

# DETERMINACION DE LA ENERGIA DE MIGRACION DE VACANCIAS EN $\beta$ Cu-Zn-Al

Carlos Macchi<sup>1</sup>, Alberto Somoza<sup>2</sup> y Ricardo Romero<sup>2</sup>

Instituto de Física de Materiales Tandil - IFIMAT, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Pinto 399, (7000) Tandil y Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, Calle 526 entre 10 y 11, (1900) La Plata, Argentina  
cmacchi@exa.unicen.edu.ar

## Resumen

Usando la espectroscopía de aniquilación de positrones, más específicamente la técnica de tiempo de vida, se estudió la migración de vacancias en muestras de la aleación Cu-38.0%atZn-5.0%atAl, correspondiente a la fase  $\beta$  y que posee una estructura ordenada del tipo CsCl, con el fin de determinar su energía de migración. Las muestras se templaron desde 620 K, temperatura correspondiente al valor máximo de retención de vacancias por templado, a temperatura ambiente. Se relevó la evolución del parámetro temporal vida media en función del tiempo para distintas temperaturas de envejecimiento, con el fin de obtener un tiempo de relajación característico del proceso de migración. Suponiendo que el proceso de migración es un proceso simple térmicamente activado, se obtuvo la energía aparente de migración de vacancias.

In order to determine the vacancy migration energy, in the Cu-38.0%atZn-5.0%atAl, corresponding to  $\beta$  phase with an ordered structure such as CsCl, was studied by means of positron-lifetime spectroscopy. The samples were quenched from 620 K, corresponding to the maximum value of the quenched-in vacancies, to room temperature. For different aging temperatures, the evolution of the mean positron lifetime was followed in order to obtain a characteristic relaxation time of the migration process. Assuming that this process is a simple activated one, the apparent vacancy migration energy was obtained.

## Introducción

La espectroscopía de aniquilación de positrones ha demostrado ser una herramienta fundamental para la detección e identificación de defectos, en especial de vacancias, tanto en metales puros (primera aplicación de relevancia a la metalurgia física de esta técnica), como en aleaciones y en compuestos intermetálicos<sup>[1]</sup>.

Las aleaciones de Cu-Zn-Al muestran un atractivo campo potencial de aplicación tecnológica, debido a que presentan como propiedad el conocido efecto de memoria de forma. En estos materiales es de fundamental importancia el rol que juegan las vacancias en un considerable número de procesos físicos tales como difusión, descomposición de fases, transformaciones de fase, reacciones de orden, estabilización de fases, etc. Por tal motivo, es de suma importancia conocer las energías características de formación y migración de las mismas.

El objetivo de este trabajo consiste en obtener, mediante la técnica de espectrometría temporal positrónica, la energía de migración de vacancias en una aleación monocristalina de la fase  $\beta$  del sistema CuZnAl.

## Experimental

La aleación estudiada posee una composición de Cu-38.0%atZn-5.0%atAl, correspondiendo a la

fase  $\beta$ . Esta aleación presenta una estructura ordenada, del tipo B2, hasta  $T_{B2} \sim 800$  K, donde ocurre un cambio orden-desorden, pasando a una estructura desordenada A2. Las muestras se obtuvieron de monocristales fabricados con metales de alta pureza (99.999 %), mediante el método de Bridgman. De los monocristales se cortaron discos

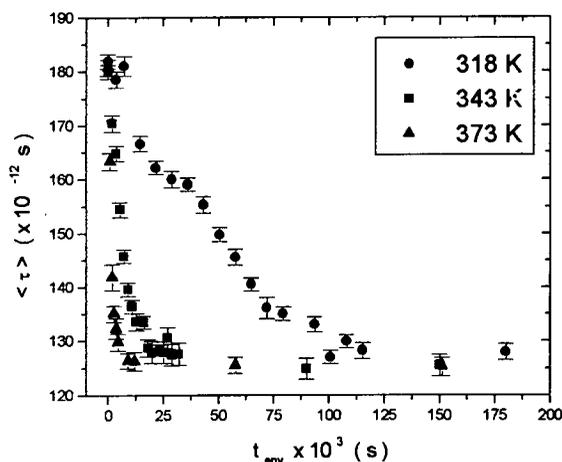


Fig. 1 Evolución de la vida media con el tiempo de envejecimiento artificial, para distintas temperaturas.

circulares de 10 mm de diámetro y 2 mm de espesor, las mismas recibieron un pulido mecánico y luego un pulido electroquímico con una solución de  $HNO_3$  al 50% en agua a temperatura ambiente.

<sup>1</sup> Becario de Entrenamiento CICPBA

<sup>2</sup> Investigador CICPBA

Para la medición del proceso de aniquilación electrón-positrón, se empleó un espectrómetro temporal positrónico del tipo *fast-fast*, con una resolución de 269 ps. Como fuente emisora de positrones se utilizaron  $\sim 10 \mu\text{Ci}$  de  $^{22}\text{NaCl}$ , en forma de solución acuosa, depositados en una folia de kapton ( $\sim 1\text{mg}/\text{cm}^2$ ).

Las muestras fueron templadas desde 620 K, temperatura a la cual la retención de vacancias es máxima<sup>[2]</sup>, a temperatura ambiente; posteriormente las muestras fueron envejecidas artificialmente a 293 K, 318 K, 343 K 358 K y 373 K, para tiempos de envejecimiento comprendidos entre 0 s y  $5 \times 10^5$  s.

### Resultados

Los espectros obtenidos fueron analizados utilizando un programa estándar de uso común para el análisis de la información obtenida mediante la técnica de espectrometría temporal, llamado POSITRONFIT<sup>[3]</sup>. Luego de descontar los términos de fuente y el fondo, los espectros se analizaron con dos componentes temporales, siendo la segunda componente temporal característica del tipo de defectos inducidos por el tratamiento térmico utilizado.

En la Fig. 1 se muestra el comportamiento de la vida media  $\langle \tau \rangle$ , definida como  $\langle \tau \rangle = \tau_1 I_1 + \tau_2 I_2$ , en función del tiempo de envejecimiento, para algunas de las temperaturas de envejecimiento; las intensidades  $I_i$  están asociadas a la concentración de sitios en donde se aniquilan los positrones; los cuales están caracterizados por los tiempos  $\tau_i$ . Dadas las características del proceso estudiado, en este caso se utilizó como parámetro característico de los espectros temporales positrónicos a la vida media debido a que es el parámetro estadístico más confiable<sup>[4]</sup>.

En la Fig. 1 se muestra la evolución de la

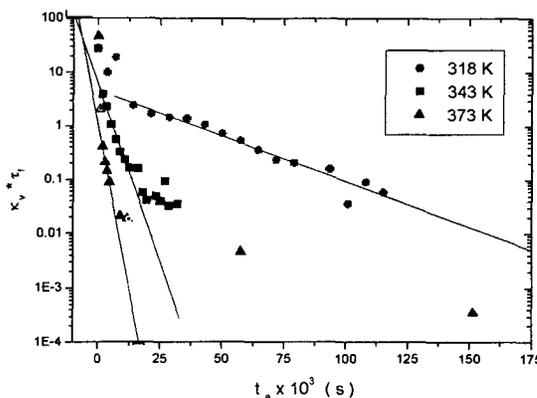


Fig. 2 Evolución de la tasa de atrapamiento de positrones con el tiempo de envejecimiento, para distintas temperaturas

vida media con el tiempo de envejecimiento para distintas temperaturas; los resultados experimentales muestran que inicialmente, en todos los casos, la vida media tiene un valor de  $\sim 180$  ps, el cual presenta un excelente acuerdo con

el tiempo de vida de los positrones en vacancias, en este tipo de material<sup>[5]</sup>. Este resultado indica que la totalidad de los positrones que entran a la muestra se aniquilan en vacancias. Posteriormente, en las etapas iniciales de envejecimiento artificial, la vida media disminuye rápidamente; donde la velocidad del decaimiento depende de la temperatura de tratamiento térmico, siendo mayor cuando mayor es la temperatura. Para tiempos de envejecimiento mayores a  $25 \times 10^4$  s, la vida media se estabiliza, para todos los casos en un valor de  $\sim 125$  ps; este valor final coincide con el tiempo de vida en la red libre de defectos en  $\beta$  CuZnAl<sup>[5]</sup>, lo que indica que las muestras recuperan su estado original sin defectos, si se considera el rango mínimo de concentración de defectos detectables mediante técnicas positrónicas ( $C_v \sim 10^{-7}$ ).

### Discusión y Conclusiones

Para el análisis de la evolución de los parámetros positrónicos característicos (parámetro de forma de la línea de ensanchamiento Doppler y vida media) con el tiempo de envejecimiento en medidas de procesos dinámicos de migración de vacancias, Van Humbeeck y col.<sup>[6]</sup> y Plotkowski y Panek<sup>[7]</sup>, propusieron considerar los parámetros normalizados directamente proporcionales a la concentración de vacancias. Sin embargo; si se siguen estrictamente las relaciones provenientes del modelo de atrapamiento de positrones por defectos (S.T.M.)<sup>[8]</sup> ampliamente aceptado para interpretar la información experimental resultante de la aniquilación de positrones en defectos, se obtiene la siguiente expresión

$$\frac{\langle \tau \rangle - \tau_f}{\tau_d - \tau_f} = \frac{\mu_d C_d \tau_f}{1 + \mu_d C_d \tau_f},$$

donde  $\tau_f$  y  $\tau_d$  representan los tiempos de vida de los positrones característicos de la red libre de defectos y de los defectos, respectivamente;  $C_d$  es la concentración de ese tipo de defecto y  $\mu_d$  representa la tasa de atrapamiento específico de positrones por ese tipo de defecto. En dicha expresión claramente se observa que la vida media normalizada no es directamente proporcional a la concentración de vacancias sino que es una función algo más compleja de esa variable. Dentro del rango accesible de concentraciones de defectos, la contribución del término  $\mu_d C_d \tau_f$  no es desdeñable. De esta forma, a pesar que en algunos casos pareciera que las evoluciones de la vida media con el tiempo de envejecimiento pueden ser razonablemente ajustadas con curvas del tipo exponencial, es evidente que la metodología utilizada en las Refs. [6] y [7] carece de sustento en un modelo plausible.

Por otra parte, en este trabajo haciendo un análisis similar al realizado en [2], se utilizó la expresión antes mencionada, reordenada de la siguiente forma:

$$\kappa_d = \mu_d C_d = \frac{1 \langle \tau \rangle - \tau_f}{\tau_f \tau_d - \langle \tau \rangle}$$

En la Fig. 2 se representan los valores de  $\kappa_d \tau_f$  en función del tiempo de envejecimiento, para las

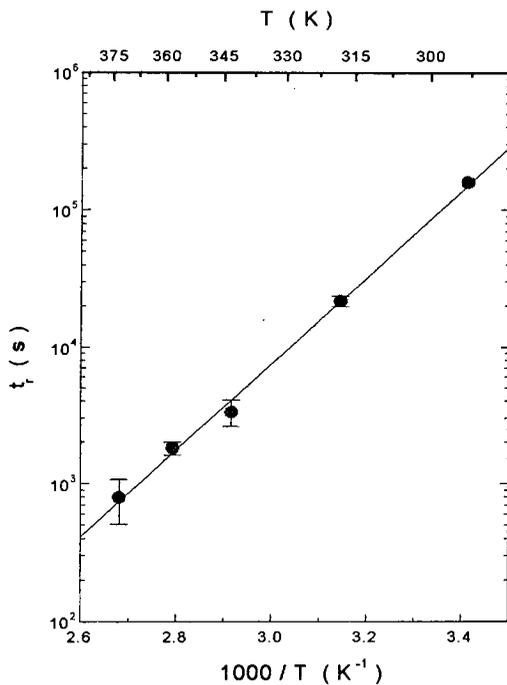


Fig. 3 Gráfico tipo Arrhenius del tiempo característico de relajación para el proceso de migración de vacancias; de la pendiente de la recta es posible determinar la energía de migración de vacancias  $E_V^M$

diferentes temperaturas, en un gráfico semilogarítmico. Suponiendo que los defectos retenidos son esencialmente vacancias, cuya concentración en función del tiempo puede describirse mediante una expresión del tipo:

$$C_d \propto e^{-t/t_r}$$

donde  $t_r$  es un tiempo de relajación; por medio de un ajuste lineal se obtuvo, para cada temperatura de envejecimiento, un tiempo de relajación característico del proceso de migración de vacancias.

Sin embargo, de la Fig. 2, se desprende que el comportamiento de la concentración de vacancias con el tiempo de envejecimiento no sigue un proceso sencillo, dado que es evidente que existe un apartamiento de la linealidad para tiempos de envejecimiento muy largos. Este hecho revela que el proceso de migración de vacancias es un proceso más complicado del aquí descrito. Actualmente se está trabajando para poder interpretar los resultados experimentales teniendo en cuenta el comportamiento observado en la Fig. 2.

Utilizando la expresión ampliamente aceptada (ver, por ejemplo, Damask y Dienes<sup>[9]</sup>), en donde se vincula el tiempo de relajación para este

tipo de procesos con la energía de migración de vacancias

$$t_r = t_o e^{\frac{E_V^M}{k_B T}}$$

es posible obtener el valor de la energía de migración de vacancias.

Representando en un gráfico del tipo Arrhenius el tiempo de relajación característico del proceso de migración de vacancias en función de la inversa de la temperatura de envejecimiento, de la pendiente de la recta (ver Fig. 3), para la aleación estudiada, se obtuvo una energía de migración de vacancias de  $E_V^M = (0.62 \pm 0.02) eV$ . Este valor, no es significativamente diferente a los obtenidos anteriormente, para composiciones algo diferentes  $(0.65 \pm 0.03) eV$ <sup>[6]</sup> y  $(0.69 \pm 0.03) eV$ <sup>[7]</sup>, con técnicas positrónicas. Sin embargo el valor obtenido en este trabajo está sustentado en un modelo físico plausible, mientras que los anteriores fueron obtenidos, a nuestro entender, utilizando una metodología inadecuada. Lamentablemente, la falta de detalles experimentales de los trabajos referenciados [6] y [7] no nos han permitido indagar sobre el origen del aparente acuerdo que presentan los valores de energías obtenidos.

Por último, dado que es posible que el valor de energía de migración de vacancias sea dependiente de la composición, creemos necesario ampliar las investigaciones a un cierto rango de composiciones dentro de la fase  $\beta$ .

## Referencias

- [1] P. Hautojärvi y C. Corbel, en "Positron Spectroscopy of Solids". Proc. Int. School of Physics "Enrico Fermi", Course CXXV. A. Dupasquier, A. P. Mills jr. (Eds.) (IOS Press, Amsterdam 1995) p. 491-562
- [2] R. Romero, W. Salgueiro y A. Somoza. *Materials Science Forum* 175-178, 537(1995).
- [3] P. Kirkegaard, N. Pedersen y M. Eldrup. PATFIT Program Risø-M-2740 (Risø National Laboratory, Roskilde, Dinamarca, 1988)
- [4] H. Vehanen y K. Rytsölä, en "Positron Solid State Physics". W. Brandt y A. Dupasquier (Eds.). (North Holland, Amsterdam), (1983)p.667.
- [5] F. Plazaola, R. Romero y A. Somoza, *Nuovo Cimento D*. En prensa.
- [6] J. Van Humbeeck, D. Segers y L. Delaey. *Scripta Metallurgica* 19, 477 (1985)
- [7] K. Plotkowski y T. J. Panek. *Proc. Int. Positron Workshop* 1988, P. Sperr y G. Kögel (Eds.). (Universitat des Bundeswehr, Munich, Alemania 1988)p. 53
- [8] B. Bergersen y M. J. Stott, *Phys. Rev. Lett.* 19, 307 (1967).
- [9] A. C. Damask y G. L. Dienes, en "Point Defects in Metals" (Gordon and Breach Science, New York, 1963)p. 31.