

# Cálculo del tiempo de vida positrónico en precipitados de superaleaciones de base Ni

G.Santos (1) (2) y F. Plazaola (1)

(1) Elekrika eta Elektronika Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea, 644 P.K., 48080 Bilbo, Spain.  
(2) Instituto de Física de Materiales Tandil, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional del Centro, Pinto 399, 7000 Tandil, Argentina.  
*e-mail: nsantos@exa.unicen.edu.ar*

En este trabajo se calculan las características de aniquilación y tiempos de vida del positron en precipitados ordenados de estructuras  $L1_2$ ,  $DO_{22}$  y  $DO_{24}$  de superaleaciones de base Ni. Estos cálculos teóricos permiten realizar predicciones sobre las características de aniquilación que son independiente de los *input* empíricos y, en consecuencia, fundamentales para la interpretación de los resultados experimentales obtenidos mediante la técnica de espectrometría temporal positrónica en superaleaciones.

The annihilation characteristics and the positron lifetimes in ordered precipitates, with  $L1_2$ ,  $DO_{22}$  and  $DO_{24}$  structures, of Ni based superalloys are calculated in this work. These theoretical calculations allow to carry out predictions about annihilation characteristics, which are independent from empirical input and are fundamental for the interpretation of the experimental data obtained by the positron lifetime spectroscopy technique.

## Introducción

Las superaleaciones de base Ni son ampliamente utilizadas en aplicaciones tecnológicas que se llevan a cabo en atmósferas agresivas y a altas temperaturas (normalmente en el rango de temperaturas entre 923 y 1373 K), como por ejemplo en turbinas de gas en aeronáutica. En función de estas condiciones de funcionamiento las superaleaciones deben tener propiedades tales como adecuada resistencia a la corrosión a altas temperaturas, resistencia al creep y fatiga, excelente ductilidad, etc. El conjunto de estas propiedades se obtienen de una matriz fcc endurecida por solutos y precipitados. Los precipitados en las superaleaciones base Ni son primariamente compuestos intermetálicos con estructura  $L1_2$ , fundamentalmente  $Ni_3Al$ , estables a temperaturas relativamente altas. Además de estos precipitados, en las aleaciones de base Ni, dependiendo de los constituyentes de la misma, se presentan otros precipitados que, tienen distintas estructuras, y su estudio es fundamental para la determinación de las características requeridas en las aplicaciones tecnológicas a que son sometidas.

En general, el estudio de superaleaciones se ha orientado al análisis de fallas introducidas por fractura, pero en los últimos años, han comenzado a utilizarse técnicas positrónicas para el estudio de los cambios microestructurales inducidos por tratamientos térmicos y/o termomecánicos en superaleaciones comerciales. En particular, mediante la técnica de tiempo de vida positrónico se han estudiado muestras de Inconel-713C<sup>(1),(2)</sup>.

La técnica de tiempo de vida positrónico brinda información sobre la densidad electrónica en la región donde ocurre la aniquilación del positrón con el electrón, dado que la tasa de aniquilación positrónica  $\lambda=1/\tau$  (inversa del tiempo de vida) es una medida del solapamiento de las funciones de onda del positrón y el electrón; permitiendo, fundamentalmente, identificar y caracterizar defectos puntuales<sup>(3)</sup>. Además, esta técnica es potencialmente valiosa para la detección de pequeñas zonas ricas en un determinado elemento en aleaciones metálicas debido a la afinidad del positrón por ciertos elementos<sup>(4)</sup>. Cuando los positrones tienen mayor afinidad con los precipitados que con la matriz, se produce el atrapamiento de los positrones en los mismos. En muestras de aleaciones binarias de Al-Li se han estimado, a partir de cálculos de afinidades de los positrones, los tamaños críticos de las partículas para que sean trampas para los positrones y el tiempo de vida positrónico en las mismas<sup>(5)</sup>. Con la ayuda de los cálculos teóricos ha sido posible determinar experimentalmente la presencia de pequeños precipitados en aleaciones binarias de Al-Li<sup>(6)</sup>.

La complejidad de la información que brinda la técnica de espectrometría temporal positrónica en muestras de superaleaciones, requiere un cuidadoso análisis de los espectros temporales. En este sentido, los cálculos teóricos de tiempo de vida de los positrones en metales y aleaciones, basados en modernos métodos de cálculos de densidades electrónicas en cristales perfectos y con defectos, son una poderosa herramienta para realizar estimaciones cuantitativas que sirvan de soporte en la interpretación de los datos.

En este trabajo se calcula el tiempo de vida del positrón en intermetálicos base Ni por un método no autoconsistente para distintos compuestos que se forman en las superaleaciones con estructura cúbica ( $L1_2$ ), tetragonal ( $DO_{22}$ ) y hexagonal ( $DO_{24}$ ).

### Cálculos teóricos

Los cálculos del tiempo de vida del positrón en los compuestos intermetálicos de base Ni se realizaron utilizando el modelo de superposición atómica<sup>(7)</sup> en redes cristalinas perfectas, conservando el carácter tridimensional del arreglo atómico. Puede considerarse que la estructura electrónica, en los cálculos, no es modificada por el positrón, fuera de un corto rango alrededor del positrón<sup>(8)</sup>.

Por otra parte, el límite de baja densidad positrónica de la teoría de la funcional de la densidad para el positrón y el electrón describe correctamente el sistema positrón-electrón para positrones en estados deslocalizados<sup>(7)</sup>.

El potencial electrostático y la densidad electrónica del sistema, que explora el positrón, se obtienen sumando los potenciales electrostáticos y las densidades electrónicas de átomos libres en cada punto del espacio. Si bien este método de cálculo no es autoconsistente, las densidades electrónicas y potenciales electrostáticos de los átomos libres se calculan empleando un programa autoconsistente, basado en la teoría de la densidad funcional dentro de la aproximación de la densidad local (Local Density Approximation)<sup>(9)</sup>. Mediante este método las densidades electrónicas y los volúmenes abiertos en las regiones intersticiales de los cristales perfectos se reproduce de manera muy satisfactoria. De hecho, en cristales perfectos estos son los aspectos más importantes en el cálculo de los estados positrónicos, pues debido a la fuerte repulsión del positrón de los núcleos iónicos, estos se localizan en las regiones intersticiales del cristal.

El potencial "sentido" por el positrón es construido, dentro de la teoría funcional de dos componentes, como

$$V_+(r) = V_c(r) + V_{corr}(n_-(r)) \quad (1)$$

donde  $V_c(r)$  es el potencial electrostático debido a los núcleos y electrones y,  $V_{corr}$  el potencial de correlación que describe los efectos de las interacciones positrón-electrón. El potencial de correlación, el cual depende de la densidad electrónica local  $n_-(r)$  no perturbada por el positrón dentro de la LDA, se obtiene utilizando la parametrización de Boronski y Nieminen<sup>(8)</sup>.

Se construye el potencial total local tridimensional  $V_+(r)$  (1) y se resuelve la ecuación tridimensional de Schrödinger por la técnica de elementos finitos, utilizando la aproximación de supercelda. Se utilizan como condiciones de contorno la continuidad de la función de onda positrónica en el borde de la supercelda. La solución de la ecuación tridimensional de Schrödinger, utilizando la

aproximación de la densidad local, da la función de onda  $\psi_+(r)$  para el positrón.

Finalmente, se calcula la tasa de aniquilación del positrón<sup>(10)</sup>, dentro de la LDA, mediante la expresión:

$$\lambda_{LDA} = \int dr |\psi_+(r)|^2 \Gamma(n(r)) \quad (2)$$

donde  $|\psi_+(r)|^2$  es la densidad del positrón y  $\lambda(n)$  la tasa de aniquilación del positrón en un gas de electrones homogéneo de densidad  $n_-(r)$ .  $\lambda(n)$  es determinada mediante la siguiente fórmula de interpolación<sup>(8)</sup> basada en el cálculo para muchos cuerpos:

$$\Gamma(n(r)) = \pi r_0^2 c n (1 + 1.23 r_s + 0.8295 r_s^{3/2} - 1.26 r_s^2 + 0.3286 r_s^{5/2}) \quad (3)$$

siendo  $r_0$  el radio clásico del electrón,  $c$  la velocidad de la luz,  $r_s = (3/4\pi n)^{1/3}$  el parámetro usual de densidad del electrón, el factor  $\pi r_0^2 c n$  es la tasa de aniquilación resultante del modelo de partícula independiente (IPM), y la expresión dentro del paréntesis define el factor de acrecentamiento (*enhancement*) de la densidad electrónica debido a la presencia del positrón. En la ecuación (3) se supone que el positrón es completamente apantallado por los electrones siendo, entonces, válida únicamente para metales y no para semiconductores o cristales iónicos.

### Resultados y discusión

Los compuestos  $Ni_3Al$ ,  $Ni_3Ga$ ,  $Ni_3Si$  y  $Ni_3Ge$  tienen ordenación cúbica con arreglo atómico idéntico a la estructura  $L1_2$ , ver Figura 1 (a); mientras los compuestos  $Ni_3V$  y  $Ni_3Ta$  (a alta temperatura) tienen ordenación tetragonal coincidiendo el arreglo atómico con la estructura  $DO_{22}$  la que se muestra en la Figura 1 (b); el  $Ni_3Ti$  tiene estructura hexagonal tipo  $DO_{24}$ . Otros compuestos como el  $Ni_3In$  y  $Ni_3Sn$  presentan estructura ortorrómbica tipo  $DO_{19}$ . Finalmente, pueden mencionarse los compuestos  $Ni_3Ta$  y  $Ni_3Mo$ , a bajas temperaturas, y el  $Ni_3Nb$  con estructura del tipo  $Cu_3Ti$ <sup>(11)</sup>.

Los resultados de los cálculos de tiempo de vida del positrón en el volumen de los compuestos base Ni con ordenación cúbica, tetraédrica y hexagonal se resumen en la TABLA 1.

Se utilizaron superceldas con distinta cantidad de átomos dependiendo del tipo de estructura de cada compuesto. En el caso de los compuestos con estructura tipo  $L1_2$  se utilizó una supercelda de 32 átomos, de 64 átomos en aquellos con estructura  $DO_{22}$  y 127 para compuestos con estructura  $DO_{24}$ . Las constantes de red para los distintos compuestos se tomaron del trabajo de Jena y Chaturvedi<sup>(11)</sup>.

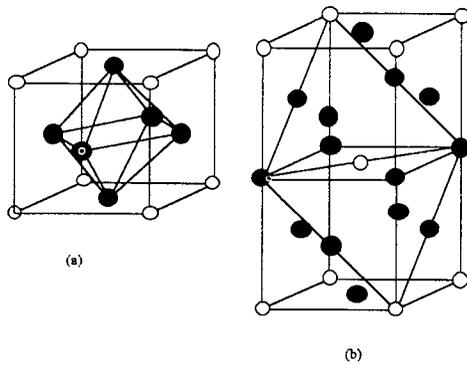


Figura 1: Celdas unidad de las estructuras  $L1_2$ (a) y  $DO_{22}$ (b) de los compuestos  $Ni_3X$ , donde los puntos negros representan los átomos de Ni y los blancos al soluto.

**TABLA 1** Tiempo de vida del positrón en el volumen de compuestos  $Ni_3X$  con estructuras cúbica, tetragonal y hexagonal.

Elemento X en $Ni_3X$	Estructura y compuesto <sup>(11)</sup>	Parámetros de Red <sup>(11)</sup> (u. a.)	Tiempo de vida (ps)
Al	$L1_2$ ( $\gamma'$ )	$a = 6.7406$	105
Ga	$L1_2$ ( $\gamma'$ )	$a = 6.7696$	102
Si	$L1_2$ ( $\gamma'$ )	$a = 6.6216$	97
Ge	$L1_2$ ( $\gamma'$ )	$a = 6.7388$	99
V	$DO_{22}$ ( $\gamma''$ )	$a = 6.6942$ $c = 13.5552$	98
Ta	$DO_{22}$ ( $\gamma''$ )	$a = 6.8540$ $c = 14.0879$	101
Ti	$DO_{24}$ ( $\eta$ )	$a = 9.6395$ $c = 15.6974$	166

La Figura 2 muestra la anisotropía de la función de onda del positrón deslocalizado en el compuesto intermetálico  $Ni_3Al$ ; destacándose una pronunciada depresión en las proximidades de los núcleos iónicos debido a la repulsión coulombiana que sufren los positrones en dichas zonas y por tanto un apilamiento en las zonas intersticiales. El espaciado del diagrama de contorno (Figura 2b) corresponde a 1/8 del valor máximo de la función de onda.

La existencia de escasos trabajos sobre determinaciones experimentales o teóricas del tiempo de vida positrónico  $\tau$  en algunos de los compuestos intermetálicos base Ni limitó la contrastación de los resultados obtenidos para los mismos. Sin embargo, en el caso del compuesto más estudiado,  $Ni_3Al$ , el valor del tiempo de vida positrónico calculado ( $\tau = 105$  ps) acuerda muy bien con el valor teórico obtenido previamente, mediante un método similar al utilizado en este trabajo, de 103 ps<sup>(12)</sup>. El valor calculado es un 9% menor que los valores experimentales obtenidos en muestras de este compuesto por Wang y col. (115 ps<sup>(13)</sup>)

y por Sun y Lin (116 ps<sup>(14)</sup>). Sin embargo, es únicamente un 4% menor que el valor experimental de 109 ps obtenido por Badura y col.<sup>(15)</sup>. Un comportamiento similar, se ha observado para metales de transición<sup>(16)</sup>, resultando los valores obtenidos por cálculos menores, en aproximadamente un 10%, respecto a los obtenidos experimentalmente.

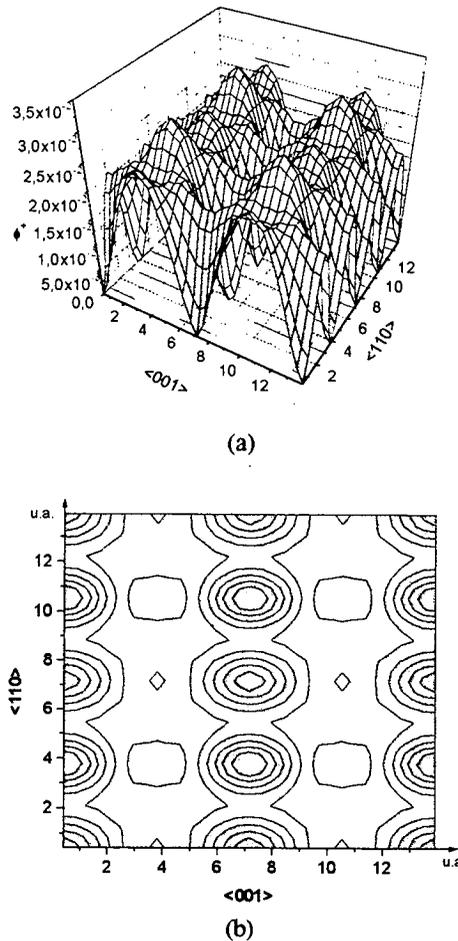


Figura 2. (a) Función de onda del estado fundamental del positrón y (b) diagrama de contorno del plano (110) en el compuesto  $Ni_3Al$ .

Si bien, los resultados presentados en la TABLA 1 se realizaron en base a un método no-autoconsistente, la diferencia obtenida en el caso del compuesto  $Ni_3Al$  respecto al valor experimental no es significativa y se puede afirmar que el acuerdo entre los resultados teóricos y experimentales en  $Ni_3Al$  es muy bueno. Por tanto, extrapolando este buen acuerdo entre resultados experimentales y teóricos en el caso del  $Ni_3Al$  a los otros compuestos presentados en la TABLA 1, podemos concluir que el método de cálculo no-autoconsistente utilizado es óptimo para la determinación de los tiempos de vida positrónicos en compuestos  $Ni_3X$ .

Estos cálculos resultan útiles para predecir las características de aniquilación de los positrones y estimar el tiempo de vida positrónico en los distintos compuestos

intermetálicos de estructura compleja que se forman en las superaleaciones comerciales base Ni. Los resultados aquí presentados son utilizados para interpretar los fenómenos de precipitación y la evolución microestructural en superaleaciones comerciales base Ni tratadas térmicamente.

#### Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado con apoyo financiero del Instituto de Cooperación Iberoamericana y de la Universidad del País Vasco, España.

#### Referencias

- <sup>1</sup> - Somoza A. y A. Ges, Anales de la Asociación Argentina de Materiales (SAM), (1995) 91
- <sup>2</sup> - Somoza A., Ges A. y Palacios H., Aceptado para su publicación en Proc. IV Congreso Iberoamericano de Metalurgia (Santiago de Chile), 1996
- <sup>3</sup> - Hautojärvi P. y Vehanen H. en "Positrons in Solids", Topics in Current Physics, Hautojärvi P. ( eds.), (Springer-Verlag, Berlin, 1979), pág 1-22
- <sup>4</sup> - Puska M.J. y Nieminen R.M., J. Phys.: Condens. Matter **1**, (1989) 6081
- <sup>5</sup> - J.del Río, F. Plazaola, N.de Diego and P.Moser, Phys. Rev.B**47**, (1993)2453
- <sup>6</sup> - del Río, J., Plazaola, F. y de Diego, N., Phil. Mag. A **69**, (1994)591
- <sup>7</sup> - Puska M.J. y Nieminen R.M., J. Phys. F. **13**, (1983) 333
- <sup>8</sup> - Boronski E. y Nieminen R., Phys. Rev. B **34**, (1986) 3820
- <sup>9</sup> - Cepeley D. M. y Adler B.J., Phys. Rev. Lett. **45**, (1980) 566
- <sup>10</sup> - Jensen K.O., J. Phys. Condens. Matter **1**, (1989) 10595
- <sup>11</sup> - Jena A.K. y Chaturvedi M.C., J. Mat. Sci. **19**, (1984) 3121
- <sup>12</sup> - Seitsonen, Ari P. en "Positron lifetime calculations in semiconductors and metals", Departament of Technical Physics, Helsinki University of Technology, 1992
- <sup>13</sup> - Wang, T. M., Shimotomai, M. y Doyama M., J. Phys. F: **14**, (1984) 37.
- <sup>14</sup> - Sun, J. and Lin, D., Acta metall. mater **42**, (1994) 195
- <sup>15</sup> - Badura, Brossmann U, Würschum R. and Schaefer H.E., Mater. Sci. Forum **175-178**, (1995) 295
- <sup>16</sup> - Puska, M.J. and Nieminen, R.M., Reviews of Modern Physics **66**, (1994) 841