

ESTUDIO POR CORRELACIONES ANGULARES PERTURBADAS DE TRANSICIONES DE FASE EN Zr-Hf

L. C. Damonte, L. Mendoza Zélis,

Departamento de Física, Universidad Nacional de La Plata, CC67, (1900) La Plata.

E. D. Cabanillas, F. Dymont

Departamento de Ciencias de Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica, Avenida del Libertador 8250, (1429) Buenos Aires.

Mediante correlaciones angulares perturbadas, (TDPAC), se intentó detectar el ablandamiento fonónico que se produce en las transiciones de fase $\alpha \rightarrow \beta$ y $\beta \rightarrow \alpha$ en las aleaciones: Zr-1.3 % at. Hf y Zr-4.5 % at. Hf. Se investigaron a nivel atómico los cambios que ocurren en estas transiciones asociándolos con anomalías difusivas observadas.

Time Differential Perturbed Angular Correlations (TDPAC) were used to detect the phonon softening that takes place in the $\alpha \rightarrow \beta$ and $\beta \rightarrow \alpha$ phase transitions in Zr-1.3 at. % Hf and Zr-4.5 at. % Hf alloys and to investigate, at atomic level, the changes occurring on those transitions related to observed diffusion anomalies.

I. INTRODUCCIÓN

Los metales Ti, Zr y Hf tienen estructura bcc (β) a altas temperaturas y hcp (α) a bajas. En ambas fases la autodifusión muestra características anómalas comparada con otros metales de similar estructura cristalina. Estos apartamientos se hacen evidentes al acercarse a la temperatura de transición desde ambas fases. Los coeficientes de autodifusión en fase β no siguen una ley de Arrhenius.

Un análisis de la capacidad calorífica C_v teniendo en cuenta interacciones de tipo electrón-fonón y la dependencia con la energía de la densidad de

estados electrónicos, muestra que la frecuencia fonónica promedio en fase α decrece rápidamente cuando la temperatura crece, mientras que en fase β se incrementa.

Representada la autodifusión de Ti, Zr y Hf en fase β en un gráfico de Arrhenius, en función de la temperatura reducida, junto con la autodifusión de los elementos de los grupos V-B y VI-B, se observa que las difusividades se dispersan en un amplio rango que cubre, por ejemplo a $T \approx 0.6 T_{\text{fusión}}$, siete órdenes de magnitud y, con excepción del Cr, la representación es curva (ver Fig. 1).

La amplia y sistemática variación de los datos

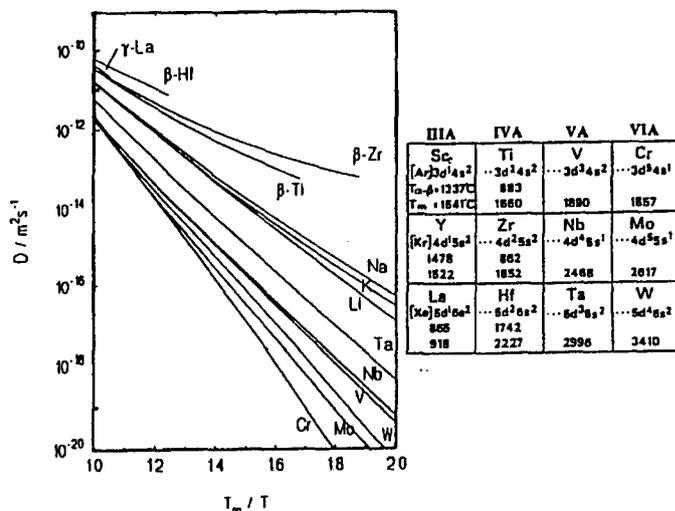


Fig. 1: Autodifusión de metales bcc en representación de Arrhenius normalizadas a $T_{\text{fusión}}$

de autodifusión y la curvatura de sus gráficos de Arrhenius en el caso de los metales bcc de transición fueron recientemente interpretados¹ por una variación de la entalpía de migración de las vacancias con la temperatura. Esta variación resulta de una fuerte anarmonicidad de los modos fonónicos de baja energía relevantes para la difusión. La entalpía de activación y la energía de los fonones decrece sistemáticamente con el decrecimiento de la concentración de electrones d y la decreciente estabilidad de la fase bcc, mientras la difusividad y el grado de curvatura crece desde el grupo VI al grupo IV de los metales bcc (la fase β del Hf tiene un rango de existencia muy pequeño, por eso no se observa curvatura en su gráfico de Arrhenius).

Para explicar la difusión en fase α los modelos existentes son esencialmente especulativos y se basan en la presencia inevitable de impurezas como el Fe, Co y Ni que son, a su vez, difusores ultrarrápidos en la fase α ²⁻³. Resultados recientes⁴ en α -Ti, matriz que facilita estudiar la difusión intrínseca, han llevado a proponer otro modelo para explicar la difusión en la fase α utilizando el formalismo dinámico de Rice para modelar el comportamiento de los parámetros que rigen el proceso de difusión. Esta explicación tiene en cuenta el ablandamiento fonónico de la red.

En este trabajo se estudiaron con TDPAC, las transiciones de fase $\alpha \rightarrow \beta$ y $\beta \rightarrow \alpha$ en aleaciones Zr-1.3 % at. Hf y Zr-4.5 % at. Hf. Determinando el gradiente de campo eléctrico (EFG) experimentado por los núcleos sonda ¹⁸¹Ta, que ocupan los sitios del Hf, se pueden observar directamente las modificaciones en la distribución local de cargas. Se pretende así investigar los cambios que tienen lugar a escala atómica durante las transiciones aludidas y asociarlos con las anomalías difusivas.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras fueron fundidas, y refundidas tres veces, con un cañón electrónico; homogeneizadas durante 5 horas a 1650 °C en ultra alto vacío; determinándose por microsonda electrónica sus composiciones: Muestra 1: 2,455% y Muestra 2: 8,393% en peso de Hf⁵. Se cortaron bastones con disco de diamante y de ellos se tallaron con lima de diamante esferas de diámetro 1mm. Lavadas adecuadamente se encapsularon en tubos de cuarzo en atmósfera de Ar para irradiarlas con neutrones térmicos lográndose la actividad de ¹⁸¹Ta necesaria para las medidas TDPAC, (250 μ Ci). Envueltas en una lámina de Ta, se colocaron a otro tubo de cuarzo con virutas de

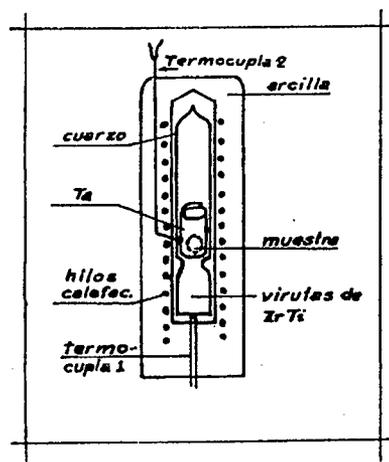


Fig. 2: Esquema del tubo portamuestra y del horno.

Zr₅₀Ti₅₀, ("getter" de O₂). El tubo se introdujo en un horno el que a su vez se colocó en la mesa de mediciones (Fig. 2).

Se tomaron espectros TDPAC de ambas muestras a temperatura constante (± 1 K) en valores por encima y por debajo de la temperatura de transición $\alpha \rightarrow \beta$, hasta 1150 °C. La duración media de cada medida fue de 2 días. Los espectros fueron analizados con un programa de ajuste por cuadrados mínimos que permite obtener los parámetros característicos de la interacción cuadrupolar en cada una de las fases o sitios cristalinos presentes en la muestra:

$$\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{40\hbar}; \quad \eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

$$\delta = \frac{\Delta V_{zz}}{V_{zz}}; \quad \sigma_0 \dots \sigma_3; \quad \sum \sigma_i = 1$$

donde V_{ij} son las componentes del tensor EFG, y δ da cuenta de su distribución en torno a un valor central producida por las inhomogeneidades o defectos presentes. Los coeficientes σ dependen del grado de policristalinidad y/o textura de la muestra.

III. RESULTADOS

Los espectros de ambas muestras a temperatura ambiente mostraron la interacción cuadrupolar característica de una fase hcp con parámetros similares a los obtenidos en medidas previas. Al aumentar la temperatura se observó la disminución de la frecuencia cuadrupolar característica de los metales y atribuida a las vibraciones térmicas de la red (Fig. 3a). Diversas medidas a temperaturas crecientes y

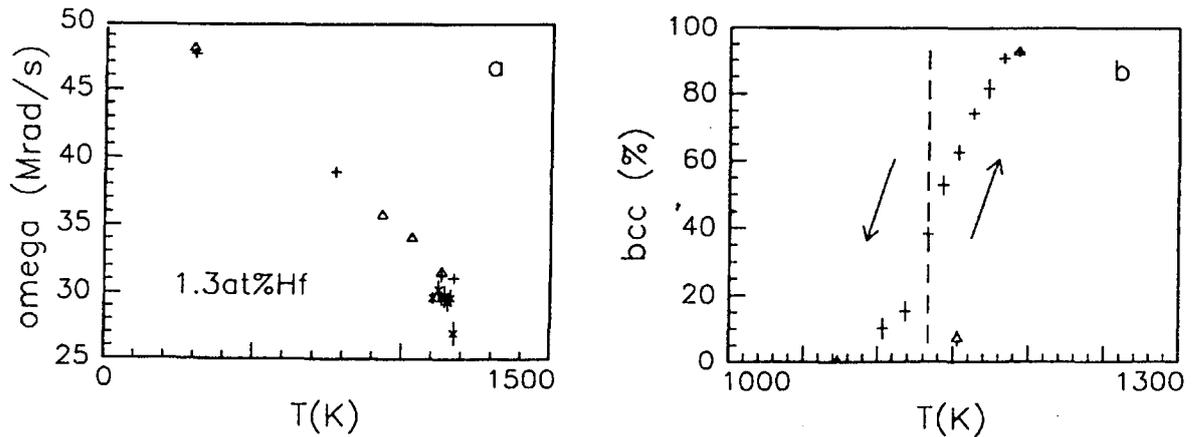


Fig. 3: Variación con la temperatura de a) la frecuencia de interacción cuadrupolar en fase α y b) la abundancia de fase β en muestras con 1.3 % at. de Hf.

decrecientes confirmaron este comportamiento.

Ambas muestras exhibieron una fuerte textura, atribuible al proceso de elaboración, manifestada en los coeficientes σ que no corresponden a los de una sustancia policristalina "random". Dicha textura tendió a desaparecer, con cada ciclo $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$. En un caso pudo observarse la evolución temporal de los σ 's durante medidas a T próxima a la de transición $\alpha \rightarrow \beta$.

Los espectros de alta temperatura muestran la interacción cuadrupolar característica de una fase bcc, es decir una distribución de gradientes de campo eléctrico en torno al valor nulo propio de la simetría cúbica.

Los espectros tomados a temperaturas próximas a la de transición muestran en general la coexistencia de ambas fases. Sin embargo se observó que la transición $\alpha \rightarrow \beta$ ocurre de manera más abrupta que la $\beta \rightarrow \alpha$ (Fig. 3b). De hecho, en la muestra con 1.3 % at. Hf, a temperaturas decrecientes, la fase β recién desaparece por completo a 1073 K.

IV. DISCUSIÓN

En líneas generales los resultados no muestran anomalías que puedan atribuirse al ablandamiento de fonones en la zona de transición. En particular en fase β se observa la interacción propia de un cristal con simetría cúbica y sin variaciones apreciables con la temperatura. El ablandamiento fonónico podría haberse manifestado en un aumento del ancho de la distribución de gradientes que, dentro del error experimental, no fue observado.

En cuanto a la dependencia de la frecuencia cuadrupolar con la temperatura en fase α , ella sigue muy aproximadamente una ley de la forma:

$\omega_Q(T) = \omega_Q(0)(1 - BT^{3/2})$, como ha podido observarse en numerosos metales⁶ (Fig. 4). Dicha dependencia ha sido atribuida a las vibraciones térmicas de la red y estudios sistemáticos han permitido relacionar la constante B con la masa atómica y la temperatura de Debye del sistema: $B \propto M/\theta^2$. A temperaturas

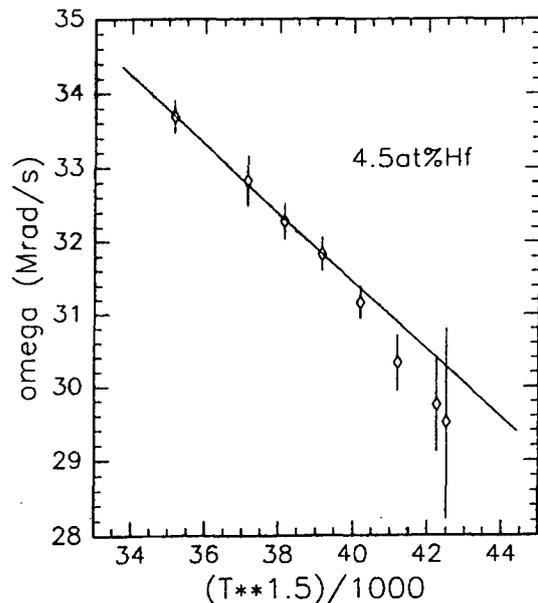


Fig. 4: Variación con la temperatura de la frecuencia de interacción cuadrupolar en fase α de una muestra con 4.5 % at. de Hf y su ajuste con una ley $T^{3/2}$. Recuadro: detalle de la zona próxima a la transición $\alpha \rightarrow \beta$.

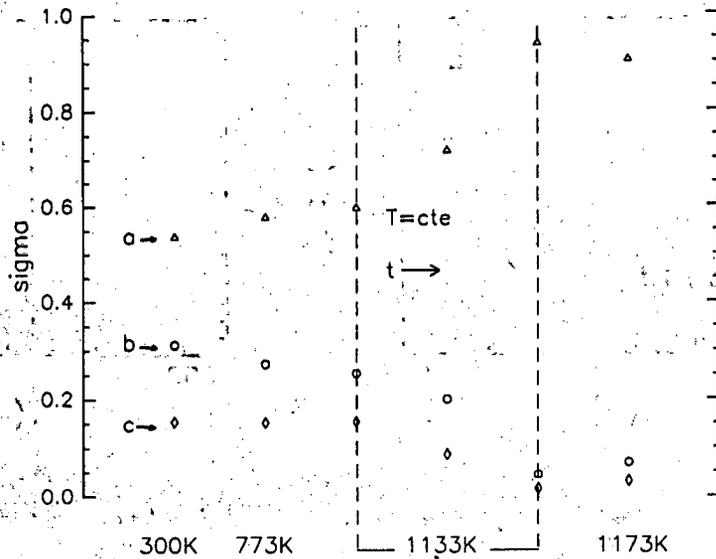


Fig. 5: Evolución de los coeficientes σ con la temperatura y el tiempo en la muestra de Fig. 4; a) $\sigma_0 + \sigma_2$; b) σ_1 ; c) σ_3 .

muy próximas a la de transición $\alpha \rightarrow \beta$ parece observarse un ligero apartamiento de esta dependencia (Fig. 4-recuadro), que merece un estudio posterior más detallado. De confirmarse esta tendencia ella estaría indicando un aumento de B con la temperatura que podría atribuirse a una disminución de la temperatura de Debye efectiva asociada a un ablandamiento fonónico.

La desaparición de la textura con los ciclos $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ puede entenderse por el pasaje reiterado a una fase de mayor simetría. En cuanto a los cambios detectados en los valores de σ durante una de las medidas, debemos destacar la alta sensibilidad de la técnica que permite observar "in situ" modificaciones en la orientación de las componentes del gradiente de campo eléctrico. En el caso reportado (Fig. 5), las variaciones de los σ 's pueden asociarse con una rotación de la componente principal (eje c) desde orientaciones preferenciales en la dirección vertical hacia orientaciones en el plano horizontal. Estas reorientaciones pueden revelar cambios en la textura o simples modificaciones de los entornos locales de las sondas.

V. CONCLUSIONES

No se ha podido detectar el ablandamiento fonónico en la transición $\alpha \rightarrow \beta$. Sin embargo hay indicios que alientan el estudio más detallado de la dependencia de la frecuencia cuadrupolar y/o el ancho de su distribución con la temperatura en el entorno inmediato de la temperatura de transición.

REFERENCIAS

1. "Soft phonons and diffusion systematics in bcc transition metals and alloys". Chr. Herzig Defect and Diffusion Forum Vol. 95-98, 203 (1993).
2. G. M. Hood, J. Nucl. Mat. 139, 179 (1986).
3. W. Franck, Defect and Diffusion Forum 66-69, 387 (1989).
4. R. Pérez, Tesis Doctoral Fac. Cs. Exactas y Naturales UBA (1993).
5. Trabajos realizados en el Institut für Metallforschung, Münster, Alemania.
6. E. N. Kaufmann y R. J. Vianden. Rev. Mod. Phys. 51, 161 (1979).