el Exp 1 se muestra para comparación.

En el polvo y las virutas el difractograma es básicamente el mismo, pero la relación $ZrCl/\alpha-Zr$ es levemente mayor en el polvo que en la viruta. En ambos aparece una línea en 13.5, y en la viruta una en 19.3 que no se correlacionan con $ZrCl$ ni con $\alpha-Zr$.

También están presentes líneas en 56 y 63 que están muy desplazadas con respecto al patrón y que aparentan ser de $ZrCl$.

Es posible notar que algunas líneas débiles de $ZrCl$ tienden a desaparecer.

La línea de 13.5 coincide con la más intensa de $ZrCl_2$ [20], y según el mismo autor este cloruro, al igual que el $ZrCl$ [20] posee líneas intensas en la zona de 56 y 63, lo que puede explicar el corrimiento de estas líneas en la muestra con respecto al patrón de $ZrCl$. La posible presencia de $ZrCl_2$ concuerda con lo publicado por Corbett [20], quien postula que los cloruros inferiores se estabilizan a medida que aumenta la temperatura (400, 600 y 800 °C, para $ZrCl_3$, $ZrCl_2$ y $ZrCl$, respectivamente). Es por esto que en experimentos realizados a mayor temperatura (Exp. 1 y 2) no se tiene evidencia de la presencia de $ZrCl_2$.

En la Figura 4.8 se muestran los difractogramas correspondientes al Exp.3, y los patrones de $ZrCl_2$, $ZrCl$ y $\alpha-Zr$.

Puede concluirse entonces que las fases presentes, en la viruta y polvo, son $\alpha-Zr$, $ZrCl$ y $ZrCl_2$.

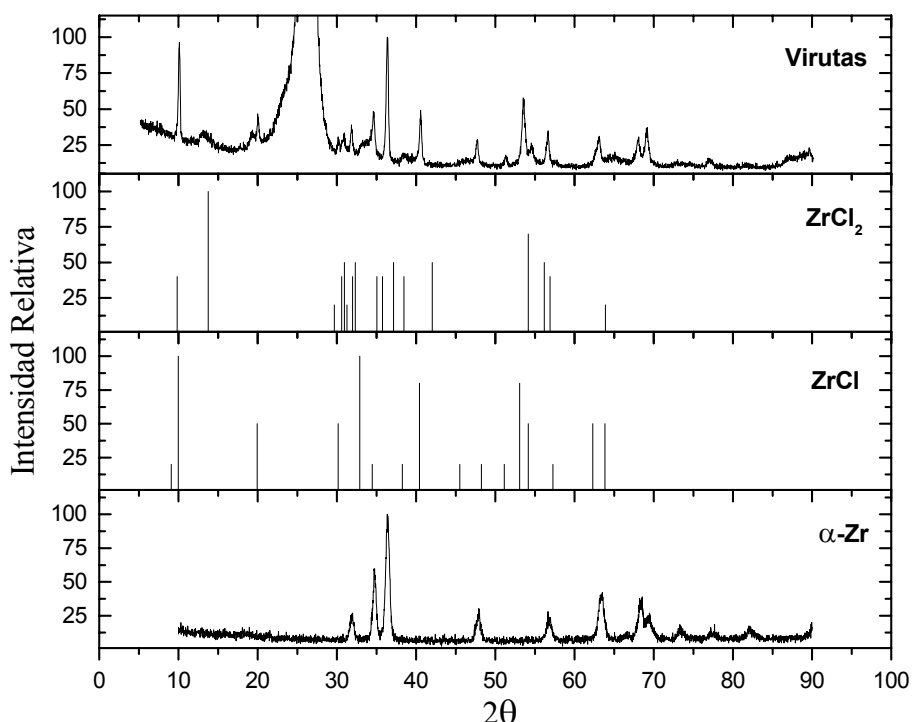
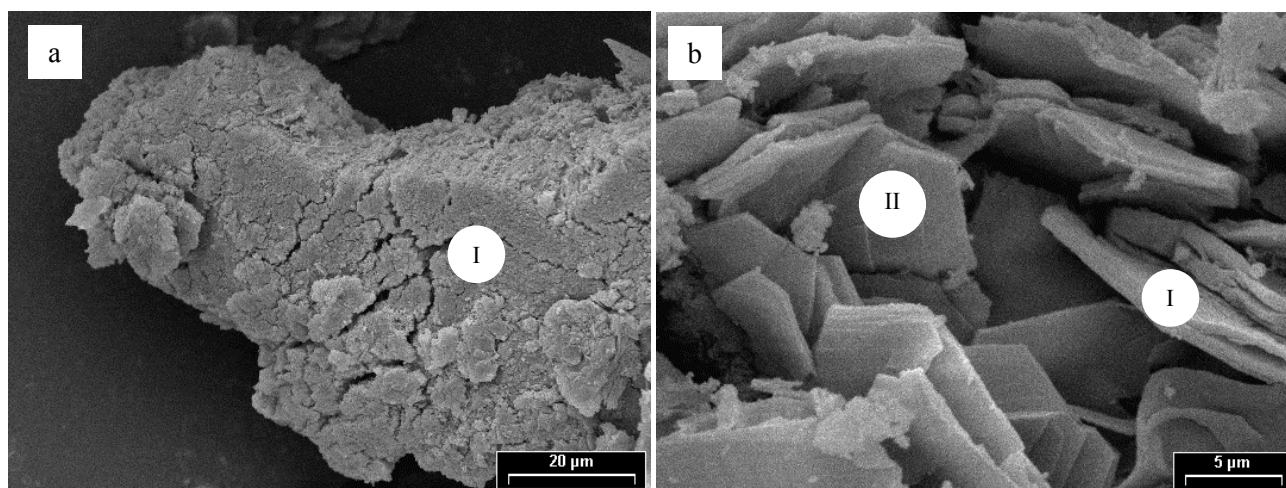


Figura 4.8. Difractogramas obtenidos sobre las virutas resultantes luego de 10 días a 600 °C y 30 días a 700 °C. Las líneas correspondientes a $\alpha-Zr$, $ZrCl$ y $ZrCl_2$ son mostradas para comparación.

4.4.1.3.2 SEM – EDX

En la Figura 4.3a se muestran los restos de una viruta atacada que presenta grietas muy marcadas en su superficie. En la Figura 4.3b se muestra un conjunto de cristales en forma de placas. En ellos no se observan los mismos hábitos que en las muestras obtenidas a mayor temperatura, aunque también poseen forma de placas. El tamaño está en el orden de los 10-20 μm .

Los resultados de EDX se muestran en la Sección 4.8.



Fotografía 4.3. a) viruta atacada, con alto contenido de Zr. b) cristales hexagonales, con marcada presencia de Cl.

4.4.1.4 Experimento 4

Condiciones de preparación: Tipo I, 500 °C, 18 días, $P_{Cl_2} = 250$ mmHg.

4.4.1.4.1 DRX

En la Figura 4.9 se muestran los difractogramas realizados sobre el polvo y virutas resultantes luego de la reacción.

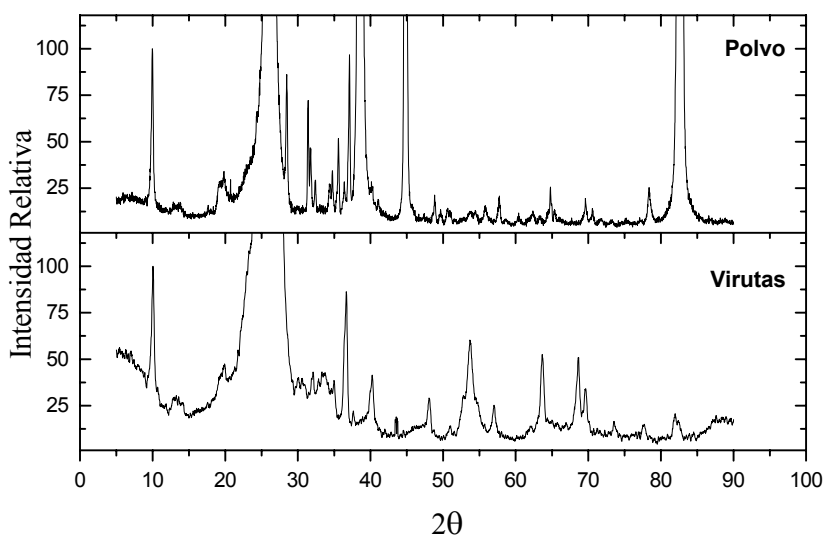


Figura 4.9. Difractogramas obtenidos sobre el polvo y virutas resultantes luego de 18 días a 500°C.

Polvo:

El difractograma posee muy marcadas las líneas correspondientes al portamuestra de aluminio. También está presente la correspondiente al myler.

Están presentes las líneas principales de α -Zr y ZrCl. Al igual que en el Exp. 2 se observan las líneas características de ZrO_2^m y un desdoblamiento de las líneas de α -Zr.

La línea presente en 13.4 puede estar indicando la presencia de $ZrCl_2$.

Virutas:

Al no estar los picos del aluminio están más claros los de α -Zr y ZrCl. Al igual que en las virutas está presente la línea en la zona de $2\theta = 13$, característica de ZrCl₂.

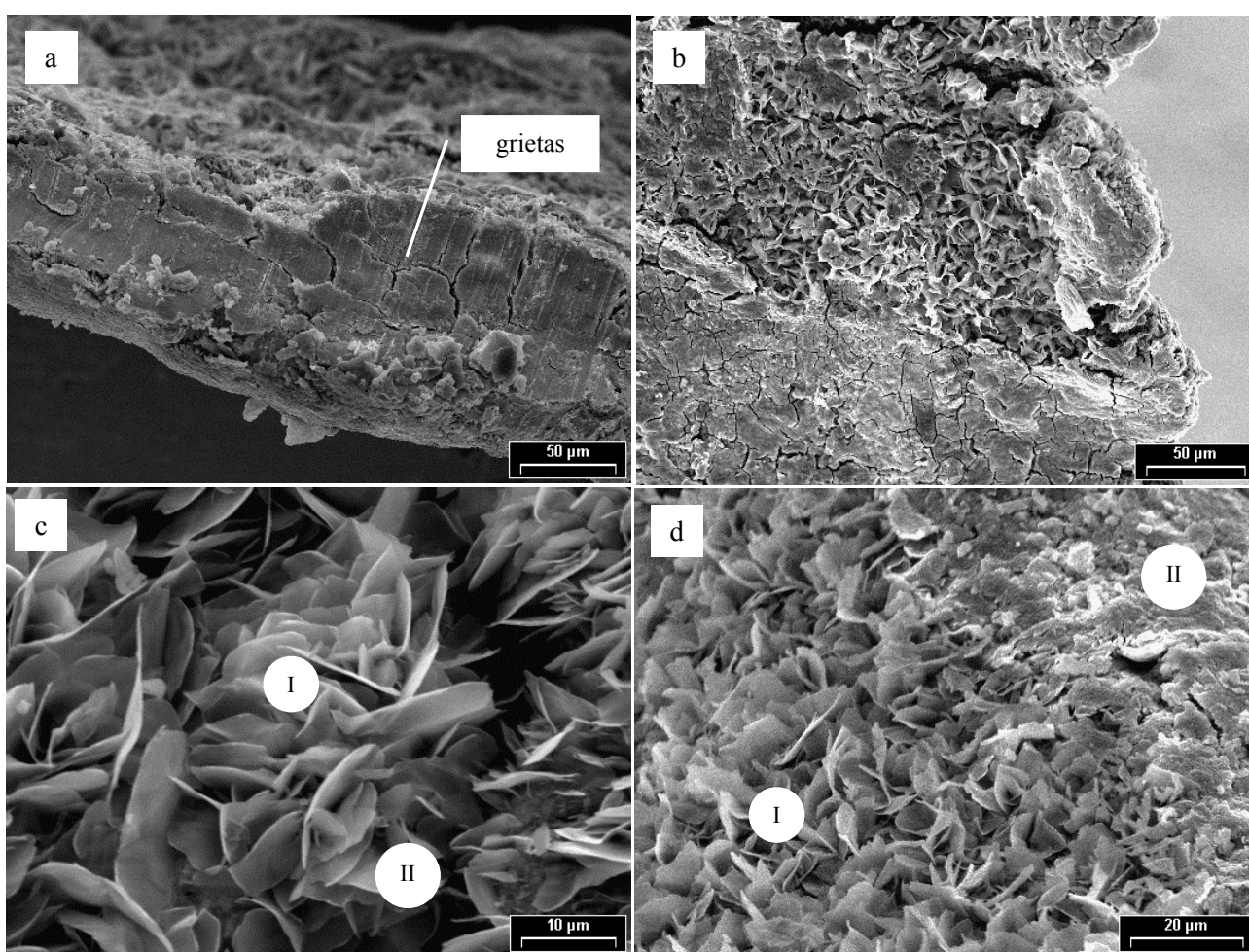
No aparecen las líneas correspondientes a ZrO₂^m.

La presencia de ZrCl₂ concuerda con los intervalos de estabilidad térmica propuestos por Corbett para los distintos cloruros de zirconio [20]

4.4.1.4.2 SEM – EDX

Se observan sectores con grietas que pueden deberse a distintas contracciones del Zr y el compuesto que está creciendo, o a una fragilización del sustrato.

Los resultados de EDX se muestran en la Sección 4.8



Fotografía 4.4. a) Vista lateral de una viruta atacada. Es posible observar grietas formadas sobre la superficie. b) Viruta en la que es posible distinguir dos zonas: una en donde se ha agrietado y otra sobre la cual crecieron cristales de ZrCl. c) Ampliación de la Fotografía b en donde se aprecian cristales en forma de placas. d) Ampliación de la Fotografía b en la que pueden observarse dos regiones, una con crecimiento de cristales y otra en la que no pareciera tener cristales crecidos.

4.4.1.5 Experimento 5

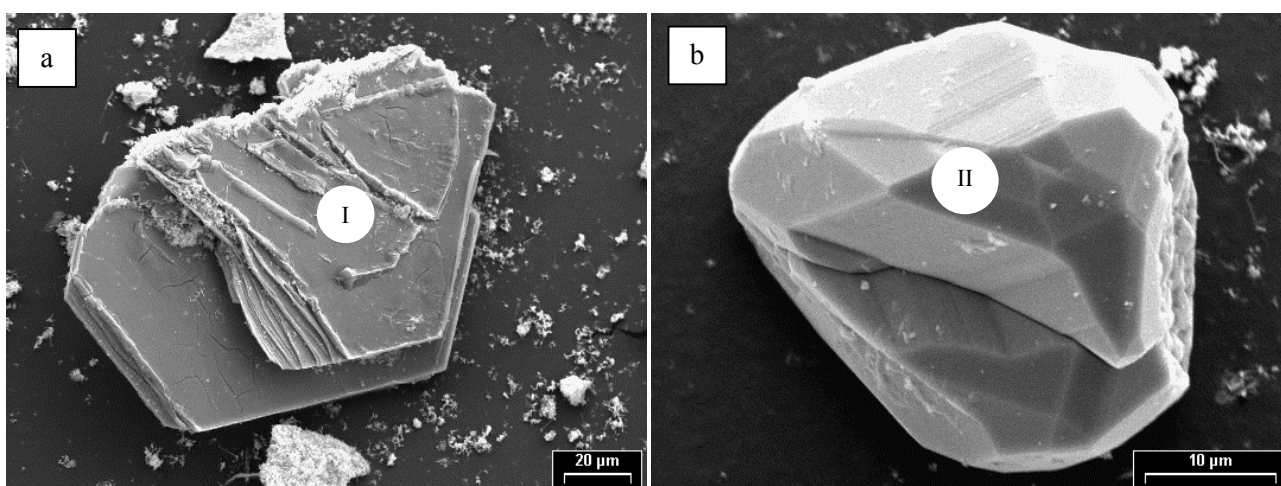
Condiciones de preparación: Tipo I, 800 °C, 14 días, $P_{Cl_2} = 430$ mmHg.

4.4.1.5.1 DRX

Los difractogramas realizados sobre el polvo y virutas luego de la reacción mostraron que las fases presentes son ZrCl y α -Zr.

4.4.1.5.2 SEM – EDX

Los resultados obtenidos confirman la presencia de ZrCl, α -Zr y la presencia de algunos cristales de ZrO₂ monoclínico. Esta última fase no aparece en los difractogramas posiblemente debido a que la línea muy ancha de myler le oculta sus líneas características.



Fotografía 4.5. a) Cristal hexagonal de composición 50 Zr-50 Cl %at. b) Cristal facetado típico de ZrO^m, composición 100 % Zr (EDX no detecta oxígeno).

4.4.2 EXPERIMENTOS TIPO II

4.4.2.1 Experimento 6

Condiciones de preparación: Tipo II, 800 °C, 45 días, $P_{Cl_2} = 430$ mmHg.

Los productos obtenidos luego de la reacción consistieron en un polvo de color negro y otro de color blanco. A continuación se describen las fases encontradas.

Polvo negro

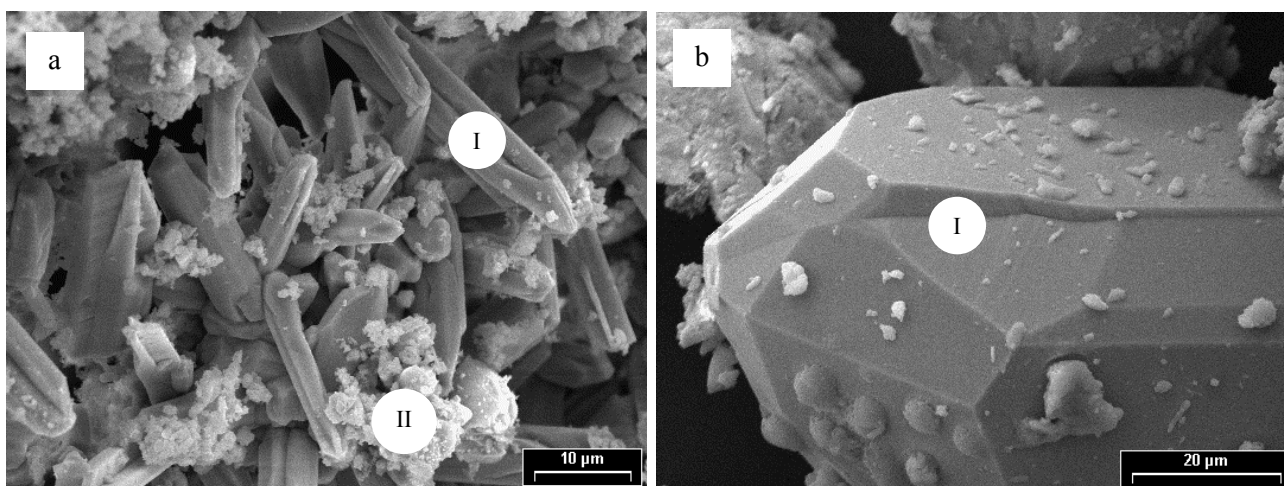
La identificación de las líneas se hace dificultosa porque están presentes las líneas muy intensas de aluminio y myler. Aparecen las principales líneas de α -Zr y ZrO_2^m . No está la línea característica de ZrCl en $2\theta = 10^0$.

Los resultados de EDX (Sección 4.8) manifiestan la presencia de Si. Éste está en un 8.4 % en las agujas, y 60 % en otros cristales con forma de aglomerados granulares.

Polvo blanco

El difractograma posee las líneas principales de $ZrCl_4$, α Zr, ZrO_2^m y $\beta ZrCl_3$.

Los resultados de EDX (Sección 4.8) revelan que hay Si en la muestra (entre 1-3 %, en 5 mediciones).



Fotografía 4.6. a) Polvo negro, cristales con contenido de silicio crecidos sobre la superficie de una viruta. b) Polvo blanco, cristal facetado típico de ZrO_2^m .

4.4.2.2 Experimento 7

Condiciones de preparación: Tipo II, 800 °C, 5 días, $P_{Cl_2} = 430$ mmHg.

4.4.2.2.1 DRX

En la Figura 4.10 se muestran el difractograma realizado sobre el polvo negro obtenido en la reacción, junto con el de $ZrSi_2$ para comparación.

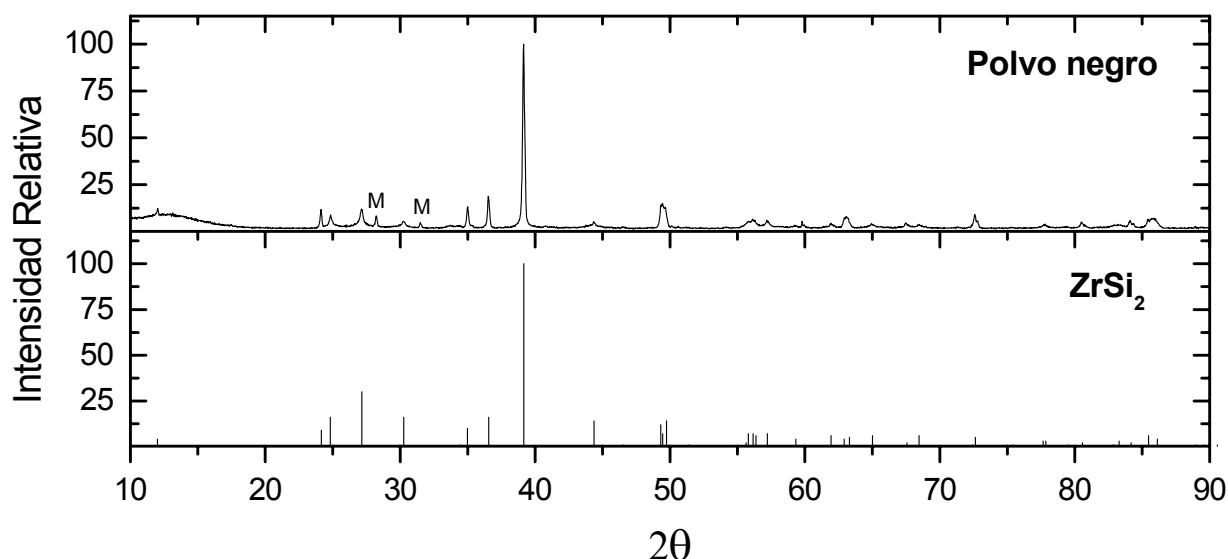
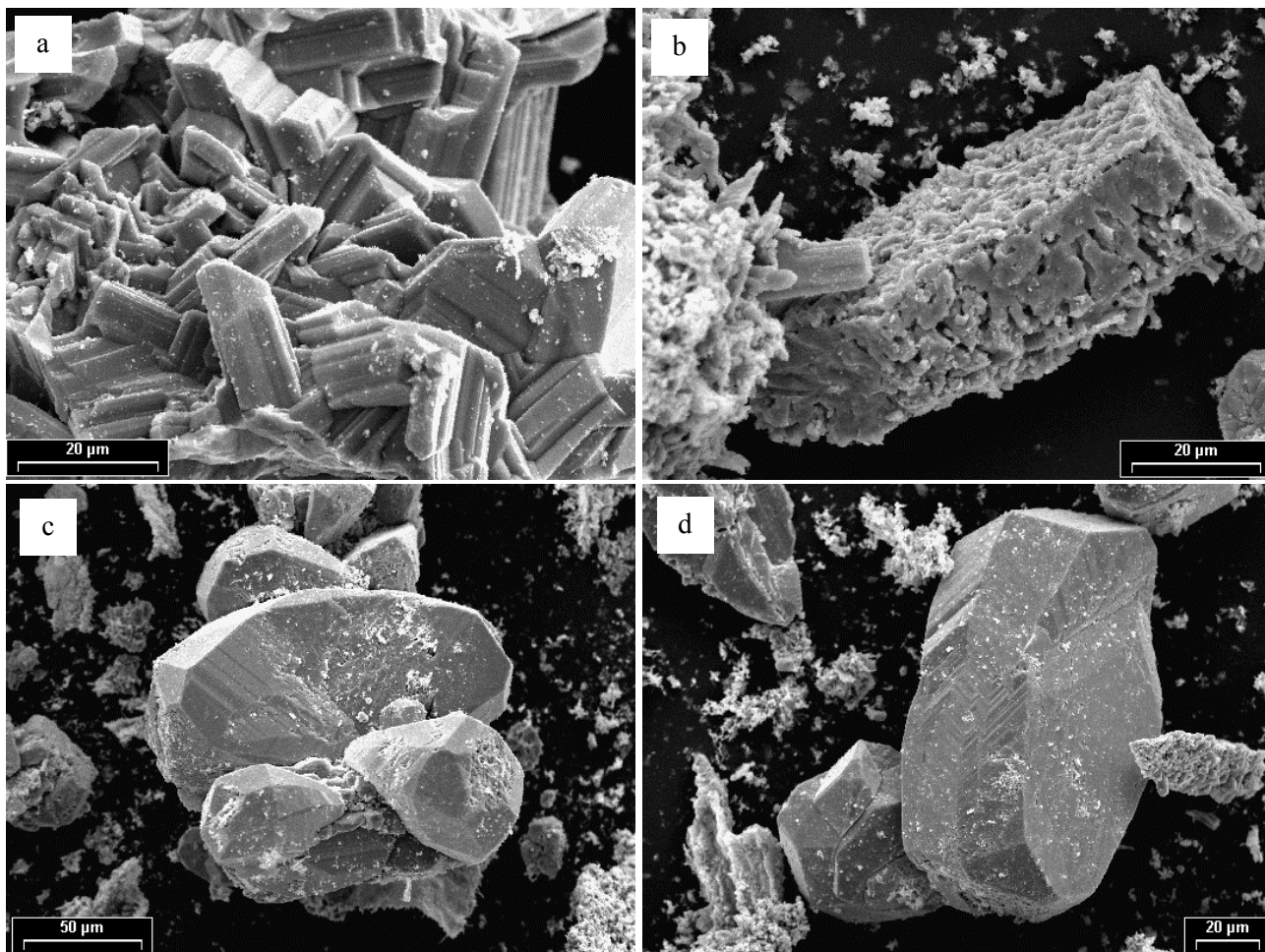


Figura 4.10. Difractograma obtenido sobre el polvo resultante luego de 5 días a 800 °C en un reactor Tipo II. Se muestra el difractograma de $ZrSi_2$ para comparación.

El difractograma del polvo coincide en todas sus líneas con el de $ZrSi_2$. También presenta, en menor intensidad relativa, las dos líneas principales de ZrO_2 monoclinico.

4.4.2.2.2 SEM – EDX

No se observaron los cristales hexagonales típicos de $ZrCl$. Se encontraron cristales facetados con elevado contenido de silicio. En la Fotografía 4.7 se muestran las diferentes morfologías encontradas en la muestra. Los valores del análisis semicuantitativo por EDX se hallan tabulados en la Sección 4.8.



Fotografía 4.7. a) Conjunto de cristales facetados. b) Partícula de superficie irregular. c) y d) Cristales facetados.

4.4.3 EXPERIMENTOS TIPO III

4.4.3.1 Experimentos 9-10-11-12

Condiciones de preparación: Tipo III, 850 °C, 9 días (Exp.9)
 800 °C, 9 días (Exp.10)
 950 °C, 9 días (Exp.11)
 700 °C, 9.5 días (Exp.12)

4.4.3.1.1 DRX

Se analizó el polvo resultante en cada experimento. Los resultados mostraron que las fases presentes eran Zr, ZrO_2^m , ZrO_2^t y una fase que llamaremos Zr'. No hay evidencias de formación de ZrCl.

Esta fase Zr' podría tratarse de una solución sólida de oxígeno y zirconio. En la base de datos hay tres fases correspondientes a este sistema de soluciones sólidas: Zr_3O , $ZrO_{0.35}$ y ZrO_{1-x} .

En la Figura 4.11 se muestra el difractograma realizado sobre el polvo resultante en el Exp.9 en un portamuestra sin myler.

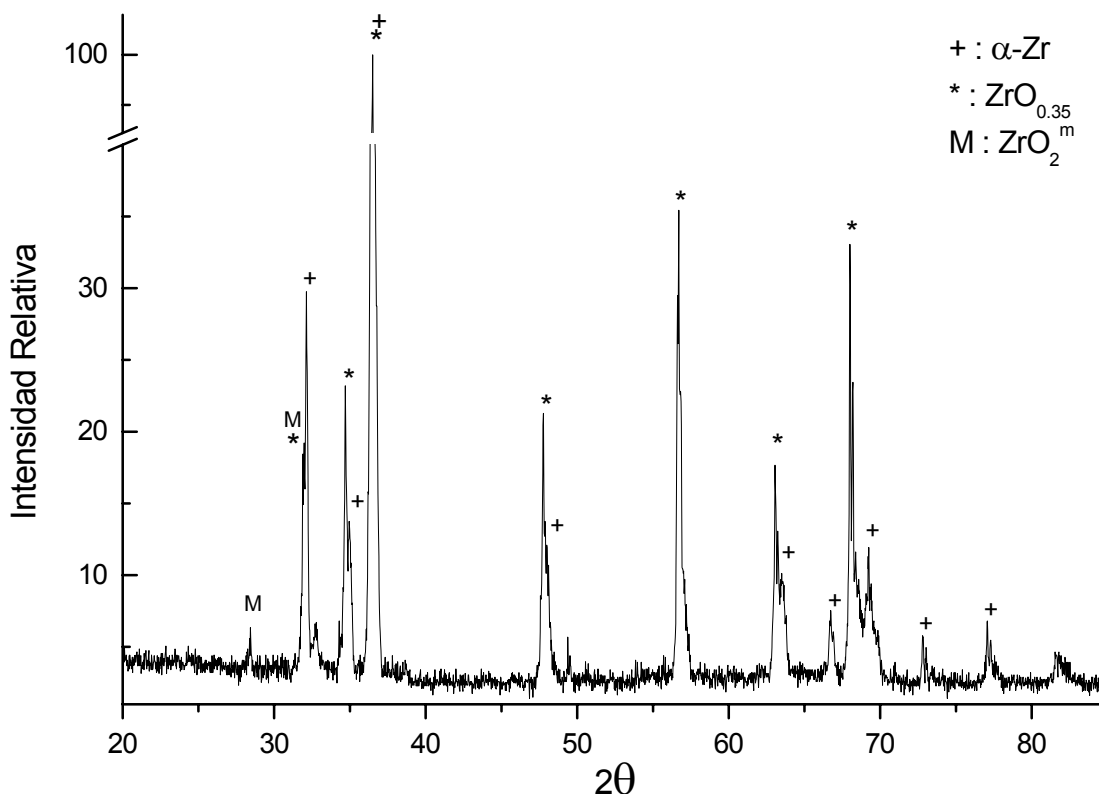
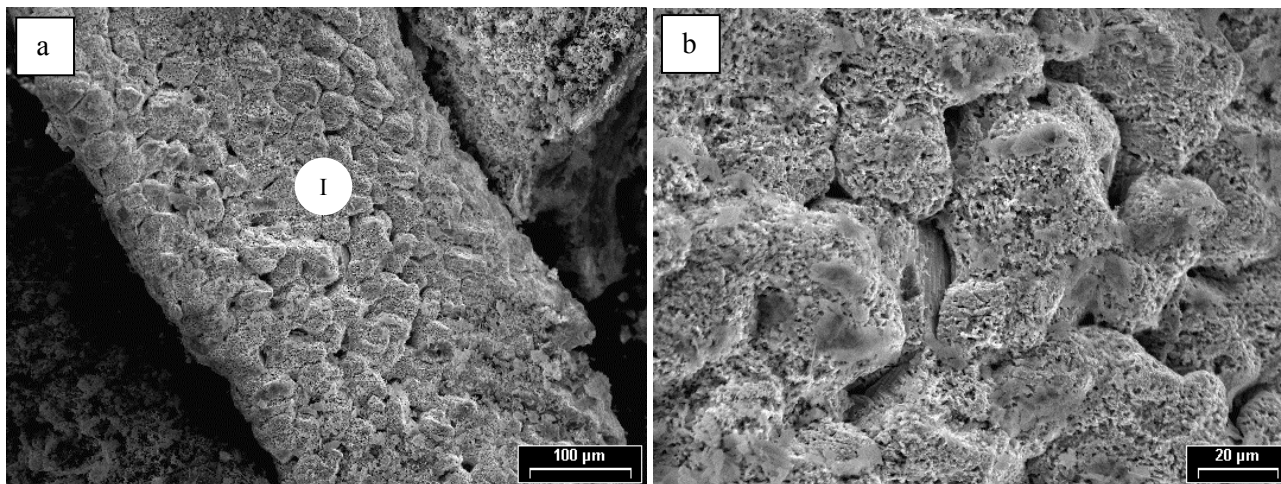


Figura 4.11. Difractograma obtenido sobre el polvo extraído de la zona de virutas en un Exp. tipo III, 850 °C, 9.5 días.

En este experimento la fase Zr' correspondería a $ZrO_{0.35}$. El difractograma también posee las líneas principales del ZrO_2 monoclinico, aunque en muy baja intensidad.

4.4.3.1.2 SEM – EDX

Se observan virutas atacadas, con composición de silicio de hasta el 5 %. El análisis EDX también revela Cl.



Fotografía 4.8 a) Porción de viruta degradada. b) Ampliación de la fotografía a.

4.4.4 EXPERIMENTO TIPO IV

4.4.4.1 Experimento 15

Condiciones de preparación: Tipo IV (Zr dentro de tubo de zircalloy), 800 °C, 4 días.

4.4.4.1.1 DRX

Se realizaron difractogramas sobre las virutas y polvo resultantes luego de la reacción. Los resultados mostraron que las fases presentes son ZrCl y α -Zr. Es interesante notar que las condiciones y tipo de reactor son muy similares a los del trabajo realizado por Swaroop [12]. Según este autor el producto obtenido fue ZrCl₃. Como se discute en la Sección 4.3.2 el producto realmente obtenido por Swaroop consistió de ZrCl y ZrO₂ monoclinico. Por lo tanto se puede decir que nuestros resultados son consistentes con los reportados previamente.

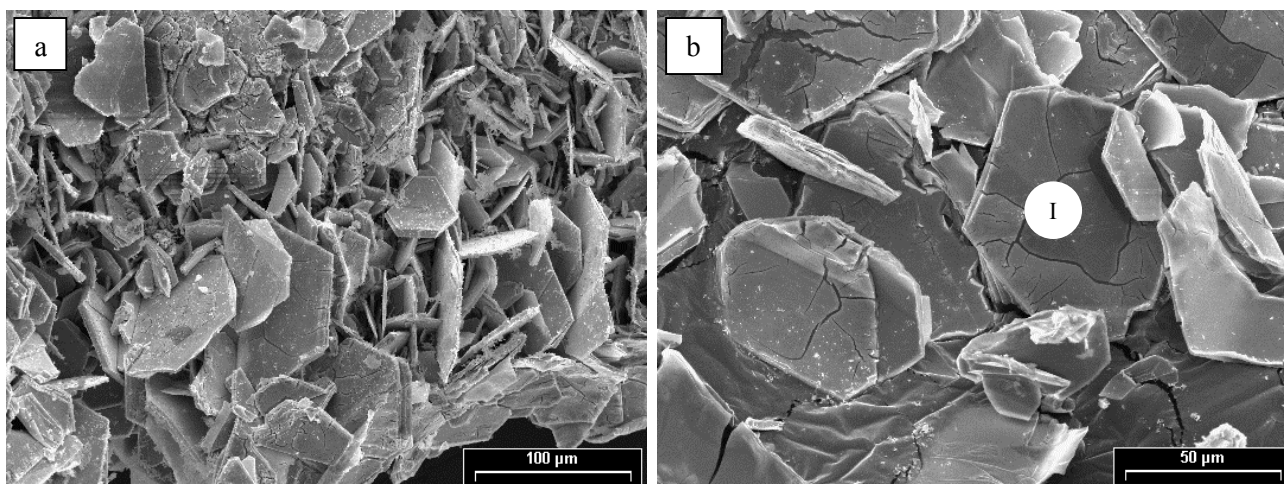
El hecho de que no encontremos ZrO₂ en nuestro difractogramas puede deberse a que sus líneas características queden enmascaradas por la línea excesivamente amplia de la película de myler.

4.4.4.1.2 SEM – EDX

En la Sección 4.8 se muestran los resultados de EDX. Se encontró que las placas de ZrCl están contaminadas con Si (aprox. 2 % at.). Como las virutas durante la reacción de encontraban dentro del tubo de zircalloy la única forma que el Si haya podido llegar hasta ellas es a través de la fase gaseosa.

Estos resultados concuerdan con lo encontrado por Corbett en varios de sus trabajos quien reporta que en este tipo de reactores hay contaminación de los reactivos y productos con la sílice del reactor.

En la Fotografía 4.9 se observan los cristales hexagonales característicos de ZrCl.



Fotografía 4.9 a) Cristales hexagonales crecidos sobre una viruta. b)Detalle de los cristales.

4.5 DEPÓSITO SOBRE CUARZO

Se realizaron análisis con el objeto de identificar las fases formadas sobre las paredes del reactor. Con este fin en algunos experimentos se colocaron placas planas de cuarzo dentro del reactor. En otras experiencias se analizó directamente el depósito desprendido o una porción de pared de reactor con el depósito formado.

Se encontró que la interacción con el cuarzo varía con la temperatura de reacción para tiempos similares.

4.5.1 EXPERIMENTO 8

Condiciones de preparación: Tipo I, 800 °C, 120 días, $P_{Cl_2} = 430$ mmHg.

4.5.1.1 DRX

Luego de la reacción no se observaron restos de virutas. El producto obtenido consistió de un polvo negro con brillo metálico que se desprendió de la pared en la zona caliente del reactor. El difractograma efectuado se muestra en la Figura 4.12.

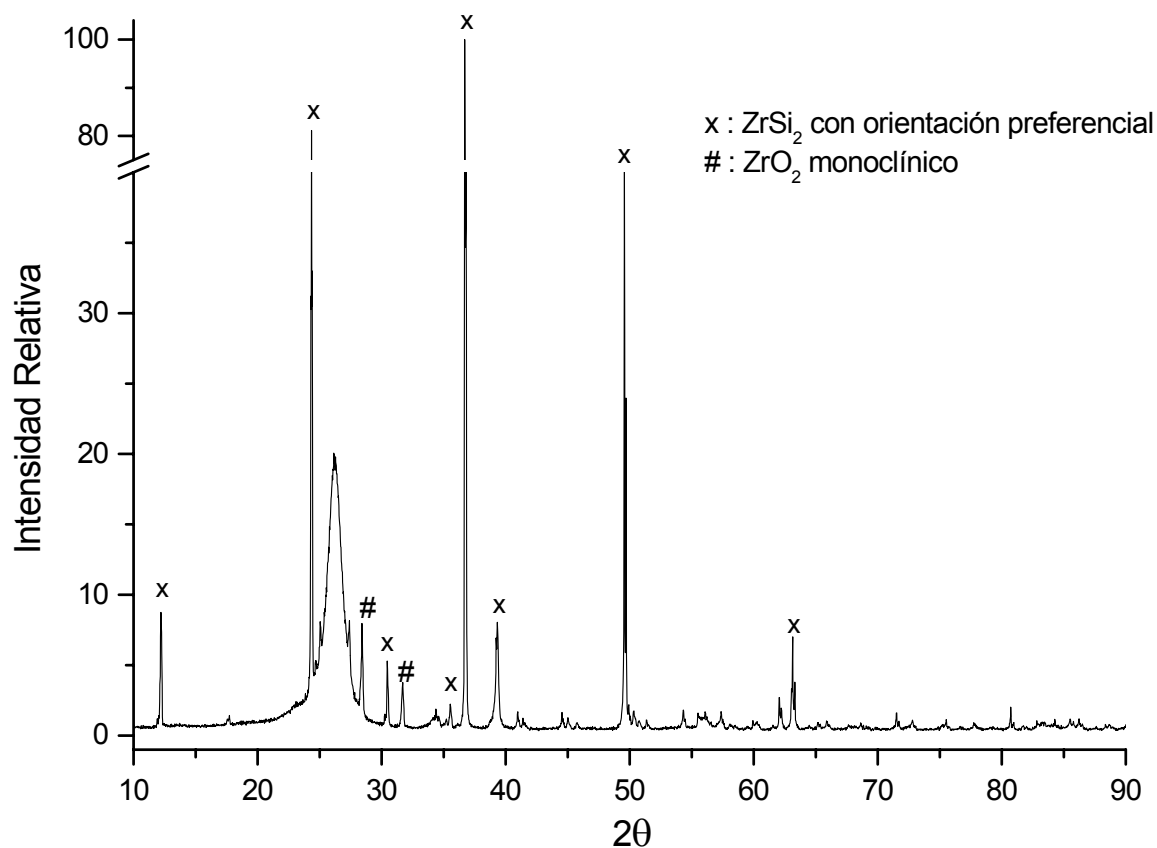


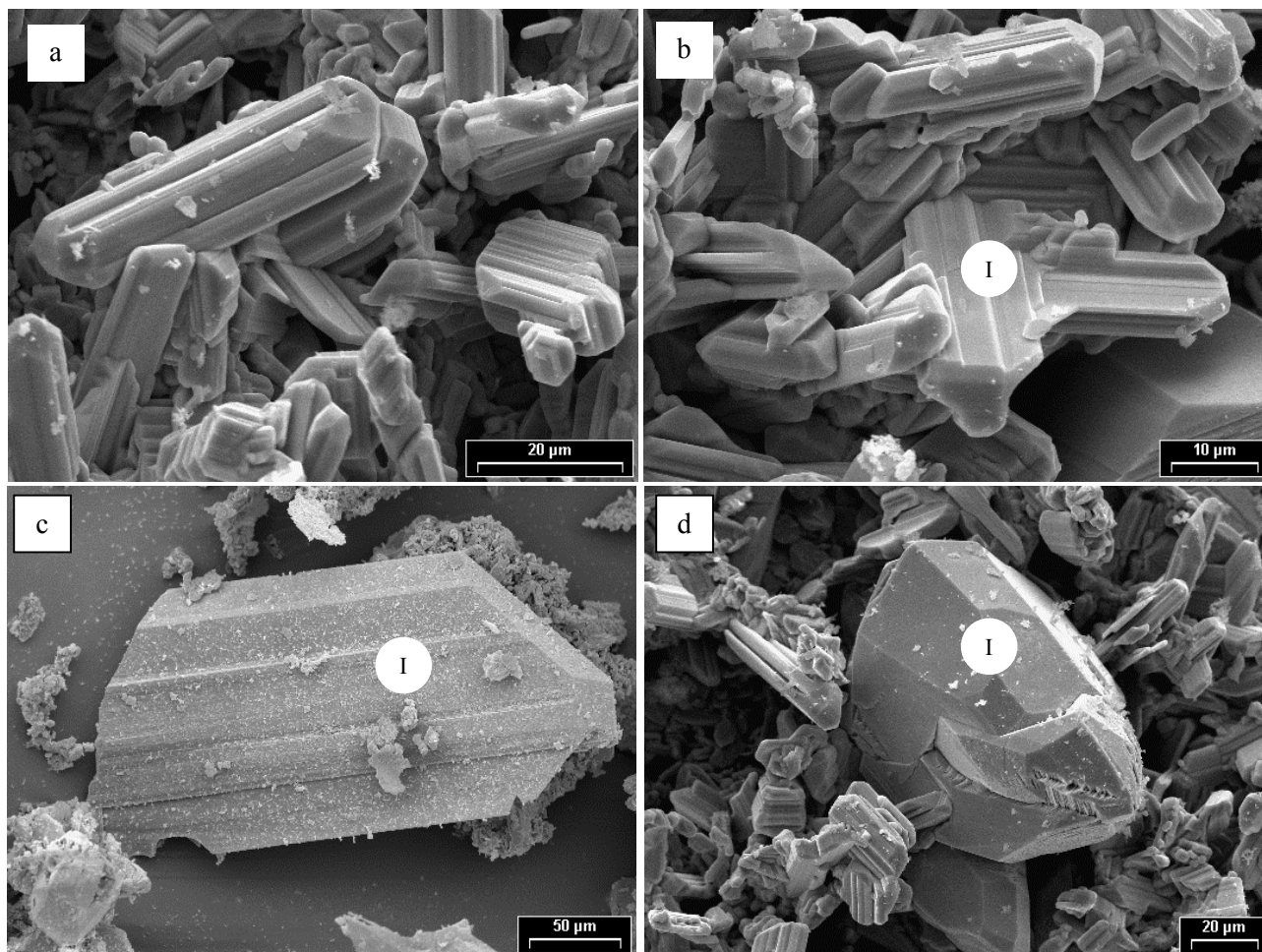
Figura 4.12. Difractograma obtenido sobre el polvo negro resultante luego de 120 días a 800 °C.

A juzgar por el resultado el polvo consiste de una mezcla de ZrSi₂ desplazado, y una cierta cantidad de ZrO₂ monoclinico. Es evidente que el tiempo de reacción jugó un papel muy importante, ya que es notable la diferencia con los resultados obtenidos a tiempos menores (para los cuales las fases presentes eran mayoritariamente ZrCl y α -Zr).

4.5.1.2 SEM – EDX

Los análisis mostraron que no quedaron restos de virutas sin reaccionar y no se encontraron evidencias de la formación de $ZrCl$.

Se observaron cristales con alto contenido de silicio, y algunos cristales típicos de ZrO_2 monoclinico. Estos resultados concuerdan con los de difracción de rayos X.



Fotografía 4.10. a), b) Cristales de composición 61 Si – 39 Zr % at. c), d) Cristales facetados cuyo análisis EDX resultó 100 % Zr. Por la geometría no puede ser un resto de viruta. Como EDX no detecta oxígeno, este cristal probablemente sea de ZrO_2 .

4.5.2 SOBRE PLACAS DE CUARZO

4.5.2.1 DRX

En la Figura 4.13 se muestran difractogramas realizados sobre los depósitos formados a distintos tiempos y temperaturas.

Los resultados muestran la complejidad de la reacción. Las situaciones intermedias de temperatura y tiempos de reacción muestran que no se puede indexar a una única fase el producto obtenido. También hay que tener en cuenta que las intensidades relativas de las líneas no son las mismas que en las referencias debido a posibles orientaciones preferenciales de los cristales.

En un material que está depositado y crece sobre la superficie se sabe que pueden aparecer estructuras que no son las mismas que cuando crecen aisladas (por un problema de distorsiones atómicas en la superficie). Este hecho hace muy difícil discernir cuáles son las fases que se hallan presentes.

En el depósito siempre aparece una cierta cantidad de ZrO_2 . En los difractogramas se ha marcado con las letras M y T las líneas características de la fase monoclinica y tetragonal, respectivamente.

Luego de una exhaustiva comparación con los difractogramas de referencia de los intermetálicos Si_xZr_y podría pensarse que haya presente una mezcla de algunas de estas fases. El sistema binario Zr-Si posee 6 intermetálicos según el diagrama de fases [11]. En la base de datos aparecen 7 difractogramas de referencia de distintos intermetálicos Zr-Si. Por lo tanto es muy difícil identificar que mezcla de intermetálicos Si_xZr_y están presentes en el depósito formado.

Otra razón para pensar de que el depósito posee alguna mezcla de intermetálicos Si_xZr_y es su alta conductividad eléctrica, por lo que no podría estar compuesto únicamente de óxidos, ya que éstos son aislantes eléctricos.

En la Figura 4.14 se muestra el diagrama de fases del sistema Zr-Si.

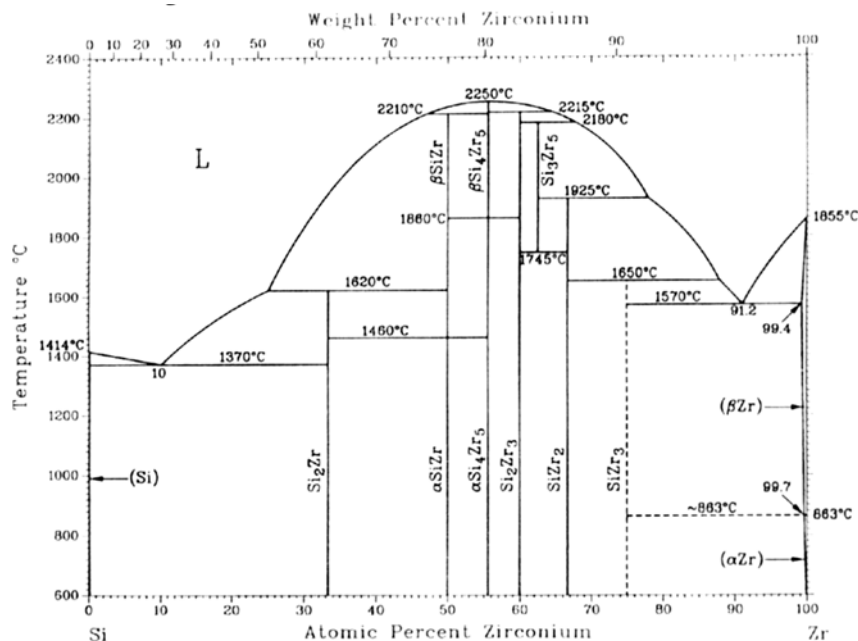


Figura 4.14. Diagrama de fases del sistema Si-Zr.

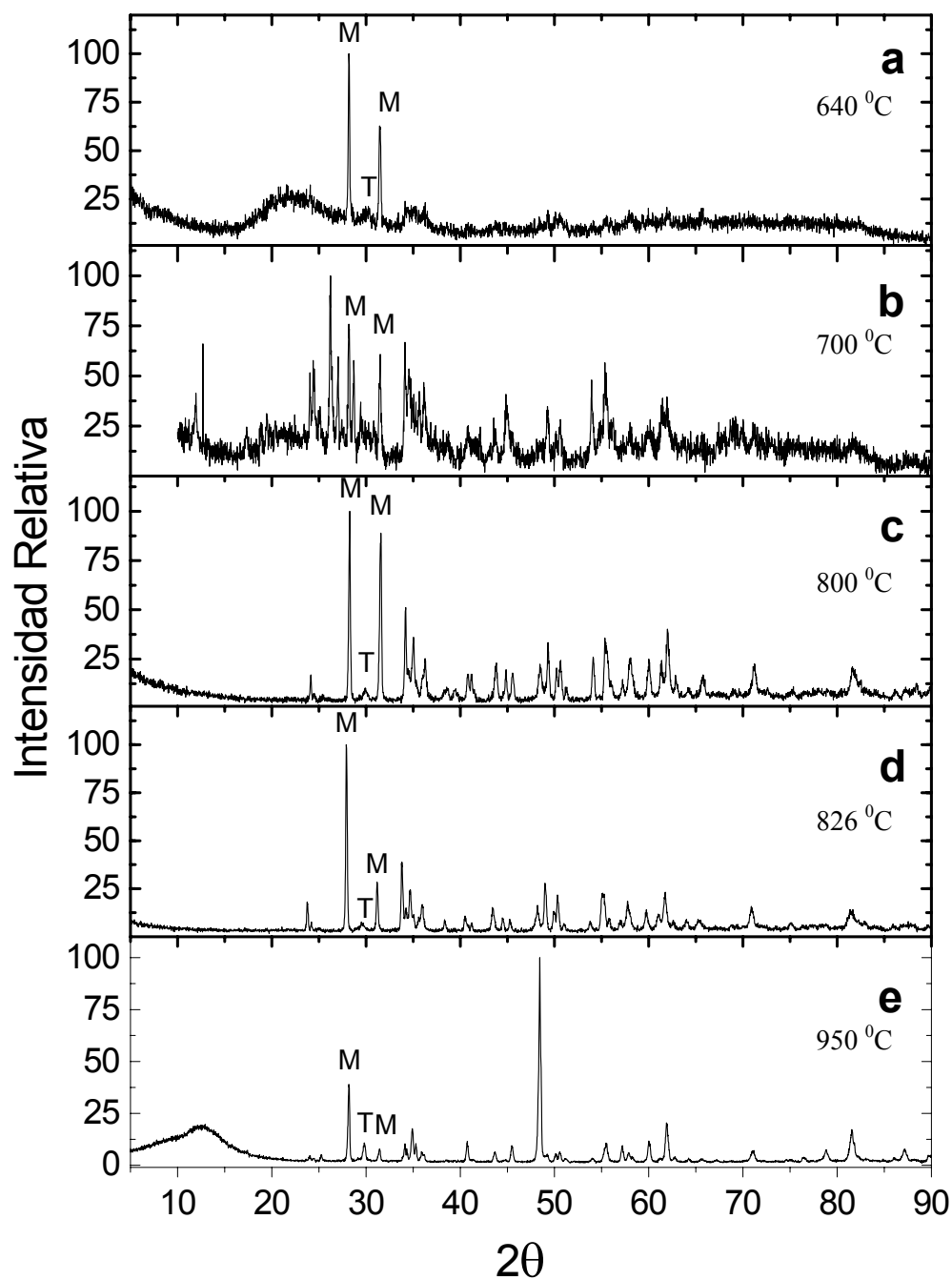


Figura 4.13. Difractogramas realizados sobre placas de cuarzo. Se muestran ordenados de menor a mayor temperatura de reacción.

a) Exp.14 Tipo V, 30 días a 640 °C; b) Exp.12 Tipo III, 9.5 días a 700 °C; c) Exp.10 Tipo III, 9 días a 800 °C; d) Exp.13 Tipo V, 7 días a 826 °C; e) Exp.11 Tipo III, 9 días a 950 °C.

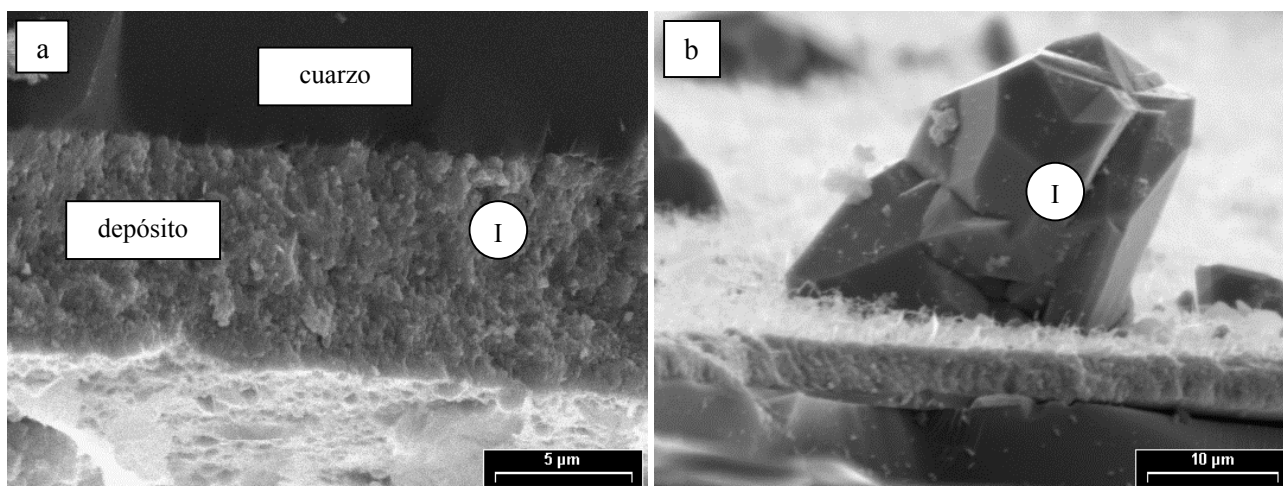
Con las letras M y T se han señalado las líneas características de ZrO_2 monoclinico y tetragonal, respectivamente.

4.5.2.2 SEM – EDX

Los análisis mostraron que el depósito está formado por circonio y silicio en un amplio rango de composiciones, que va desde 3 a 60 % at. de Si.

Estos resultados podrían indicar de que el depósito se trata de una mezcla de fases que contienen Zr, Si, y quizás también oxígeno, ya que por EDX no es posible detectarlo.

En la Fotografía 4.11 se muestra un lado de una placa de cuarzo con el depósito crecido y un cristal facetado que ha sobresalido del depósito. Puede observarse que el espesor del depósito es aproximadamente 8 μm .



Fotografía 4.11. a) vista lateral del depósito crecido sobre una placa de cuarzo;
b) cristal que ha crecido sobresaliendo del depósito.

Es importante destacar que un cristal crece facetado cuando lo hace desde una fase líquida o gaseosa. La forma que posee el cristal de la Figura 4.11b es característica de ZrO_2 monoclinico, confirmando los resultados de difracción de rayos X.

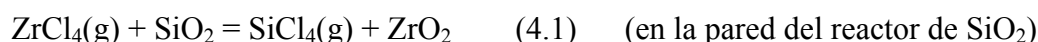
4.5.3 Experimento Tipo VI

4.5.3.1 Experimento 16

Condiciones de preparación: Tipo VI (solamente $ZrCl_4$), $847\text{ }^{\circ}\text{C}$, 55 días.

En este experimento se evaluó la interacción entre $ZrCl_4$ y SiO_2 sin la presencia de Zr. Luego de concluida la reacción se observó que el reactor no había sido atacado.

Haciendo el análisis termodinámico:



$T\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	400	600	800	847
$\Delta G^0\text{ (kJ/mol)}$	39	44	48	50
k_{eq}	10^{-3}	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$4.3 \cdot 10^{-3}$	$4.8 \cdot 10^{-3}$

$$k_{eq} = \frac{P_{SiCl_4}}{P_{ZrCl_4}}$$

en el extremo frío del reactor $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, de la ecuación (4.1) $P_{ZrCl_4} = 7.3\text{ atm}$.

por lo tanto, $P_{SiCl_4}(847\text{ }^{\circ}\text{C}) = k_{eq} \times P_{ZrCl_4} = 4.8 \cdot 10^{-3} \times 7.3\text{ atm} = 0.035\text{ atm}$.

considerando un volumen aproximado de 2.26 cm^3 ($2.26 \cdot 10^{-3}\text{ l}$), y válida la ecuación de los gases ideales:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{0.035\text{ atm} \times 2.26 \times 10^{-3}\text{ l}}{0.082 \frac{\text{latm}}{\text{K}} \times 847\text{ K}} = 1.14 \times 10^{-6}\text{ moles de } SiCl_4(g)$$

esta cantidad es despreciable, por ende es razonable que no se haya observado interacción entre el $ZrCl_4(g)$ y SiO_2 .

4.6 Condiciones experimentales, y principales fases obtenidas por difracción de rayos X.

N ^o	Tipo y condiciones de reacción	Rayos X
1	Tipo I, 800 °C, 20 días, P _{Cl₂} =450 mm Hg área Zr = 5.14 cm ² área SiO ₂ = 9.42 cm ² distancia Zr-SiO ₂ ≈ 7.5 mm	POLVO: ZrCl + Zr + otros
2	Tipo I, 800 °C, 5 días, P _{Cl₂} =450 mmHg área Zr = 8.35 cm ² área SiO ₂ = 9.42 cm ² distancia Zr-SiO ₂ ≈ 7.5 mm	POLVO: ZrCl + Zr + Zr' + ZrO ₂ ^m + otros VIRUTAS: ZrCl + Zr + otros
3	Tipo I, 600 °C 10 días, 700 °C 30 días, P _{Cl₂} =450 mm Hg. área Zr = 8.35 cm ² área SiO ₂ = 9.42 cm ² distancia Zr-SiO ₂ ≈ 7.5 mm	POLVO Y VIRUTAS: ZrCl + Zr + ZrCl ₂ + otros
4	Tipo I, 500 °C, 18 días, P _{Cl₂} =250 mm Hg. área Zr = 8.35 cm ² área SiO ₂ = 9.42 cm ² distancia Zr-SiO ₂ ≈ 7.5 mm	POLVO: ZrCl + Zr + Zr' + ZrO ₂ ^m + ZrCl ₂ VIRUTAS: ZrCl + Zr + ZrCl ₂
5	Tipo I, 800 °C, 14 días, P _{Cl₂} =430 mm Hg. área Zr = 16.7 cm ² área SiO ₂ = 14.4 cm ² distancia Zr-SiO ₂ ≈ 11.5 mm	POLVO: ZrCl + Zr VIRUTAS: ZrCl + Zr
6	Tipo II, Zr en barra, 800 °C, 45 días, P _{Cl₂} =430 mm Hg área Zr = 1.12 cm ² área SiO ₂ = 6.4 cm ² distancia Zr-SiO ₂ ≈ 3.5 mm	POLVO: Zr + Zr' + ZrO ₂ ^m POLVO BLANCO (suelto): ZrCl ₄ + Zr + ZrO ₂ ^m + ZrCl ₃
7	Tipo II, 800 °C, 5 días, 430 mm Hg. área Zr = 46.8 cm ² área SiO ₂ = 6.4 cm ² distancia Zr-SiO ₂ ≈ 3.5 mm	POLVO: ZrSi ₂ + ZrO ₂ ^m
8	Tipo I, 800 °C, 120 días, P _{Cl₂} =430 mm Hg. área Zr = 16.7 cm ² área SiO ₂ = 14.45 cm ² distancia Zr-SiO ₂ ≈ 11.5 mm	DEPÓSITO DESPRENDIDO DE PAREDES: ZrSi ₂

N ^o	Tipo y condiciones de reacción	Rayos X
9	Tipo III, 850 °C, 9 días área Zr = 1.7 cm ² área SiO ₂ = 2.26 cm ² distancia Zr-SiO ₂ ≈ 3 mm	POLVO: Zr + Zr' + ZrO ₂ ^m
10	Tipo III, 800 °C, 9 días. área Zr = 1.17 cm ² área SiO ₂ = 2.26 cm ² distancia Zr-SiO ₂ ≈ 3 mm	POLVO: Zr + Zr' PLACAS DE CUARZO: ZrO ₂ ^m + ZrO ₂ ^t + Si _x Zr _y
11	Tipo III, 950 °C, 9 días. área Zr = 1.17 cm ² área SiO ₂ = 2.26 cm ² distancia Zr-SiO ₂ ≈ 3 mm	POLVO: SiZr + ZrO ₂ ^m + ZrO ₂ ^t
12	Tipo III, 700 °C, 9.5 días. área Zr = 1.03 cm ² área SiO ₂ = 2.26 cm ² distancia Zr-SiO ₂ ≈ 3 mm	POLVO: Zr + Zr' PLACAS DE CUARZO: Si _x Zr _y + ZrO ₂ ^m
13	Tipo V, 826 °C, 7 días área Zr = 1.05 cm ² área SiO ₂ = 2.26 cm ² distancia Zr-SiO ₂ ≈ 3 mm	POLVO: Zr + Zr' PLACAS DE CUARZO: ZrO ₂ ^m + ZrO ₂ ^t + Si _x Zr _y
14	Tipo V, 640 °C, 30 días área Zr = 1.05 cm ² área SiO ₂ = 2.26 cm ² distancia Zr-SiO ₂ ≈ 3 mm	POLVO: Zr, Zr' PLACAS DE CUARZO: ZrO ₂ ^m , ZrO ₂ ^t
15	Tipo IV, 800 °C, 4 días, Zr dentro de tubo de Zy	POLVO Y VIRUTAS: Zr + ZrCl (contaminado con Si)
16	Tipo VI, solamente ZrCl ₄ , 847 °C, 55 días	PARED DE CUARZO: amorfo (no hubo reacción)

4.7 FASES UTILIZADAS PARA EL ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Fase y Nro. de ficha	Detectada sobre Zr	Detectada sobre SiO ₂
α -Zr (5-665)	x	
β -Zr (34-657)		
ω -Zr (26-1399)		
ZrCl (24-1487)	x	
ZrCl ₂ (24-1486)	x	
ZrCl ₃ (32-1490)	x	
ZrCl ₄ (3-839)	x	
ZrO ₂ ^m (37-1484)	x	x
ZrO ₂ ^t (42-1164)		x
ZrO _{0,35} (17-385)	x	
ZrO _{1-x} (21-1498)	x	
Zr ₃ O (22-1025)	x	
Zr ₂ Si (25-757)		#
Zr ₅ Si ₃ (6-582)		#
Zr ₃ Si ₂ (14-368)		#
Zr ₅ Si ₄ (42-1165)		#
ZrSi (9-226)		#
Si,Zr (10-267)		x
ZrSi ₂ (14-368)		x
ZrSiO ₄ (33-1485)		
zircón ZrSiO ₄ (6-226)		
ZrSi ₂₄ O ₅₀ (47-0638)		
cristobalita SiO ₂ (39-1425)		
cuarzo SiO ₂ (11-252)		
tridimita (18-1170)		
aluminio (4-787)		

: probable

4.8 RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS DE EDX

4.8.1 RESIDUOS EN LA ZONA DE VIRUTAS

Nº y tipo de Experimento	Fotografía	Observaciones	Zr, át%	Cl, át%	Si, át%
1 tipo I	4.1c	aglomerado de cristales	66	34	-
	4.1d	cadena de cristales hexagonales	50	50	-
	-	cristal hexagonal aislado	53 52	47 48	- -
2 tipo I	4.2a (I)	depósito de partículas pequeñas	80	20	-
	4.2a (II)	superficie acanalada	60	40	-
	4.2b (I)	cristales hexagonales	50	50	-
3 tipo I	4.3a (I)	resto de viruta atacada	87 68	13 32	-
	4.3b (I)	conjunto de cristales hexagonales	66 68 62	34 32 38	- - -
	4.3b (II)	análisis puntual sobre cristal en forma de placa	53 57 55	47 43 45	- - -
	4.4c (I)	conjunto de cristales con forma de placas	50	50	-
	4.4c (II)	análisis puntual sobre cristal en forma de placa	50	50	-
	4.4d (I)	conjunto de cristales con forma de placas	56	44	-
5 tipo I	4.5a (I)	análisis puntual sobre cristal hexagonal	50 48	50 52	-
	4.5b (I)	análisis puntual sobre cristal facetado	100	-	-
6 tipo II	4.6a (I)	cristales alargados	92	-	8
	4.6a (II)	depósito granulado	40	-	60
	4.6b (I)	cristal facetado	100	-	-
7 tipo II	4.7a	conjunto de cristales facetados	40 40	- -	60 60
	4.7b	partícula de superficie irregular	87	-	13
	4.7c,d	cristales facetados	88 88	- -	12 12
9-12 tipo III	4.8a (I)	superficie de viruta atacada	93	4	3
			90	6	4
			85	10	5
			92	6	2
15 tipo IV	4.9b (I)	análisis puntual sobre cristales hexagonales	54	44	2
			53	47	-
			50	49	1
			53	44	3
			56	42	2

4.8.2 DEPÓSITO SOBRE CUARZO

Nº y tipo de Experimento	Fotografía	Observaciones	Zr, át%	Cl, át%	Si, át%
8 tipo I	4.10a	conjunto de cristales facetados	37 53	- 2	63 45
	4.10b (I)	análisis puntual sobre cristal facetado	38 38	- -	62 62
	4.10c (I)	análisis puntual sobre cristal tipo placa	39	-	61
	4.10d (I)	análisis puntual sobre cristal facetado	100	-	-
9-14 tipo III y V	4.11a (I)	depósito homogéneo sobre cuarzo	56	-	44
			45	-	55
			71	-	29
			52	-	48
			77	-	23
	73	-	27		
	4.11b (I)	cristales desarrollados crecidos sobre el depósito	91 60 63	- - -	9 40 37

5. DISCUSIÓN

A los efectos de alcanzar el objetivo de este estudio se realizó un análisis exhaustivo y metódico de la información publicada hasta la fecha. El análisis revela ambigüedades y aparentes contradicciones, y señala, por ejemplo, que no hay un acuerdo sobre la cantidad de fases cristalinas de los cloruros inferiores. La información publicada es de los años 1960-80; en general es poco específica en cuanto a condiciones fisicoquímicas y materiales utilizados en la síntesis. Por esta razón se prestó especial atención a ordenar y clasificar la información y a confrontar los resultados publicados entre los diferentes autores a los efectos de revelar coincidencias y contradicciones. En la Sección 4.6 se resumen las condiciones experimentales que fueron establecidas en los diferentes estudios y en la Fig. 2.2 se representa, en un diagrama P-T para el $ZrCl_4$, las condiciones de síntesis establecidas en algunos estudios seleccionados. De la revisión bibliográfica surgen tres puntos de interés que fueron centrales en este estudio:

- 1) La contradicción sobre la estructura cristalina asignada a los cloruros $ZrCl_2$ y $ZrCl_3$.
- 2) El rol asignado al material del reactor químico utilizado en la preparación de los cloruros inferiores.
- 3) Mecanismo de reacción involucrado.

El primer punto surge del análisis de resultados contradictorios o poco específicos publicados con pocos años de diferencia entre 1964 y 1978. Estas publicaciones las podemos dividir en dos grupos, aquellas en las que participó Swaroop [12,13,19] y aquellas en las que intervino Corbett [16,20,21,22,24]. Ambos son reconocidos en la literatura como investigadores de prestigio. El difractograma reportado por Swaroop, por ejemplo, está citado en una edición de la Atomic Energy Review [11]. Corbett, por otra parte es reconocido como un químico inorgánico de alto prestigio, habiendo sido distinguido en dos oportunidades con el “Premio de la Sociedad Americana de Química por su Servicio en el Avance de la Química Inorgánica” en los años 1986 y 2000. Los resultados publicados por ambos se presentan hoy en día en las bases de datos reconocidas internacionalmente. De esta manera, para quien busque los difractogramas de referencia para los cloruros de circonio se encontrará que para $ZrCl_2$ y $ZrCl_3$ existen a la fecha dos conjuntos de datos.

El segundo punto surge en una afirmación realizada por Corbett en varios de sus trabajos. Este autor menciona que la síntesis de los cloruros inferiores de Zr no debe ser realizada en reactores de cuarzo. Agrega que la silica interfiere en la síntesis de estos cloruros. Si bien esto lo menciona en uno o dos de sus trabajos no señala las razones de su afirmación y no brinda ninguna información adicional que pudiera ser útil para entender tanto inconveniencia de utilizar este tipo de reactores. Corbett termina utilizando reactores construídos en tantalio. No obstante estas afirmaciones, los datos tabulados en la Sección 2.2.1 se muestra que hubo investigadores [15] que utilizaron reactores de cuarzo en sus estudios y obtuvieron cloruros inferiores.

Por la relevancia de los dos puntos mencionados se dedicó una parte importante del presente estudio a analizar estos dos puntos, repitiendo incluso experimentos similares a los que realizó Swaroop y analizando el efecto del cuarzo sobre la síntesis de los cloruros inferiores de circonio.

5.1 DIFRACTOGRAMAS DE $ZrCl_2$ Y $ZrCl_3$

En la Sección 4.2 se muestra el análisis realizado para determinar con que difractogramas de referencia trabajar para $ZrCl_2$ y $ZrCl_3$. Allí se comparan los resultados obtenidos por Swaroop y Corbett, y se prueba la equivocación de Swaroop al identificar los productos obtenidos.

Corbett sostiene que lo que realmente obtuvo Swaroop es $ZrCl$ y ZrO_2 monoclinico pero no propone un mecanismo que sostenga tal afirmación. El sistema de reacción de Swaroop es, al igual que el nuestro, circonio metálico dentro de un contenedor abierto de zircalloy (99 %Zr) y tetracloruro de circonio en un reactor de cuarzo. La única fuente posible de oxígeno es el mismo reactor. Swaroop estaba convencido de que el cuarzo no intervenía en la reacción, por eso no sospechaba de la posibilidad de la formación de ZrO_2 .

Como el Zr no estaba en contacto con el reactor (estaba dentro de un contenedor de zircalloy) la vía posible para la acción del oxígeno es en fase gaseosa.

El Exp.15 es muy similar al realizado por Swaroop. El producto obtenido consistió de $ZrCl$ y ZrO_2 monoclinico, verificando lo propuesto por Corbett. Los análisis de EDX mostraron la presencia de Si en los productos. Este Si también tiene que intervenir a través de la vía gaseosa.

La presencia de Si y oxígeno en nuestros Exp. tipo III, en los que el Zr no está en contacto directo con el SiO_2 también es una prueba de la existencia de un mecanismo en fase gaseosa.

5.2 ANÁLISIS DEL ROL DE LA PARED DE CUARZO SOBRE LA SÍNTESIS DE LOS CLORUROS INFERIORES DE CIRCONIO.

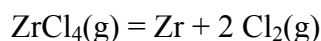
5.2.1 ANÁLISIS DE MATERIALES

En una primer etapa se analizó teóricamente la posible interacción entre los reactivos y varios posibles materiales de reactor. Se estudiaron tres tipos de materiales:

- 1) METAL: Pt, Cu, Ta
- 2) VIDRIO: cuarzo (SiO_2)
- 3) CERÁMICO: ZrO_2

El sistema de reacción considerado fue siempre: $ZrCl_4$ - Zr - Reactor. Los datos termodinámicos fueron obtenidos por medio del HSC [35].

5.2.1.1 Cálculo de la presión de Cl_2 producto de la descomposición de $ZrCl_4$



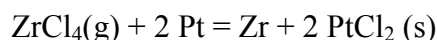
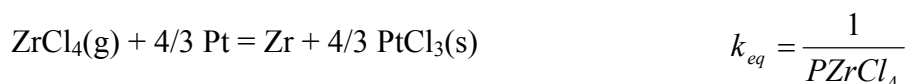
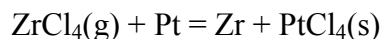
$$k_{eq} = \frac{P^2 Cl_2}{P ZrCl_4} \quad P Cl_2 = (k_{eq} P ZrCl_4)^{1/2}$$

T (°C)	400	600	800
ΔG^0 (kJ/mol)	792	770	747
k_{eq}	$3.36 \cdot 10^{-62}$	$8.34 \cdot 10^{-47}$	$4.46 \cdot 10^{-34}$
$P Cl_2$ (suponiendo $P ZrCl_4 = 1$ atm)	$1.83 \cdot 10^{-31}$	$9.18 \cdot 10^{-24}$	$6.56 \cdot 10^{-19}$

Las presiones de cloro implicadas son despreciables (se puede considerar relevantes cuando son mayores que 10^{-7} atm)

5.2.1.2 Reactor de Pt

5.2.1.2.1 Reacciones posibles entre Pt – ZrCl₄



Se observa que la dependencia de la ecuación de equilibrio con la presión de ZrCl₄ es la misma para las tres reacciones.

T (°C)		400	600	800
PtCl ₄	ΔG ⁰ (kJ/mol)	702	710	713
	k _{eq}	3.38 10 ⁻⁵⁵	3.14 10 ⁻⁴³	2.05 10 ⁻³⁵
PtCl ₃	ΔG ⁰ (kJ/mol)	674	676	675
	k _{eq}	4.8 10 ⁻⁵³	3.64 10 ⁻⁴¹	1.31 10 ⁻³³
PtCl ₂	ΔG ⁰ (kJ/mol)	633	621	606
	k _{eq}	7.3 10 ⁻⁵⁰	6.96 10 ⁻³⁸	3.06 10 ⁻³⁰

La primer columna indica la reacción para PtCl₄, PtCl₃ y PtCl₂, respectivamente.

Las presiones de equilibrio de ZrCl₄ son muy grandes (es la inversa de k_{eq}), por lo que las reacciones están fuertemente desplazadas hacia el lado de los reactivos. Por lo tanto se puede considerar al Pt como inerte frente al ZrCl₄.

5.2.1.2.2 Reacciones posibles Pt – Cl₂

Se elige PtCl₂ a modo de ejemplo:



T (°C)	400	600	800
ΔG ⁰ (kJ/mol)	-79.4	-74.2	-70.4
k _{eq}	1.45 10 ⁶	2.75 10 ⁴	2.67 10 ³
P _{Cl₂} equilibrio (atm)	6.9 10 ⁻⁷	3.6 10 ⁻⁵	3.7 10 ⁻⁴

Las presiones de equilibrio de cloro son bastante más grandes que las calculadas a partir de la descomposición de ZrCl₄, por lo tanto la reacción estará fuertemente desplazada hacia el lado de los reactivos.

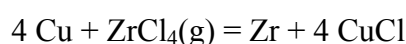
5.2.1.2.3 Interacción Pt – Zr

Para analizar el comportamiento de la reacción en estado sólido hay que considerar la posibilidad de que se formen compuestos intermetálicos y estimar el valor de la “temperatura de Tamman”. Por debajo de esta temperatura el sistema no tiene la suficiente movilidad como para que se lleve a cabo la reacción a una velocidad razonable.

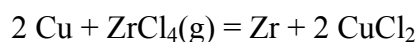
El Zr y el Pt forman tres compuestos intermetálicos estables a las temperaturas de las experiencias [11]. La temperatura de Tamman es 962 °C, bastante por encima de la máxima temperatura de trabajo (800 °C). Por lo tanto se esperaría una baja movilidad de los átomos y que no se lleve a cabo la reacción.

5.2.1.3 Reactor de Cu

5.2.1.3.1 Posibles reacciones entre Cu – ZrCl₄



$$k_{eq} = \frac{1}{P\text{ZrCl}_4}$$

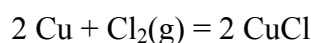


T (°C)		400	600	800
CuCl	ΔG^0 (kJ/mol)	315	312	305
	k_{eq}	$3.6 \cdot 10^{-25}$	$2.28 \cdot 10^{-19}$	$1.45 \cdot 10^{-15}$
CuCl ₂	ΔG^0 (kJ/mol)	674	676	675
	k_{eq}	$4.8 \cdot 10^{-53}$	$3.64 \cdot 10^{-41}$	$1.31 \cdot 10^{-33}$

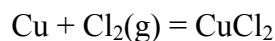
La primer columna indica las reacciones donde el producto es CuCl y CuCl₂, respectivamente.

Las presiones de equilibrio de ZrCl₄ a las temperaturas consideradas son muy grandes, por lo tanto la reacción estará fuertemente desplazada hacia el lado de los reactivos.

5.2.1.3.2 Reacción Cu – Cl₂



$$k_{eq} = \frac{1}{P\text{Cl}_2}$$



T (°C)		400	600	800
CuCl	ΔG^0 (kJ/mol)	-238	-229	-221
	k_{eq}	$3.22 \cdot 10^{18}$	$4.99 \cdot 10^{13}$	$5.82 \cdot 10^{10}$
	PCL ₂ equil. (atm)	$3.1 \cdot 10^{-19}$	$2 \cdot 10^{-14}$	$1.7 \cdot 10^{-11}$
CuCl ₂	ΔG^0 (kJ/mol)	-121	-95	-69
	k_{eq}	$2.41 \cdot 10^9$	$2.21 \cdot 10^5$	$2.29 \cdot 10^3$
	PCL ₂ equil. (atm)	$4.15 \cdot 10^{-10}$	$2.21 \cdot 10^{-6}$	$4.3 \cdot 10^{-4}$

La primer columna indica las reacciones donde el producto es CuCl y CuCl₂, respectivamente.

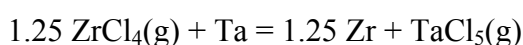
Las presiones de equilibrio de cloro son bastante más grandes que las calculadas a partir de la descomposición de $ZrCl_4$, por lo tanto la reacción estará fuertemente desplazada hacia el lado de los reactivos.

5.2.1.3.3 Reacción Cu - Zr

El diagramas de fases muestra la existencia de 7 compuestos intermetálicos [11]. La temperatura de Tamman es $597\text{ }^{\circ}\text{C}$, menor a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, que es la temperatura usualmente utilizadas en nuestras experiencias. Por lo tanto puede que haya reacción en estado sólido entre estos dos elementos para formar algunas de las fases antes mencionadas.

5.2.1.4 Reactor de Ta

5.2.1.4.1 Reacción Ta – $ZrCl_4$



$$k_{eq} = \frac{P_{TaCl_5}}{P^{1.25}_{ZrCl_4}} \quad PTaCl_5 = k_{eq} P^{1.25}_{ZrCl_4}$$

T ($^{\circ}\text{C}$)	400	600	800
ΔG^0 (kJ/mol)	348	355	362
k_{eq}	$8.9 \cdot 10^{-28}$	$5.3 \cdot 10^{-22}$	$2.3 \cdot 10^{-18}$
$PTaCl_5$ (suponiendo $P_{ZrCl_4} = 1\text{ atm}$)	$8.9 \cdot 10^{-28}$	$5.3 \cdot 10^{-22}$	$2.3 \cdot 10^{-18}$

Se puede considerar despreciable la presión de equilibrio de $TaCl_5$, por lo tanto puede considerarse al Tantalio inerte frente al $ZrCl_4$.

5.2.1.4.2 Reacción Ta – Cl_2



T ($^{\circ}\text{C}$)	400	600	800
ΔG^0 (kJ/mol)	-642	-606	-571
k_{eq}	$5.9 \cdot 10^{49}$	$1.87 \cdot 10^{36}$	$6.7 \cdot 10^{27}$
$PTaCl_5$ (suponiendo PCl_2 igual a las de la descomposición de $ZrCl_4$ a las diferentes temperaturas)	$9.69 \cdot 10^{-28}$	$4.65 \cdot 10^{-22}$	$2.18 \cdot 10^{-18}$

Puede considerarse despreciable la presencia de $TaCl_5$.

5.2.1.4.3 Reacción Ta – Zr

En la Figura 5.1 se muestra el diagrama de fases del sistema Ta-Zr. Puede observarse una casi completa inmiscibilidad entre estos elementos. La temperatura de Tamman es 1018 °C, por lo que se esperaría también una muy baja movilidad atómica.

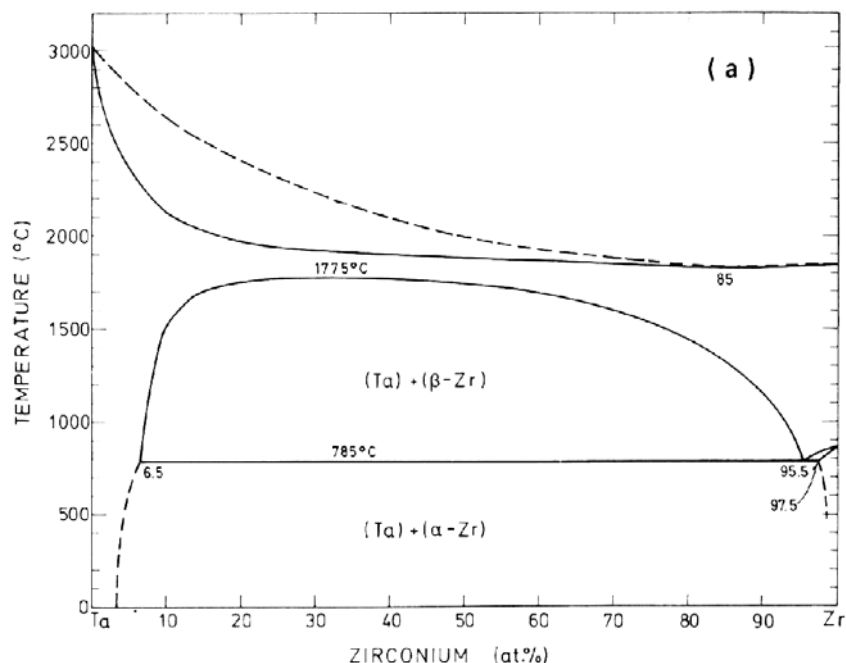
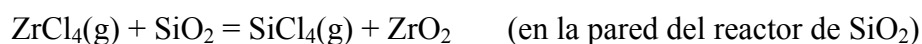


Figura 5.1. Diagrama de fases del sistema Tantalio - Circonio

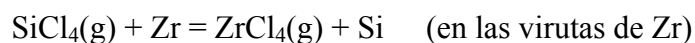
5.2.1.5 Reactor de cuarzo

5.2.1.5.1 Reacción $\text{SiO}_2 - \text{ZrCl}_4$



T (°C)	400	600	800
ΔG^0 (kJ/mol)	39	44	48
k_{eq}	10^{-3}	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$4.3 \cdot 10^{-3}$

Este $\text{SiCl}_4(\text{g})$ formado puede reaccionar con el Zr y desplazar el equilibrio hacia los productos:



T (°C)	400	600	800
ΔG^0 (kJ/mol)	-219	-222	-226
k_{eq}	$9.45 \cdot 10^{16}$	$1.97 \cdot 10^{13}$	$9.55 \cdot 10^{10}$

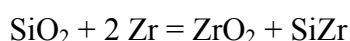
A su vez el Si en contacto con el Zr puede reaccionar para dar lugar a algunas de las fases cristalinas formadas entre estos dos elementos. Por ejemplo, para el caso de SiZr se tiene:



T (°C)	400	600	800
ΔG^0 (kJ/mol)	-154.9	-154.7	-154.3
k_{eq}	$1.05 \cdot 10^{12}$	$1.8 \cdot 10^9$	$3.2 \cdot 10^7$

El resultado de estas reacciones es que se forma ZrO_2 sobre las paredes del reactor y $SiZr$ en las virutas (o alguno de los otros siliciuros, todos tienen $\Delta G < 0$). De todos modos se esperaría una lenta difusión atómica en las condiciones de reacción usadas ya que el punto de fusión del cuarzo es $1685^\circ C$, por lo que la temperatura de Tamman es del orden de $842^\circ C$.

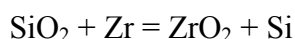
El proceso que ocurre entre la pared de silica y el metal puede ser representado por la siguiente reacción global:



T (°C)	400	600	800
ΔG^0 (kJ/mol)	-335	-333	-331

El proceso descrito implica un mecanismo a través de la fase gaseosa.

5.2.1.5.2 Reacción $SiO_2 - Zr$

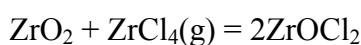


T (°C)	400	600	800
ΔG^0 (kJ/mol)	-180	-178	-177

A pesar de que la reacción es termodinámicamente favorable la temperatura de Tamman es $940^\circ C$, por lo que a $800^\circ C$ que es la temperatura generalmente utilizada se esperaría baja movilidad atómica.

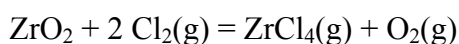
5.2.1.6 Reactor de ZrO_2

5.2.1.6.1 Reacción $ZrO_2 - ZrCl_4$



El $ZrOCl_2$ es un oxiclорuro muy inestable por lo que no va a formarse, o lo hará en muy pequeña cantidad (se descompone a temperaturas inferiores a $200^\circ C$).

5.2.1.6.2 Reacción $ZrO_2 - Cl_2$



T (°C)	400	600	800
ΔG^0 (kJ/mol)	176	161	147

La reacción estará fuertemente desplazada hacia el lado de los reactivos.

5.2.1.6.3 Reacción $ZrO_2 - Zr$

La temperatura de Tamman es $1018\text{ }^{\circ}\text{C}$, no habrá suficiente movilidad como para que se lleve a cabo alguna reacción.

5.2.2 CONCLUSIONES SOBRE LA SELECCIÓN DE LOS MATERIALES TOMADOS COMO EJEMPLO

Del análisis teórico realizado puede decirse a priori que si el material del reactor es de Pt, Ta o ZrO_2 no habría problemas de contaminación por parte del reactor a los reactivos. El problema de Pt o Ta es de índole económica y el de ZrO_2 es la dificultad en el sellado del reactor y problemas asociados a su escasa resistencia al choque térmico.

Si el reactor es de Cu es posible que se produzca alguna reacción en estado sólido, debido a la baja temperatura de fusión del Cu.

Un reactor de SiO_2 a temperatura menor que $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un principio no reaccionaría con los reactivos, pero existe la posibilidad de que ocurran procesos en estado gaseoso que conduzcan a contaminación de los productos.

5.2.3 ANÁLISIS CON DATOS DE LITERATURA Y CON RESULTADOS PROPIOS

En la literatura se encuentra que han sido utilizados para la síntesis de cloruros inferiores de Zr reactores de tantalio [20,21,24,30], platino y zircalloy [12,19], y SiO_2 [15]. Con tantalio trabajó Corbett y no observó contaminación. En nuestros estudios en los Exp. tipo III y V utilizamos crisoles de tantalio y los análisis efectuados sobre el crisol luego de la reacción dieron que efectivamente es totalmente inerte.

Con SiO_2 trabajaron varios autores y obtuvieron los cloruros inferiores, lo que no concuerda con lo afirmado por Corbett, quien dice que este tipo de reactores causan contaminación en los productos. Nuestros reactores son de cuarzo y en los Exp. tipo I obtuvimos $ZrCl$ y $ZrCl_2$. Pero en otros tipos de experimentos no se obtuvieron, y en todos se observó la formación de un depósito negro conductor sobre la superficie del cuarzo. Los análisis realizados sobre este depósito dieron que posee Zr.

En los estudios que hemos realizado encontramos evidencias de interacción del sistema de reacción con el SiO_2 . A continuación se mencionan:

- presencia de O en las virutas para dar lugar a la formación de la fase Zr' (posible solución sólida de oxígeno en Zr) y a la aparición de los óxidos: $ZrO_2^{m,t}$.
- presencia de Si en las virutas de Zr.
- evidencia de Zr en el depósito formado en las paredes de SiO_2 del reactor, lo cual condujo a la formación de siliciuros de circonio que los representamos en forma genérica por la fórmula: Si_xZr_y y a la formación de los óxidos $ZrO_2^{m,t}$.

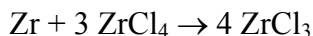
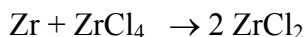
Sabemos que existen únicamente dos posibles formas de interacción:

- reacción en fase sólida entre Zr y SiO_2 : por lo discutido en 5.2.1.52.c la temperatura no es lo suficientemente alta.
- reacción en fase gaseosa: aquí entran en juego las reacciones discutidas en 5.2.1.5.1.a.. La evidencia experimental es la presencia de silicio en las virutas en los experimentos tipo III y V en los cuales las virutas no estaban en contacto directo con la pared de cuarzo del reactor.

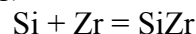
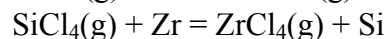
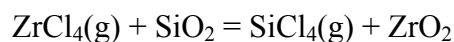
Por lo tanto la interacción se produciría por un mecanismo en fase gaseosa. Esta interacción competiría con las reacciones entre el Zr y $ZrCl_4$ para la formación de los cloruros inferiores.

A continuación se detallan las reacciones involucradas en cada proceso:

Síntesis de cloruros inferiores



Interacción con el cuarzo



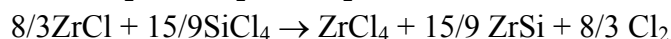
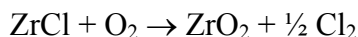
Por lo tanto el $ZrCl_4$ interviene en dos procesos competitivos. Esto conduce a interpretar nuestros resultados, que dependiendo de las condiciones de reacción y configuración del reactor será hacia dónde se verá favorecida la reacción. En consecuencia puede decirse que en el sistema de reacción en estudio existen reacciones en estado sólido y otras a través del estado gaseoso las cuales son competitivas entre ellas y que a su vez pueden combinarse de distintas maneras.

5.2.4 CONCLUSIONES DE LA SECCIÓN 5.2.3

1) El cuarzo del reactor contamina los productos en diferentes formas:

- Por difusión en fase gaseosa y reacción con el Zr, generando Si en el Zr. Este Zr contaminado puede dar lugar a la formación de cloruros contaminados.

- Destrucción de los cloruros, con reacciones del tipo:



2) El mecanismo propuesto permite explicar porqué autores que han trabajado con cuarzo obtuvieron cloruros inferiores sin inconvenientes. Este es el caso de Watts [15] quien hizo reaccionar $ZrCl_4$ y H_2 en un reactor de cuarzo. Al no tener circonio metálico no puede actuar la vía gaseosa ya que no se consume el $SiCl_4$ generado. Esto fue probado por nosotros en el Exp.16. (Sección 4.5.3)

3) Swaroop no tuvo en cuenta la posibilidad de la existencia de un mecanismo en fase gaseosa. Por eso no podía imaginar que habiendo aislado el Zr del SiO_2 podía tener contaminación con oxígeno.

5.3 PROPUESTA DE UN MECANISMO DE REACCIÓN

A continuación se describen concisamente los productos obtenidos en nuestros experimentos, tanto en la superficie del Zr como en la pared del reactor:

1) Los productos obtenidos de la reacción en el Zr dependieron del tipo de experimento:

Tipo I: Zr, Zr', $ZrCl$, $ZrCl_2$, ZrO_2^m , otros

Tipo II: Zr, Zr', ZrO_2^m , Si_xZr_y , otros

Tipo III: Zr, Zr', ZrO_2^m , Si_xZr_y , otros

Tipo IV: Zr, $ZrCl$, otros

Tipo V: Zr, Zr', ZrO_2 , otros

donde Zr' es una solución sólida de Zr y oxígeno (a 800 °C el oxígeno puede disolverse hasta en un 29 % en Zr [11]).

2) Reacción con el cuarzo:

Fases presentes en el depósito: $\text{Si}_x\text{Zr}_y + \text{ZrO}_2^m + \text{ZrO}_2^t$

En vista de los resultados obtenidos en los distintos diseños y condiciones experimentales podemos concluir que estamos ante un sistema de reacción muy complejo, donde existen reacciones que compiten e interacción entre las distintas especies, que da lugar a la formación de diversos compuestos. Esto conduce a que no exista una correlación directa entre las condiciones experimentales tales como presión y temperatura con la calidad y cantidad del producto obtenido.

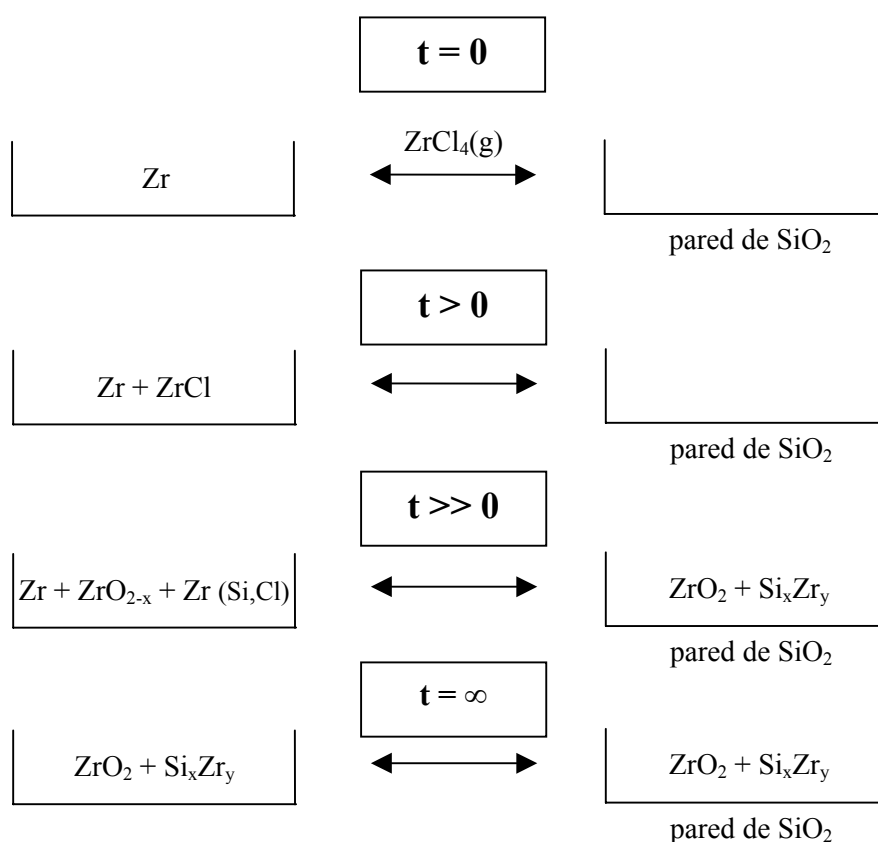


Figura 5.2. Esquema propuesto de la evolución de las fases condensadas en la virutas de Zr y en la pared de SiO_2 durante la reacción $\text{Zr} + \text{ZrCl}_4(\text{g})$ en un reactor de SiO_2 .

Una posibilidad es suponer que el sistema pasa por diferentes estados. Éstos están interrelacionados a través de las distintas condiciones experimentales. En la Figura 5.2 se esquematizan las distintas etapas posibles.

Los distintos diseños experimentales determinan a que estado se llega, lo cual desde un punto de vista teórico es función de las variables cinéticas y termodinámicas.

El análisis termodinámico nos dice que nuestro sistema a tiempo igual a cero evolucionará indefectiblemente al estado que se alcanza a tiempo infinito (estado de menor energía). Por lo tanto cualquier estado intermedio no es termodinámicamente estable y se da por el camino que ha seguido la reacción.

A tiempo igual a cero todos los experimentos son iguales. Lo que cambia en ellos es la velocidad con que llegan al estado final. La velocidad de reacción en un sistema heterogéneo depende de un conjunto de variables, tales como presión parcial, presión total, temperatura, estado superficial, presencia de impurezas, estructura cristalina de los reactivos, etc.

La ecuación de velocidad de las reacciones involucradas no están estudiadas. Por lo tanto no disponemos de las constantes de velocidad específica ni de la funcionalidad de las variables con la velocidad, y no disponemos de datos fundamentales para realizar cálculos.

En la Sección 4.6 se muestran algunas condiciones de áreas, presiones, distancias, etc de los distintos experimentos. En cada tipo de experimento se modificaron variables cinéticas, por esta razón se observa que en un reactor tipo I a 800 °C durante 5 días (Exp.2) se obtuvo ZrCl, mientras que en un reactor tipo III a 800 °C durante 9 días (Exp.10) se obtuvo ZrO₂^m.

Una diferencia del diseño del reactor tipo I con el III es la distancia Zr – SiO₂, la cual es bastante mayor en el I. Si la reacción se lleva a cabo a través de especies inestables tales como radicales libres puede entenderse porqué en el tipo I se obtuvo ZrCl y no así en el tipo III. Al ser mayor la distancia es mayor la probabilidad de que los radicales se recombinen y desfavoreciendo de esta forma la reacción en fase gaseosa, que es la que lleva a la contaminación de los productos.

6. CONCLUSIONES

- El estudio permitió establecer que de las dos estructuras cristalinas asignadas a cada una de las sustancias $ZrCl$ y $ZrCl_2$ solamente se puede asignar a las propuestas por Corbett un alto grado de confiabilidad. Se estableció un mecanismo que permitió comprender el error que condujo a Swaroop a obtener resultados erróneos.
- El mecanismo de reacción entre la silica y el metal involucra reacciones en fase gaseosa con la probable intervención de radicales libres. Esta suposición permite explicar por qué en algunas condiciones un reactor de cuarzo no contamina los productos y en otros sí.
- Los cristales obtenidos en este estudio se hallan intercrecidos con restos de virutas, óxido de circonio y probablemente el circonio esté contaminado con silicio. Por lo tanto para obtenerlos puros habría que realizar un tratamiento posterior de sublimación.
- El estudio revela que el sistema de reacción ($Zr - ZrCl_4 - SiO_2$) es altamente complejo e involucra una decena de reacciones globales heterogéneas dependientes de un conjunto de variables difíciles de acotar a medida que la reacción avanza, como es el caso del área de circonio que se va modificando continuamente.
- Para entender las interacciones fundamentales que ocurren en el proceso global se debería realizar un estudio más avanzado con diseños experimentales que permitan desacoplar las reacciones descritas anteriormente de manera de poder analizarlas separadamente y obtener parámetros cinéticos fundamentales tales como energía de activación, constante de velocidad específica, orden de reacción, etc.

7. TRABAJO FUTURO

- Experiencias con sílice en polvo, lo que permitiría hacer un seguimiento los cambios microestructurales del óxido.
- Utilización de otras técnicas tales como TD Pack, Termogravimetría, Porosimetría, etc

8. REFERENCIAS

1. A. E. Bohé, H. E. Nassini, A. M. Bevilacqua and D. M. Pasquevich, “Chlorination reactions applied to reprocessing of aluminum-uranium spent nuclear fuels”, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXI, Vol 506, 1997, 535-542.
2. D. M. Pasquevich, A. Bohé, D. Pentke, A. M. Bevilacqua, H. Nassini, F. Alvarez, A. Gauna, C. Andaur, L. Dell’Occhio, G. Fouga, “Minimización de volúmenes radiactivos. Nuevas tendencias en el tratamiento del combustible gastado”, Symposium on Nuclear Energy: Challenges and Realities in Latin American, Bs As, Argentina, 2001.
3. A. M. Bevilacqua, A. E. Bohé, H. E. Nassini and D. M. Pasquevich, “Radioactive waste reduction from leu AL-U spent fuel management by a dry chlorination process”, Global Symposium on recycling, waste treatment and clean technology, Rewass ’99, Vol 1, 1999.
4. G. C. Rodrigues, “Reprocessing of RERTR fuels”, DP-MS-83-7, 1983.
5. G. C. Rodrigues, “Dissolution and clarification of RERTR silicide fuels proceedings of the Int. Meeting on Research and Test Reactor Core Conversion from HEU to LEU Fuels”, ANL, 1983.
6. A. A. Palko, A. D. Ryon, D. W. Khun, “The vapor pressures of zirconium tetrachloride and hafnium tetrachloride”, Journal of Physical Chemistry, Vol. 62, 1958, 319-322.
7. O. Rahlfs, W. Fischer, Z. Anorg. Allg. Chem., Vol. 211, 1933, 349.
8. L. A. Nisel’son, V. I. Stolyarov, T. D. Sokolova, Zh. Fiz. Khim, Vol. 39, 1965, 3025.
9. N. D. Denisova, E. K. Safronov, O. N. Bystrova, “Vapour pressure and heat of sublimation of zirconium and hafnium tetrachlorides”, Russian Journal of Inorganic chemistry, Vol. 11, No 10, 1966, 1171-1173.
10. N. D. Denisova, E. K. Safronov, A. I. Pustil’nik, O. N. Bystrova, Russian Journal of Physical Chemistry, Vol. 41, 1967, 30.
11. C. B. Alcock, K. T. Jacob, S. Zador, Atomic Energy Review, Special Issue No. 6, “Zirconium: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys, Part I”, International Atomic Energy Agency, Viena, 1976, 15-16.
12. B. Swaroop and S. N. Flengas , “The synthesis of anhydrous zirconium trichloride”, Canadian Journal of Chemistry, Vol. 42, 1964, 1495-1498.

13. B. Swaroop and S. N. Flengas , “Crystal Structure of zirconium trichloride”, Canadian Journal of Physics, Vol. 42, 1964, 1886-1889.
14. L. F. Dahl, Chiang T-I, P. W. Seabaugh, and E. M. Larssen, “Structural studies of zirconium trihalides and hafnium triiodide”, Inorganic Chemistry, Vol. 3, 1964, 1236.
15. J. A. Watts, “The Structure of β - Zirconium Trichloride”, Inorganic Chemistry, Vol. 5, No. 2, 1966, 281-283.
16. R. L. Daake and J. D. Corbett, “Synthesis and Nonstoichiometry of the Zirconium Trihalides”, Inorganic Chemistry, Vol. 17, No 5, 1978, 1192-1195.
17. D. B. Copley, R. A. Shelton, “The disproportionation and non-stoichiometry of zirconium trichloride”, Journal of the Less-Common Metals, Vol 20, 1970, 359-366.
18. M. E. Efimov, I. V. Propokenko, V. A. Medvedev, V. I. Tsirelnepov, G. A. Berezovskii and I. E. Pukov, “Thermodynamic properties of zirconium chlorides. I . The standard molar enthalpy of formation, the low-temperature heat capacity, the standard molar entropy, and the standard molar gibbs energy of formation of zirconium trichloride”, Journal of Chemical Thermodynamics, Vol. 19, 1987, 353-358.
19. B. Swaroop and S. N. Flengas , “The preparation of anhydrous zirconium dichloride”, Canadian Journal of Chemistry, Vol. 43, 1965, 2115-2117.
20. A. W. Struss and J. D. Corbett, “A study of the lower chlorides of zirconium and hafnium. The formation of stable monochlorides”, Inorganic Chemistry, Vol. 9, 1970, 1373-1376.
21. D. G. Adolphson and J. D. Corbett, “Crystal structure of zirconium monochloride. A novel phase containing metal - metal bonded sheets”, Inorganic chemistry, Vol. 15, No. 8, 1976, 1820-1823.
22. A. W. Struss and J. D. Corbett, “Reaction of hydrogen with the metallic zirconium monohalides”, Inorganic chemistry, Vol. 16, No. 2, 1977, 360-362.
23. M. E. Efimov, I. V. Propokenko, V. A. Medvedev, V. I. Tsirelnepov, G. A. Berezovskii and I. E. Pukov, Journal of Chemical Thermodynamics, Vol. 21, 1989, 677.
24. R. L. Daake and J. D. Corbett, “Zirconium monobromide, a second double metal sheet structure. Some physical and chemical properties of the metallic zirconium monochloride and monobromide”, Inorganic chemistry, Vol. 16, No. 8, 1977, 2029-2033.
25. O. Ruff and R. Wallstein, “Z. Anorg. Allgem. Chem.”, Vol 128, 1923, 96.

26. E. M. Larsen and J. J. Leddy, "Journal of American Chemical Society", Vol 78, 1956, 5983.
27. H. L. Schlafer and H. W. Wille, "Z. Anorg. Allgem. Chem.", Vol. 327, 1964, 253.
28. J. A. Watts and I. E. Newnham, "Journal of American Chemical Society", Vol 82, 1960, 2113.
29. Paul Pascal,"Nouveau Traité de Chimie Minérale", Masson et Cie Éditeurs, Tomo 9, 539 – 541.
30. T. Y. Hwang, R. J. Schoenberger, D. R. Torgeson and R. G. Barnes, "Physical Review B", Vol 27, Nro 1, 1983, 27-40.
31. Informe Técnico ITI2CQ-03/00. Centro Atómico Bariloche.
32. H. P. Klug and L. E. Alexander, "X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", John Wiley & Sons. New York, 2nd. ed. 1974.
33. JPCD-International Centre of Diffraction Data (1997)
34. Georgina de Micco, Informe de Beca Doctoral, noviembre 2002.
35. HSC, Chemistry for Windows, Outkumpu Research Oy, 1994.