

MODELOS DE PREDICCIÓN DE ESTRUCTURAS APLICADOS A FASES DE LAVES

M. Granovsky y D. Arias

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

El modelo de Watson y Bennett¹ (WB), de predicción de fases de Laves, usa como variables los factores de tamaño y electrónico. Pettifor³ define una escala química X, para todos los elementos, obteniendo un buen ordenamiento de estructuras. En otro trabajo referido a estabilidad relativa de fases de Laves⁴ concluye en la necesidad del uso de ambos factores. En el presente trabajo se presenta la verificación del modelo de WB y su extensión a sistemas pseudobinarios. Se presenta también una combinación de éste y del de Pettifor.

The Watson and Bennett¹ (WB) model makes use of size factors and electron factors as variables for the prediction of Laves phases. Pettifor³, on the other hand, obtains a reasonable sistematization of structures by defining a chemical scale X for all elements. The requirement for the use of size factors and electron factors is concluded as well, in another work by Pettifor, related to the relative stability of Laves phases. A verification and an extension for pseudobinary alloys of the WB model is presented in the present work, together with a combination of the later with Pettifor's model.

I. INTRODUCCIÓN

Los factores fundamentales que gobiernan las estructuras de las fases intermetálicas son: tamaños atómicos, electrones por átomo, electronegatividad y valencia.

Watson y Bennett (WB)¹ presentaron un modelo de predicción de fases de Laves, en sistemas binarios formados por elementos de transición. Consideraron como variables el factor de volumen y el factor electrónico. El factor electrónico "N_h" lo definieron como la cantidad de agujeros de la banda d, entre el nivel de Fermi y la superficie de la banda d. Como factor de volumen consideraron $[V(A) + \Delta V] / V(B)$, siendo $\Delta V(A) = \Delta V_{\text{aleación}}$ despreciando $\Delta V(B)$.

En la representación gráfica del modelo de WB, la región en que aparecen las fases de Laves es una zona reducida, dentro de la cual se separan las estructuras cúbicas C15 de las hexagonales, C14 y C36. Encontraron pocas excepciones.

En el presente trabajo se constata este modelo para sistemas binarios, que presentan fases de Laves y se comprueba la validez de su extensión a sistemas pseudobinarios (ternarios y cuaternarios) que también presentan dichas fases. En particular se probó para el sistema pseudobinario ZrCr₂-ZrFe₂.

La variación del volumen de la aleación para un sistema binario del tipo AB₂ es:

$$\Delta V_{\text{al}} = \Delta V(AB_2) = V(AB_2) - \frac{1}{3}V_A - \frac{2}{3}V_B$$

El valor de "N_h" promedio se cálculo para cada composición como:

$$N_h = cN_h(A) + (c-1)N_h(B)$$

siendo c el porcentaje del elemento A en cada aleación.

En el gráfico de la Fig. 1 se observan los puntos calculados correspondientes a 142 sistemas binarios. Se observó que la mayoría ajustó bien, encontrándose que los sistemas con Y, La, Lu y algunos con Ni y V no ajustaron correctamente.

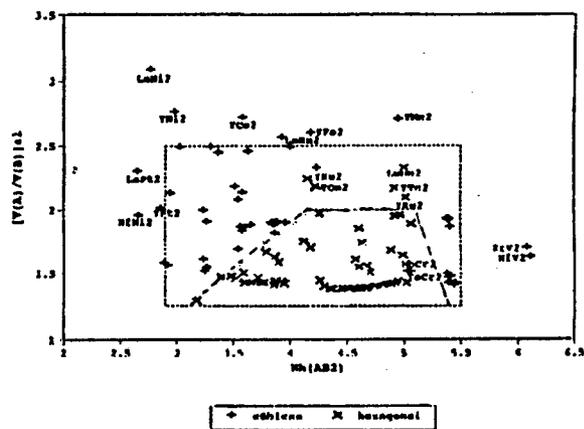


Fig. 1: Verificación del modelo de Watson y Bennett Binarios.

En el gráfico de la Fig. 2 se muestran los 48 puntos calculados correspondientes a 17 sistemas ternarios de las formas $A(B_xC_{1-x})_2$ y $(A_xB_{1-x})C_2$ para diferentes x , y a 5 sistemas cuaternarios de la forma $A_xB_{1-x}(C_yD_{1-y})_2$ para diferentes valores de x e y , se incluyeron además los valores correspondientes a las aleaciones de Zr ($Cr+Fe$)₂. Se observó buen acuerdo del modelo de los sistemas usados a excepción de compuestos con contenido de V y Ni que son elementos anómalos para este modelo y de Ta($CoTi$)₂ debido a que el volumen del Ti correspondería a un átomo A y no a uno B.

La extensión de este modelo a sistemas pseudo-binarios predice, en el diagrama de fases $ZrCr_2$ - $ZrFe_2$ Fig. 3, la presencia de la fase hexagonal de Laves (C14) entre las dos fases cúbicas de Laves (C15) correspondientes al $ZrCr_2$ y al $ZrFe_2$ y la atribuye al factor electrónico (electrones tipo d).

Pettifor³ estudió la sistemática de las estructuras cristalinas de compuestos binarios usando una escala química fenomenológica "X". Dicha escala permitió separar las estructuras de los compuestos en dominios sin solapamientos y representarlos en un mapa bidimensional, tomando como coordenadas X(A) y X(B) respectivamente.

Con el objeto de observar el comportamiento de dicha escala química X sólo para fases de Laves, se graficaron en función de X(A) y X(B), los valores correspondientes a los elementos de los 68 sistemas binarios estequiométricos, que fueron usados en este trabajo para verificar el modelo de WB. Todas las estructuras de Laves se encontraron en una zona reducida del mapa y aún dentro de esa zona se separaron bien las estructuras C15 y C14 ó C36 con sólo siete excepciones: YFe_2 , YMn_2 , $LuFe_2$, $LaRu_2$, $LaOs_2$, $ZrFe_2$ y $HfFe_2$.

En un trabajo posterior Pettifor⁴ estudió la estabilidad relativa de las fases de Laves respecto de la C16 ($CuAl_2$) y la C11_b ($MoSi_2$), concluyendo que ambos factores son necesarios para obtener buen acuerdo cualitativo. Las estructuras halladas experimentalmente y el modelo que tiene en cuenta la estabilidad relativa de dichas fases.

En el presente trabajo se graficaron, Fig. 5, los mismos sistemas binarios usados en los modelos anteriores, pero usando como variables los valores de las relaciones de volúmenes corregidos usadas por WB y los X definidos por Pettifor calculados como promedios "X(AB_2)". En dicho gráfico se observó que las fases de Laves se agrupan dentro de una zona reducida y además aparecen separadas las estructuras cúbica de las hexagonales, con sólo tres excepciones: $ScTc_2$, $ScRe_2$ y $ScIr_2$. Este resultado

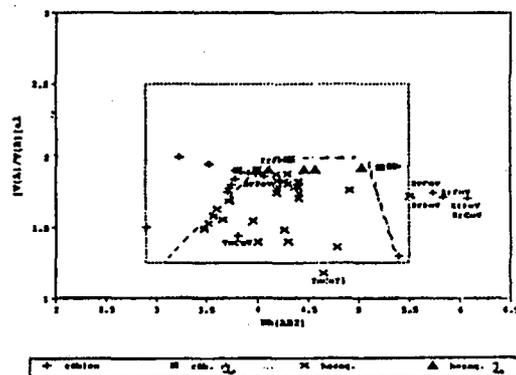


Fig. 2: Extensión del modelo de Watson y Bennett a pseudobinarios.

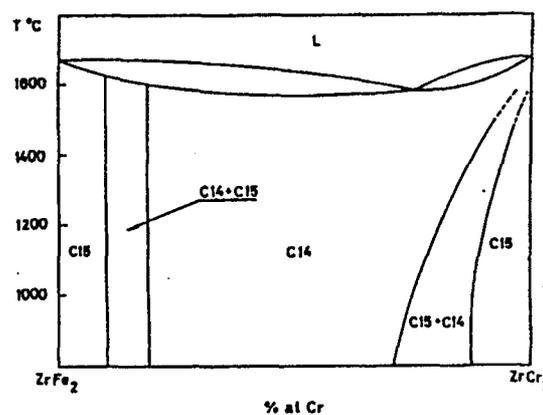


Fig. 3: Esquema del diagrama de fases pseudobinario $ZrCr_2$ - $ZrFe_2$.

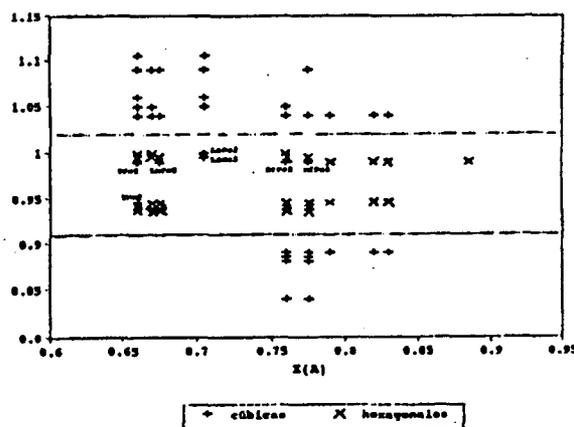


Fig. 4: Modelo de Pettifor aplicado a estructuras de Laves.

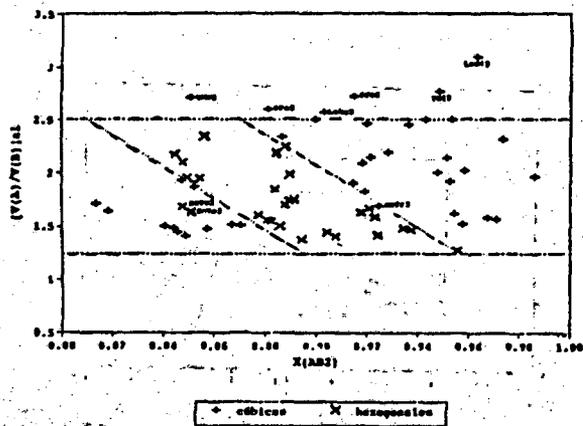


Fig. 5: Mapa de estructuras de Laves combinando ambos modelos.

indica la importancia de ambos factores "tamaño" y "electrónico" en la formación de las fases de Laves.

II. CONCLUSIONES

— El modelo de predicción de fases de Laves para sistemas binarios de elementos de transición, de Watson y Bennett es válido también para sistemas pseudobinarios (ternarios y cuaternarios) de metales de transición.

— Dicho modelo predice, en particular el diagrama pseudobinario $ZrCr_2-ZrFe_2$, atribuyendo la presencia de la fase hexagonal del sistema $Zr(CrFe)_2$, al factor electrónico (electrones tipo d).

— Combinando la relación de volúmenes propuesta por Watson y Bennett y la escala química X definida por Pettifor, para sistemas AB_2 se obtiene mejor ajuste que usando solamente la X.

REFERENCIAS

1. Watson, R. E., Bennett, L. H. Acta Metall. 32 (4), p. 491. 1984
2. Granovsky, M. S., "Fases precipitadas en Zircaloy 4 - Fases de Laves" Tesis Doctoral UNLP, p. 67. (1993).
3. Pettifor, D. G. Solid State Physics. 19, p. 285. (1986).
4. Ohta, Y., Pettifor D. G. Journal Phys. Condens. Matter. 2, p. 8189. 1990.