

# Estudios de hidrogenación y de daño por radiación en $\text{Hf}_2\text{Fe}$ .

S. M. Van Eek<sup>1</sup>, A. F. Pasquevich<sup>2</sup>,

Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas,  
Universidad Nacional de La Plata,  
CC 67, 1900 La Plata  
e-mail: vaneek@venus.fisica.unlp.edu.ar

R. Romero<sup>2</sup> y A. Somoza<sup>2</sup>

Instituto de Física de Materiales Tandil - IFIMAT,  
Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires,  
Pinto 399, 7000 Tandil

Muestras de  $\text{Hf}_2\text{FeH}_x$  fueron estudiadas utilizando las técnicas de correlaciones angulares perturbadas, microdureza Vickers y aniquilación de positrones. Las muestras de  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  obtenidas por fusión de los elementos constituyentes en horno de arco, fueron medidas antes y después de una irradiación con neutrones térmicos, luego de un recocido a alta temperatura en vacío y después de hidrogenadas. Todas las técnicas utilizadas son sensibles al efecto de la irradiación, el cual es removido con el recocido. Los resultados experimentales muestran la variación de los valores de los parámetros hiperfinos obtenidos en los casos de hidrogenación y daño por radiación.

Samples of  $\text{Hf}_2\text{FeH}_x$  were measured using perturbed angular correlations, Vickers microhardness and positron annihilation techniques. The  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  samples obtained from fusion of the constituent elements on arc oven, were measured before and after irradiation with thermal neutrons, after a high temperature annealing and after hydrogenation. All techniques used show sensibility to the effect of irradiation, that can be removed with annealings. The results show the variation of hyperfine parameters obtained in case of hydrogenation and irradiation damage.

## I. INTRODUCCION

El compuesto  $\text{Hf}_2\text{Fe}$ , que presenta la capacidad de absorber hasta 5 átomos de hidrógeno por fórmula unidad<sup>(1)</sup>, hace posible efectuar un estudio simultáneo mediante las técnicas de correlaciones angulares perturbadas (CAP) y efecto Mössbauer (EM). Estos experimentos se han realizado<sup>(2)(3)</sup> a fin de decidir respecto de la ubicación del hidrógeno en la red por medio del conocimiento de la modificación de las interacciones hiperfinas. En este trabajo se realiza un nuevo estudio CAP y de aniquilación de positrones (AP) en muestras  $\text{Hf}_2\text{FeH}_x$  con baja concentración de hidrógeno. La variación de la vida media de positrones en metales que absorben hidrógeno ha sido extensamente estudiada por la técnica (AP)<sup>(4)</sup> pero hasta el momento no se han observado investigaciones semejantes en compuestos intermetálicos.

Por otra parte las medidas AP son sensibles a la presencia de defectos en la red y se espera que aporten información respecto del daño por radiación, que aparece al irradiar las muestras  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  con neutrones térmicos a fin de producir la sonda CAP. Las medidas CAP en este compuesto en particular, presentan notables diferencias debido a este daño.

Además, se midió la microdureza Vickers de muestras con distintos tratamientos y se caracterizó la

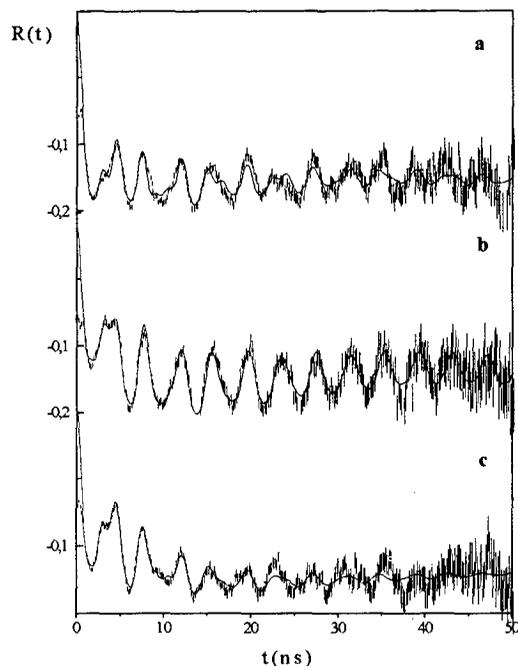


Figura 1. Espectros CAP típicos. El espectro A corresponde al  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  como recibido del reactor. El B corresponde a la muestra  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  recocida. El C es  $\text{Hf}_2\text{FeH}_{0.1}$ . Se observa la recuperación de la estructura al recocer las muestras y la variación del espectro al hidrogenar.

<sup>1</sup> Becaria UNLP

<sup>2</sup> Investigador CICPBA

estructura del intermetálico mediante difracción de rayos X de polvos (DRX).

Combinando los datos obtenidos mediante medidas CAP y AP del compuesto con muy bajas cantidades de hidrógeno se pretende discutir la modificación electrónica debida a la hidrogenación. Otro objetivo de este trabajo es caracterizar mediante AP los defectos presentes en el material después de irradiado a fin de establecer qué defectos producen la tercera interacción observada por CAP.

## II. PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Se utilizó  $Hf_2Fe$  obtenido fundiendo sus componentes en horno de arco bajo atmósfera de argón y recocido 60hs a  $1000^\circ C$  a fin de homogeneizar. El material se dividió en dos discos de 5mm de radio y 0.5mm de espesor, siendo ésta la geometría necesaria para la medida AP. A fin de realizar las medidas CAP las muestras fueron sometidas a una hora de irradiación con neutrones térmicos (Centro Atómico Ezeiza). Luego fueron tratadas durante 8100 s mediante recocido en vacío dinámico a  $10^{-6} - 10^{-5}$  mmHg dentro de un tubo de cuarzo, a 1273 K. A los efectos de hidrogenar, las muestras, bajo una presión de hidrógeno determinada, se llevan a 1273 K durante algunos segundos. La cantidad de hidrógeno absorbida se deduce mediante el método volumétrico.

Aunque el  $Hf_2Fe$  puede absorber hasta 5 átomos de hidrógeno por fórmula unidad, la fragilización y consiguiente fracturación del material en concentraciones de hidrógeno mayores de  $x=1$  hacen que, a estas concentraciones, las muestras no sean adecuadas para medidas AP. Por este motivo sólo se estudia el material con bajas cantidades de hidrógeno.

## III. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este trabajo se utilizan además de difracción de rayos X, tres técnicas experimentales brevemente descritas a continuación. El test de dureza mide la resistencia de un material a la penetración por un cuerpo de prueba más duro, que en el caso de dureza Vickers es un es diamante de forma piramidal. Los valores de dureza están directamente relacionados con la tensión de fluencia plástica del material.

Los positrones producidos en la desintegración nuclear del  $^{22}Na$ , cuando son inyectados en un metal tienen un tiempo de vida  $\sim (1-3) \cdot 10^{-10}$  s antes de aniquilarse con los electrones. Durante este periodo pueden ser atraídos por defectos tipo vacancia, con una densidad electrónica menor que la media. Si los positrones son capturados por este tipo de defectos, el tiempo de vida media crece entre un 30 % y un 70% y en los espectros temporales aparece otro tiempo de vida característico.

La técnica CAP mide las interacciones hiperfinas a que son sometidos los núcleos sonda dentro del material, en este caso  $^{181}Hf$  resultantes de irradiar las muestras con neutrones térmicos. La interacción entre el gradiente de campo eléctrico (GCE) provocado por el arreglo de cargas alrededor del núcleo sonda y éste se mide como una frecuencia  $\omega_Q$ .

## IV. RESULTADOS

Todos los espectros CAP fueron ajustados mediante interacciones cuadrupolares eléctricas. Resultados típicos se muestran en la figura 1.

En el caso de la muestra sin recocido resultan 3 interacciones cuyos valores son:

$31 \pm 3\%$  de la interacción  $\omega_{Q1} = 233.4 \pm 0.4$  Mrad/s

$19 \pm 2\%$  de la interacción  $\omega_{Q2} = 28 \pm 1.8$  Mrad/s

$49 \pm 2.4\%$  de la interacción  $\omega_{Q3} = 136 \pm 4$  Mrad/s

El recocido disminuye la amplitud de  $\omega_{Q3}$ , la cual baja a un  $16 \pm 2\%$  y la amplitud de la segunda interacción se recupera.

Mediante AP se observa antes de irradiar, una componente mayoritaria de  $97.2 \pm 0.1\%$  cuya vida media es de  $176.2 \pm 0.2$  ps. La vida media después de irradiar cambia a  $181.8 \pm 0.6$  ps. Al efectuarse el recocido, la vida media es de  $177.9 \pm 0.3$  ps teniendo esta componente prácticamente la misma intensidad en todos los casos. Las medidas de microdureza Vickers son de  $800 \pm 10$  kg/mm<sup>2</sup> en el compuesto antes de irradiar,  $680 \pm 10$  kg/mm<sup>2</sup> para las muestras irradiadas y  $760 \pm 16$  kg/mm<sup>2</sup> una vez recocidas.

Para el compuesto hidrogenado la variación de las frecuencias CAP obtenidas se muestra en la figura 2 y en la figura 3 se muestran los tiempos de vida media medidos por AP.

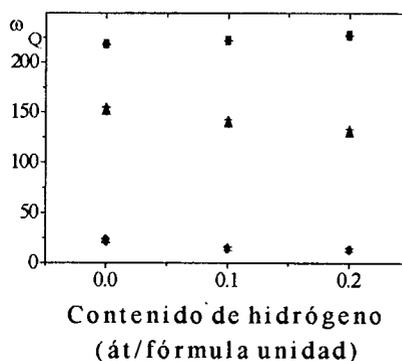


Figura 2. Variación de las frecuencias cuadrupolares que caracterizan las interacciones medidas mediante CAP, en función del contenido de hidrógeno. Los símbolos cuadrados corresponden a  $\omega_{Q1}$ , los círculos a  $\omega_{Q2}$  y los triángulos a  $\omega_{Q3}$ .

## V. DISCUSIÓN

En el intermetálico  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  sólo se espera encontrar mediante CAP, dos interacciones correspondientes a los dos sitios cristalográficamente distinguibles para el hafnio. La presencia de una componente  $\omega_{Q3}$ , que es removida con el recocido, es indicio de defectos en la red. Cuando el  $^{181}\text{Hf}$  es producido por neutrones térmicos, se produce un retroceso por emisión de rayos  $\gamma$ . La máxima energía del espectro de rayos  $\gamma$  es 5695.5 keV<sup>(5)</sup> y muchos otros rayos  $\gamma$  de menores energías son emitidos. Si se considera una energía  $\gamma$  media, la energía de retroceso sería del orden de 30 eV. Para la máxima energía de rayos  $\gamma$  emitidos, el retroceso es de 95 eV. Ambas energías son suficientes para producir al menos defectos puntuales<sup>(6)</sup>. Así se explica la existencia del daño por radiación que consistiría esencialmente en vacancias próximas a los átomos sonda. Al efectuar el recocido a 1273 K se obtienen las dos interacciones asociadas con la estructura y todavía una pequeña amplitud de  $\omega_{Q3}$ . El daño causado por la emisión de rayos  $\gamma$  de altas energías debería recuperarse totalmente con este tratamiento térmico, entonces esa amplitud de  $\omega_{Q3}$  quizás esté dando cuenta de una pequeña contaminación de la muestra con oxígeno o silicio.

Los resultados de dureza indican indudablemente una modificación de las propiedades mecánicas con la irradiación; esta modificación de origen aún difícil de precisar, es parcialmente removida por el tratamiento de recocido.

Los tiempos de vida positrónicos crecen con la irradiación, recuperándose parcialmente al recocer el material.

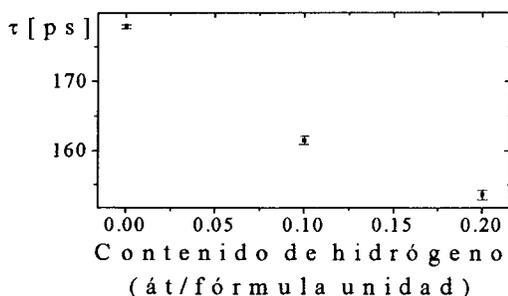


Figura 3. Variación del tiempo de vida de los positrones con la cantidad de hidrógeno absorbida

Los parámetros CAP y AP manifiestan variaciones con las distintas cantidades de hidrógeno. Es notable la reversibilidad de los efectos causados por la hidrogenación de las muestras, cuyos parámetros al ser deshidrogenadas, vuelven al valor de la muestra recocida.

Trabajos recientes sobre hierro, paladio y níquel cargados electrolíticamente reportaron que el tiempo de vida media de los positrones se incrementa monótonamente en función del tiempo de carga y de la

intensidad de corriente aplicada sobre la muestra, hasta presentar un valor de saturación<sup>(7)(8)(9)</sup>. El resultado se atribuyó a la introducción, entre otros defectos, de dislocaciones inducidas por el hidrógeno. Es conocida la tendencia de estos defectos a incrementar el tiempo de vida medio, al presentar sitios con baja densidad electrónica que resultan atractivos para los positrones. Sin embargo, en  $\text{Hf}_2\text{FeH}_x$  la vida media de los positrones baja con la cantidad de hidrógeno absorbida, tal como se observa en la figura 3, esto indica la alta sensibilidad de los positrones a las distorsiones introducidas en la red por la presencia de hidrógeno. También es indicio de que no se introducen defectos, capaces de atrapar positrones, con la carga de hidrógeno, al menos en ese rango de concentraciones.

Los espectros CAP mostraron una evolución en las interacciones cuadrupolares de acuerdo a las encontradas anteriormente para un rango mayor de concentraciones de hidrógeno<sup>(2)</sup>.

## VI. CONCLUSIONES

Las técnicas de AP y CAP resultan ser muy sensibles a la presencia de hidrógeno en la red. Los próximos pasos serán relacionar el incremento de  $\omega_Q$  y la disminución de la vida media de los positrones con la variación de la densidad electrónica que produce el hidrógeno.

El daño causado por la emisión de rayos  $\gamma$  de altas energías por la sonda  $^{181}\text{Hf}$  una vez producida mediante irradiación con neutrones térmicos, sería el responsable de la aparición de la frecuencia  $\omega_{Q3}$ . Los parámetros CAP muestran que el material irradiado se recupera parcialmente después del tratamiento térmico de recocido de 8100 s de duración a 1273 K. La amplitud remanente de la componente adicional puede deberse a una pequeña contaminación con oxígeno o silicio. Experiencias con un recocido a mejor vacío y envolviendo la muestra en tantalio a fin de evitar la contaminación con el tubo de cuarzo se llevarán a cabo próximamente.

Los resultados muestran que el material presenta un valor mayor de vida media de positrones y una dureza menor al ser irradiado. Los valores después del recocido, dentro de los errores, son ligeramente diferentes que los del material de partida, esto muestra que los defectos presentes en el material irradiado se remueven parcialmente con el recocido.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue parcialmente financiado por la Fundación Antorchas mediante un subsidio para la colaboración científico académica entre investigadores argentinos. Se agradece la colaboración de la Lic. M.D. Aycirix en la realización de las determinaciones de microdureza.

## REFERENCIAS

- 1 -J. L. Soubeyroux, D. Fruchart, S. Derdour, P. Vuillet & A. Rouault. *J. Less-Common Met.*, 129, 187-195 (1987).
- 2 -S. M. Van Eek & A. F. Pasquevich. *Hyperfine Interactions (C)* 1, 460-463 (1996).
- 3 -S. M. Van Eek, F. H. Sánchez & A. F. Pasquevich. *Conference Proceedings*, 50 "ICAME-95" SIF, Bologna, 177-180 (1996).
- 4 -K. P. Gopinathan and R. Rajaraman. *Mater. Sci. Forum* Vols. 175-178 pp. 261-268 (1995).
- 5 -R. B. Firestone, *Nuc. Dat. S.* 62, 101 (1991).
- 6 -A. Lopez-Garcia, P. De la Presa, A. M. Rodriguez, H. Saitovich and P. R. J. Silva. *Phys. Rev. B.*, 47, 84-87(1993).
- 7 -B. Cao, H. Ichinose, S. Yamamoto, H. Li and Y. Ishida, *Philos. Mag. A* 67, 1177 (1993).
- 8 -R. Rajaraman, G. Amarendra, D. Vasumathi and B. Viswanathan. *Mater. Sci. Forum* 105-110, 1193 (1992).
- 9 - Y.C. Wu, Y. Itoh and Y. Ito, *phys. stat. sol. (b)* 193, 307(1996).