

ESTUDIO ESTRUCTURAL DE UNA ALEACION DE ZrNb POR DIFRACCION DE NEUTRONES POR TIEMPO DE VUELO

G.J. Cuello*, P.J. Prado**, R.E. Mayer, J. Dawidowski** y J.R. Granada

Centro Atómico Bariloche e Instituto Balseiro
Comisión Nacional de Energía Atómica y Universidad Nacional de Cuyo
8400 - S.C. de Bariloche (RN)

Se realizó un experimento de difracción de neutrones sobre una muestra de Zr-9%wtNb, que permitió determinar la presencia de dos fases estructurales en la misma: una fase bcc (β) y una fase hexagonal (ω). Para la celda unidad de la fase β se obtuvo un valor de 3.566(3) Å de lado; en el caso de la fase ω , se obtuvieron los valores 5.045(5) Å y 3.098(4) Å para los parámetros a y c de la celda hexagonal, mientras que hay tres átomos por sitio de la red ubicados en (0,0,0) y $\pm(1/3, 2/3, 1/3+u)$ con $u = 0,153(36)$. En forma preliminar se determinó la presencia de un 75.8(4.2)% de fase ω y se obtuvieron las temperaturas de Debye de cada fase: 140(20) K y 280(40) K para β y ω respectivamente. Se comparan nuestros resultados con datos publicados anteriormente.

I. INTRODUCCION

Cuando se temple desde 1000° C una aleación de ZrNb, puede retenerse la fase β (bcc) de alta temperatura y evitar la evolución del sistema a su situación de equilibrio, que sería la formación de la fase α (hcp), tal como puede observarse en el diagrama de fases de la Fig. 1

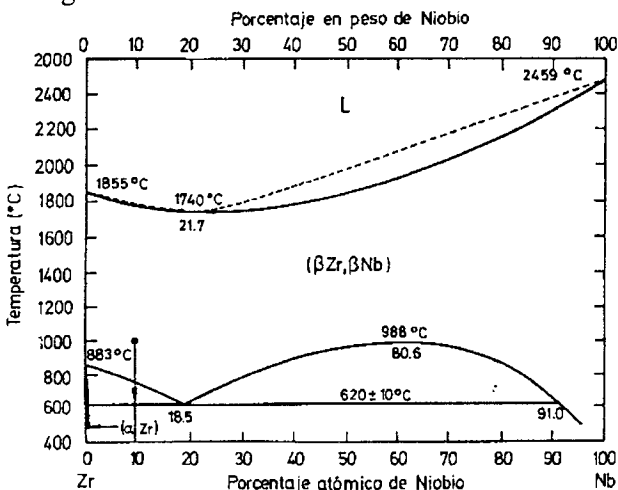


Fig. 1: Diagrama de fases del sistema ZrNb (de Ref. 16)

Si el contenido de Nb es menor que el 30% en peso, comúnmente se forma, durante el templado, una fase metaestable trigonal (ω). Se cree que esta fase se forma por un proceso no difusivo que involucra el

desplazamiento de filas atómicas paralelas al plano (111) de la celda cúbica, como se muestra en las Figs. 2 y 3.

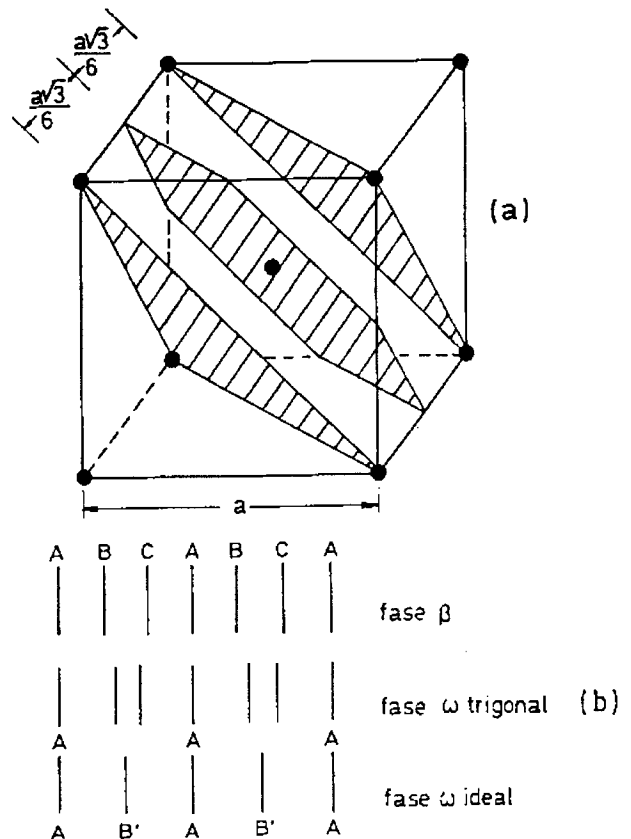


Fig. 2: (a) La celda bcc y tres planos (111) vecinos. (b) Espaciado de los planos en la fase β , en la fase ω trigonal en la fase ω ideal (de Ref. 29)

* También en el Centro Regional Universitario Bariloche, Universidad Nacional del Comahue, Quintral s/n, B° Jardín Botánico, 8400 - S.C. de Bariloche.

** Becario Conicet.

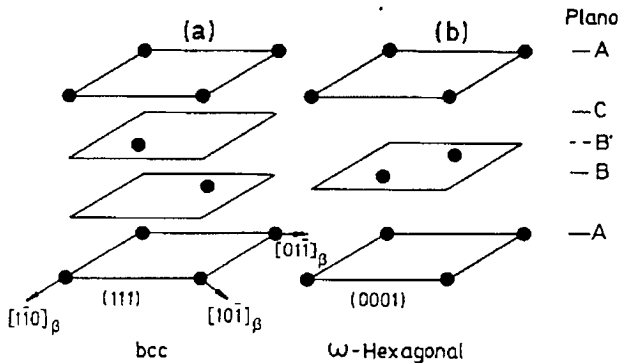


Fig. 3: Planos (111) en la red bcc y los planos colapsados que generan la ω hexagonal (de Ref. 4).

La fase β también puede describirse como una celda hexagonal centrada con tres átomos por sitio (ver Figs., 4a y 4b), en las posiciones (0,0,0) y ±(1/3, 2/3, 1/3), con una relación ideal entre sus parámetros de red de $c/a = (3/8)^{1/2}$ y las siguientes relaciones de orientación

$$(0001)_{\text{hex}} \parallel (111)_{\text{cub}} \text{ y } [11\bar{2}0]_{\text{hex}} \parallel [1\bar{1}0]_{\text{cub}}$$

Cuando ocurre la transformación, pares de planos (111) se acercan entre sí, como se indica en las Figs. 2b, 3 y 4b. Las posiciones atómicas pueden describirse del siguiente modo:

$$(0,0,0) \text{ y } \pm(1/3, 2/3, 1/3+u) \text{ con } 0 < u < 1/6.$$

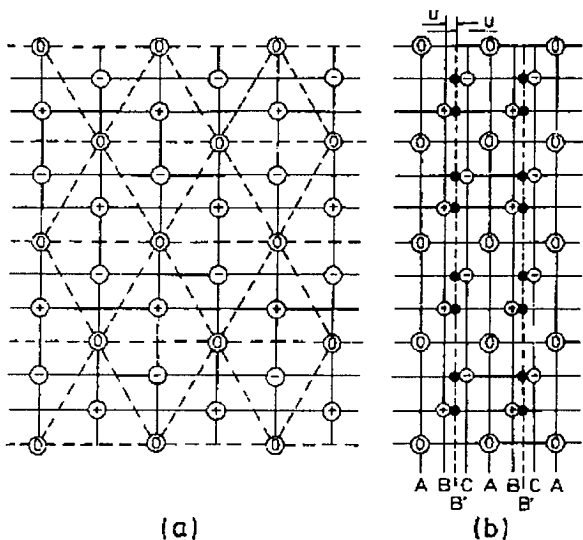


Fig. 4: Secuencia de apilado de las fases β y ω: (a) proyección de la estructura β sobre el plano (111), (b) vista lateral de la proyección de los planos (111) en las estructuras β y ω (punteada), y (c) proyección sobre el plano jbasal de la estructura ω (de Ref. 5).

Como se observa en la Fig. 4b, el parámetro u representa la distancia a la que se encuentran los planos móviles marcados con +(-) de los planos B(C), en unidades de la separación entre planos A. Cuando $u = 0$ se describe la fase β; cuando $u = 1/6$ los planos B y C colapsan en un único plano B', dando lugar a la fase ω ideal, que consiste en una celda hexagonal centrada (ver Fig. 4c); finalmente, cuando $0 < u < 1/6$, la estructura es lo que se conoce como la fase ω trigonal.

La fase ω aparece como partículas (Fig. 5) de unos 100 a 200 Å dentro de la matriz de fase β.

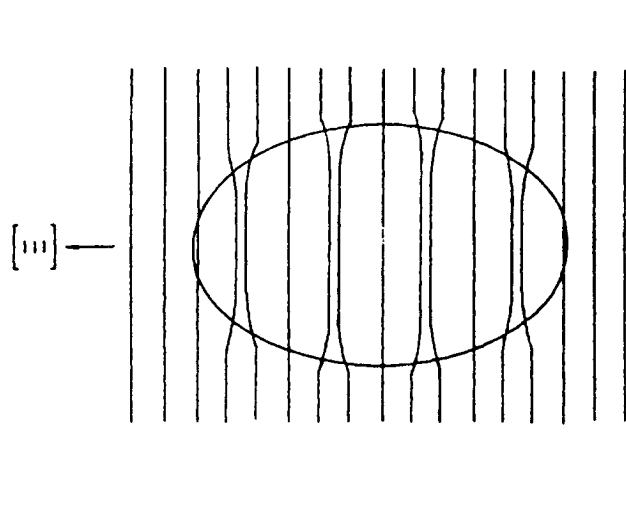


Fig. 5: Representación esquemática de una partícula ω en la matriz bcc, donde se muestran los planos (111) colapsados (de Ref. 5).

La cristalografía, morfología, ocurrencia y propiedades físicas de la fase ω en aleaciones de Zr y Ti con metales de transición han sido estudiadas por muchos autores anteriormente¹⁻⁵, por lo cual este trabajo se limita a presentar el experimento realizado y el método utilizado para extraer los resultados finales.

II. EXPERIMENTO

II. a. Muestra

La muestra consistió en 37 botones de Zr-9%wtNb de forma casi esférica de unos 2 a 3 gramos cada uno, que fueron recocidos a 1000° C encapsulados en cuarzo y luego templados en agua sin romper la cápsula. El contenido de Nb en la aleación se determinó en forma precisa realizando un análisis con microsonda de electrones, que arrojó el resultado de $(9.1 \pm 0.2)\%$ wtNb.

II. b. Configuración experimental

El experimento se realizó utilizando el difractómetro de neutrones con que cuenta el Centro Atómico Bariloche⁶ (ver Fig. 6), con la siguiente configuración:

- Fuente: LINAC más blanco de Pb
- Frecuencia: 100 pps
- Moderador: Placa de polietileno de 21 x 21 x 2 cm³
- Sistema de detección: 32 detectores de ³He (10atm, $\phi = 1''$, longitud activa = 6'') sobre una superficie cónica de Qt = cte y ángulo de 157° respecto de la dirección incidente
- Longitud de vuelo incidente: ~495cm
- Longitud de vuelo de dispersión: ~45 cm
- Diámetro del haz: 2''
- Portamuestras: teflon con ventanas de V y anillo de Cd
- Electrónica: NIM convencional
- Codificador de tiempo: 512 canales de 10 μ s cada uno.
- Espectro incidente: detector de ³He a 540cm y ángulo medio de 138°
- Calibración: viruta de Cu, estructura fcc con $a=3.6147(1)\text{Å}$
- Monitoraje: detector de ³He dentro de la sala del LINAC
- Temperatura: ~10°c

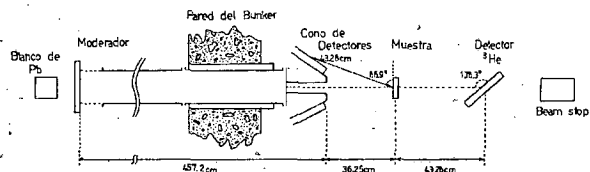


Fig. 6: Esquema del difractómetro del CAB.

II. c. Mediciones

Se realizaron mediciones de difracción sobre la muestra de ZrNb y sobre la de viruta de Cu (para calibrar la escala de tiempo de vuelo). Se midió el espectro de neutrones incidente sobre la muestra (para normalizar) colocando un detector frente al haz como se indicó en el punto II. b. También se realizó una medición de fondo, colocando el portamuestras vacío en el difractómetro.

En la Fig. 7 se muestra el espectro de difracción del ZrNb sin ningún tipo de procesamiento previo, junto con espectro normalizado según se indica en el punto III.

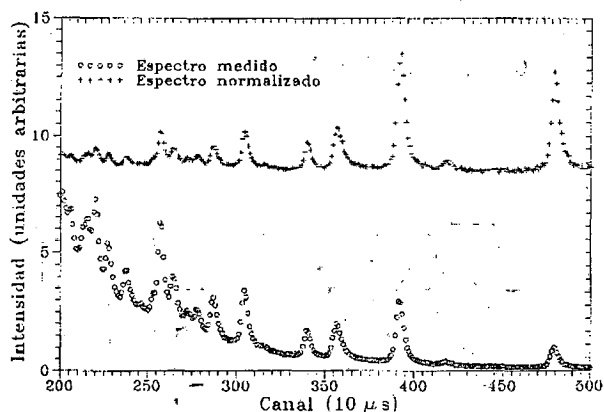


Fig. 7: Espectro de difracción de la muestra de ZrNb.

III. ANALISIS DE LOS DATOS

Cada espectro medido se normaliza por su monitor para evitar posibles fluctuaciones de la fuente en la producción de neutrones. Luego se descuenta el fondo y se normaliza dividiendo por el espectro incidente, de modo que el espectro de difracción se reduce a

$$y(t) = \frac{y_m(t) / M_m - y_f(t) / M_f}{y_e(t) / M_e} \quad (1)$$

donde t es el tiempo de vuelo de los neutrones y los subíndices m , f y e representan a la muestra (ZrNb ó Cu), al fondo y al espectro incidente respectivamente. En la Fig. 7 se muestran el espectro del ZrNb luego de ser sometido a esta reducción.

Sobre cada una de las reflexiones de Bragg en los espectros de Cu y ZrNb se ajusta la forma de pico correspondiente a scattering de neutrones por tiempo de vuelo para polvos⁷.

$$I(v) = \frac{A}{2\alpha} \exp\left\{-\frac{\sigma^2}{2\alpha^2} - \sqrt{2} \frac{\sigma v}{\alpha}\right\} [1 + \text{erf}(v)] \quad (2)$$

donde

$$v = \left\{ \frac{t - t_0}{\sigma} - \frac{\sigma}{\alpha} \right\} \quad (3)$$

y $\text{erf}(v)$ es la función error.

Los parámetros σ y α caracterizan las contribuciones simétricas y asimétricas a la incerteza en el tiempo de vuelo, que son controladas por la geometría del difractor y la muestra, y por el tiempo medio de emisión de la fuente de neutrones térmicos, respectivamente.

El factor de escala A es la intensidad integrada del pico que se calcula según la expresión

$$A = \frac{Z|F|^2 \bar{b}^2}{Q^4 v_0^2} \quad (5)$$

donde Z , F y Q son la multiplicidad, el factor de estructura y la transferencia de impulso de cada reflexión, \bar{b} es la longitud de scattering media de los núcleos que componen la muestra y v_0 es el volumen de la celda unidad correspondiente.

Finalmente, t_0 representa la ubicación de la reflexión en la escala de tiempo de vuelo y es la cantidad de interés en la determinación de los parámetros de red de una dada fase estructural.

Por el tipo de muestras que se utilizaron en este experimento, se hace necesario el cálculo de las transferencias de impulso y factores de estructura para estructuras fcc (Cu) y bcc y hexagonal (ZrNb). Dada

una terna de índices de Miller resultan

$$\text{fcc:} \quad Q = 2\pi / \alpha (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (6)$$

$$|F| = \begin{cases} 4 & \text{si } h, k, l \text{ son de la misma paridad} \\ 0 & \text{si } h, k, l \text{ son de distinta paridad} \end{cases} \quad (7)$$

$$\text{bcc:} \quad Q_\beta = 2\pi / \alpha_\beta (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (8)$$

$$|F_\beta| = \begin{cases} 2 & \text{si } h + k + l \text{ es par} \\ 0 & \text{si } h + k + l \text{ es impar} \end{cases} \quad (9)$$

$$\text{hex:} \quad Q_\omega = 2\pi \left\{ \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3\alpha_\omega^2} + \frac{l^2}{c_\omega^2} \right\}^{1/2} \quad (10)$$

$$|F_\omega| = 1 + 2 \cos\{2\pi / 3 (h + 2k + l + 3ul)\} \quad (11)$$

Del ajuste de la forma de pico en cada una de las reflexiones del espectro de Cu se obtiene la ubicación temporal de cada una de ellas que, junto con la transferencia de impulso correspondiente, permite realizar la calibración de la escala de tiempo de vuelo, Q vs t . También de este ajuste se obtienen expresiones para la dependencia de la incerteza geométrica (σ) y el tiempo medio de emisión (α) con el tiempo.

Con esta calibración y las transferencias de impulso dadas por (8) y (10), es posible obtener un tiempo medio calculado para cada pico experimental del espectro de ZrNb, que será función de los parámetros de red de las fases β y ω , es decir $\bar{t}_i(\alpha_\beta, \alpha_\omega, c_\omega)$. Finalmente, los parámetros de red se obtienen minimizando la suma las desviaciones cuadráticas entre estos tiempos calculados y los obtenidos del ajuste del espectro experimental.

Como resultado de este procedimiento se obtuvieron los siguientes parámetros de red

$$\alpha_\beta = (3.556 \pm 0.003) \text{ \AA}$$

$$\alpha_\omega = (5.045 \pm 0.005) \text{ \AA}$$

$$c_\omega = (3.098 \pm 0.004) \text{ \AA}$$

Una vez conocidos los parámetros de red, es posible obtener un espectro calculado

$$\begin{aligned} \tilde{y}(t) = & A_0(1 - f_\omega) \exp\left(-\langle u_\beta^2 \rangle Q^2(t)\right) \\ & \cdot \sum_{i=1}^{N_\beta} I(t, h_i, k_i, l_i, \sigma_i, \alpha_i, t_{0i}) + \\ & + A_0 f_\omega \exp\left(-\langle u_\omega^2 \rangle Q^2(t)\right) \\ & \cdot \sum_{i=1}^{N_\omega} I(t, u, h_i, k_i, l_i, \sigma_i, \alpha_i, t_{0i}) \end{aligned} \quad (12)$$

donde A_0 es un factor de escala, f_ω es la fracción de fase ω presente en la muestra, $\langle u_\beta^2 \rangle$ y $\langle u_\omega^2 \rangle$ son los desplazamientos cuadráticos medios de los núcleos de cada fase alrededor de sus posiciones de equilibrio y u es el parámetro que caracteriza la ubicación de los núcleos en cada sitio de la celda hexagonal. Estos parámetros se obtienen minimizando la suma de las desviaciones cuadráticas entre este espectro calculado y el dado por (1), para cada punto del mismo; así se obtuvieron los siguientes resultados.

$$u = 0.153 \pm 0.036 \quad f_\omega = 0.758 \pm 0.042$$

$$\langle u_\beta^2 \rangle = (2.21 \pm 0.58) \times 10^{-2} \text{ \AA}^2$$

$$\langle u_\omega^2 \rangle = (5.9 \pm 1.7) \times 10^{-9} \text{ \AA}^2$$

En la Fig. 8 se muestra el espectro normalizado de ZrNb superpuesto con el espectro calculado utilizando los resultados de los ajustes realizados.

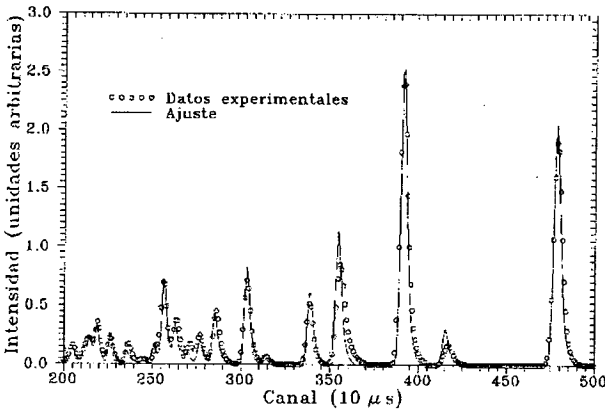


Fig. 8: Espectro de difracción de la muestra de ZrNb superpuesto con el ajuste realizado.

Para un cristal de Debye, el desplazamiento cuadrático medio de los átomos de la red alrededor de su posición de equilibrio se relaciona con la temperatura de Debye a través de la siguiente expresión

$$\langle u^2 \rangle = \frac{9 \hbar}{2 M \omega_m} \int_0^{\omega_m} \omega \coth \left(\frac{\hbar \omega}{2 k_B T} \right) d\omega \quad (13)$$

donde $\hbar \omega_m = k_B \Theta_D$. Desarrollando la \coth , esta expresión puede reducirse a

$$\langle u^2 \rangle = \frac{9 \hbar}{M k_B T} (T / \Theta_D)^2 \cdot \{1 + (\Theta_D / T)^2 / 36 - (\Theta_D / T)^4 / 3600\} \quad (14)$$

y donde T es la temperatura ambiente. Esta tempera-

tura no se controló, pero resulta razonable utilizar un valor de $(280 \pm 10)K$, con el cual se obtienen las siguientes temperaturas de Debye

$$\Theta_D^\beta = (140 \pm 20)K \quad \text{y} \quad \Theta_D^\omega = (280 \pm 40)K$$

IV. DISCUSION

El parámetro de red obtenido para la fase β está de acuerdo con los resultados previos de otros autores^{8,16}, tal como puede observarse en la Fig. 9, donde también puede apreciarse el comportamiento lineal de dicho parámetro con la composición de la aleación. Incluyendo nuestro punto, por cuadrados mínimos se obtuvo la siguiente expresión

$$\alpha_\beta(x)[\text{\AA}] = (3.59 \pm 0.03) + (-0.0028 \pm 0.000) \times [\% \text{ wtNb}] \quad (15)$$

que corresponde a la curva mostrada en la Fig. 9.

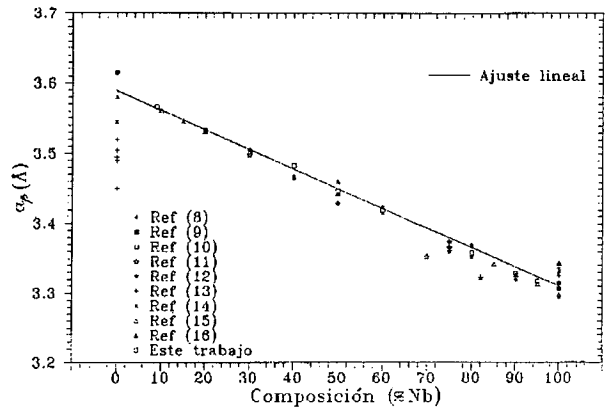


Fig. 9: Parámetro de red de la fase β como función de la composición de la aleación. El tamaño de nuestro punto incluye la banda de error.

En las Figs. 10 y 11 se presentan los parámetros de red de la fase ω medidos por otros autores^{17,23} y nuestros resultados. En el caso del parámetro c_ω se obtuvo un buen acuerdo con las mediciones realizadas por Cometto *et.al.*¹⁸ sobre muestras templadas; sin embargo, el valor obtenido para el parámetro α_ω es mayor que el sugerido por los datos de Cometto *et.al.*¹⁸, tanto para las muestras templadas como para las recocidas Fig. 11.

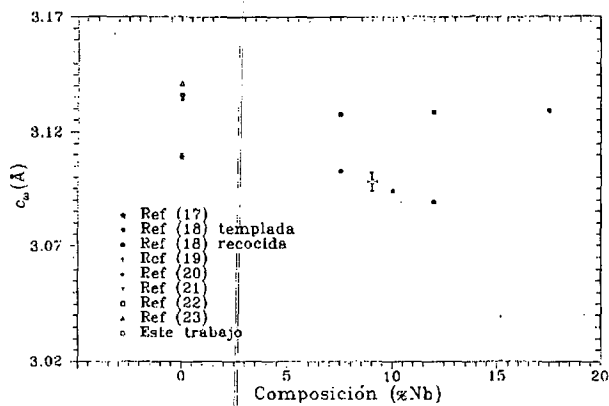


Fig. 10: Parámetro de red perpendicular al plano basal de la fase ω como función de la composición de la aleación.

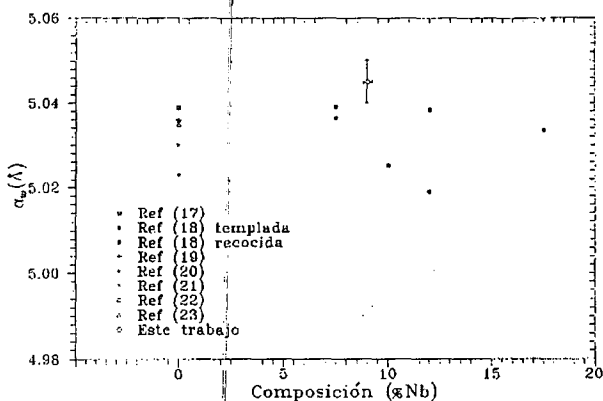


Figura 11: Parámetro de red del plano basal de la fase ω como función de la composición de la aleación.

En la Fig. 12 se compara el valor obtenido para el parámetro u con resultados reportados anteriormente^{24,27}. Aunque las barras de error asociadas a esta medición son grandes, nuestro dato sugiere un valor mayor que el esperado a partir de los datos de Lin *et.al.*²⁴. Se nota que los valores presentados por los otros autores también se desvían sistemáticamente de Lin. *et.al.*²⁴; incluso ellos mismos en su trabajo²⁴ descartaron valores de u obtenidos utilizando las reflexiones (10.3) y $\bar{1}0.3$ de la estructura ω . Sin embargo, la Fig. 12 muestra que esos datos desechados, representados por la línea de trazos, parecen estar en muy buen acuerdo con el nuestro.

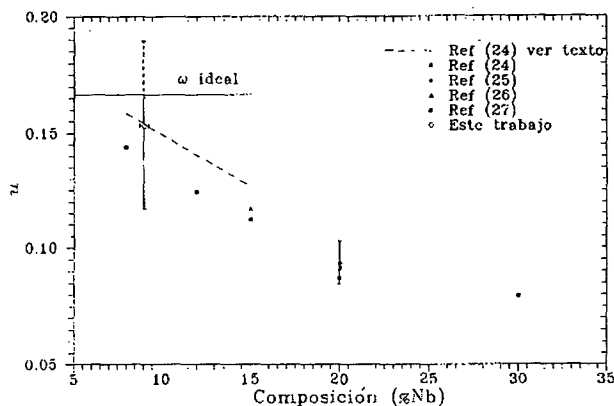


Fig. 12: Parámetro de ubicación de los átomos en cada sitio de la red ω como función de la composición de la aleación.

En cuanto a los valores obtenidos para las temperaturas de Debye y la fracción de fase ω presente en la muestra, cabe destacar que estos resultados deben considerarse como estimaciones de las magnitudes reales; esto ocurre porque se ha supuesto que los picos experimentales son debidos a scattering elástico únicamente, cuando en realidad hay contribuciones pequeñas de scattering inelástico (TDS=Thermal Diffuse Scattering) que no se han podido evaluar. En este sentido, las temperaturas de Debye obtenidas deberían subestimar a las reales, pero no está claro cómo se vería afectada la estimación de la fracción de fase ω .

No habiendo otros datos experimentales de las temperaturas de Debye, se utilizaron los resultados de un cálculo termodinámico²⁸ para comparar con nuestros resultados; dicho cálculo arroja los siguientes valores

$$\Theta_D^{\beta} = 175\text{K} \quad \text{y} \quad \Theta_D^{\omega} = 256\text{K}.$$

Con respecto a la fracción de fase ω en la muestra, no se han encontrado datos con los cuales contrastar nuestro resultado.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos el esfuerzo de H. Peretti y J.C. Bolcich en la preparación de la muestra, G. Román Ross, S. Leiva y S. Dutrus en la realización de los análisis con microsonda de electrones. Agradecemos especialmente a A. Fernández Guillermet por sus esclarecedoras discusiones y por la lectura crítica de este trabajo.

REFERENCIAS

1. Hatt B.A. and Roberts J. A., *Acta Met.* 8, 575 (1960).
2. Hickman B.S., *J. Mat. Sci.* 4, 554 (1969)
3. Dawson C.W. and Sass S. L., *Met. Trans.* 1, 2225 (1970)
4. Sikka S.K., Vohra Y.K. and Chidambaran R., *Prog. Mat. Sci.*, 27, 245 (1982)
5. de Fontaine D., *Met. Trans.* 19A, 169 (1988)
6. Kropff F., Granada J.R. and Mayer R.E., *Proc. Workshop on Condensed Matter, Bariloche*, 252 (1980)
7. Kropff F., Granada J.R. and Mayer R.E., *Nucl. Instr. and Meth.* 198, 515 (1982)
8. Rogers B.A. and Atkins D.F., *J. Metals* 7, 1034 (1955)
9. Howlett B.W., A.E.I. Research Laboratory (Aldermaston), datos no publicados (1959) citados por Ref. 10.
10. Knapton A.G., *J. Less-Common Metals* 2, 113 (1960)
11. Dwigth A.E., *Trans. Amer. Soc. Met.* 53, 479 (1961)
12. Berghout C.W., *Phys. Lett.* 1, 292 (1962)
13. Walker M.S., Stickler R. and Werner F.E., *Z. Metallkde.* 54, 331 (1963)
14. Russel citado por Guérillon J.P., *J. Metaux-Corrosion-Ind.* 47, 21 (1971)
15. Marcotte citado por Guérillon J.P., *J. Metaux-Corrosion-Ind.* 47, 21 (1971)
16. Abriata J.P. and Bolcich J.C., *Bull. Alloy Phase Diagr.* 3, 34 (1982)
17. Jamieson J. C., *Science* 140, 72 (1963)
18. Cometto D.J., Houze Jr. G.L. and Hehemann R.F., *Trans Met. Soc. AIME* 233, 30 (1965)
19. Olinger O. and Jamieson J.C., *High Temp-High Presures* 5, 123 (1973)
20. Zil 'berstein V.A., Nosova G.I. and Estrin E.I., *Phys. Met. Metallogr.* 35, 128 (1973)
21. Kutsar A.R., German V.N. and Nosova G.I., *Sov. Phys. Dokl.* 18, 733 (1974)
22. Rabinkin A., Talianker M. and Botstein O., *Acta Met.* 29, 691 (1981)
23. Ming L.C., Manghnani M.H. and Katara, *J. Appl. Phys.* 52, 1332 (1981).
24. Lin W, Spalt H. and Batterman B.W., *Phys. rev B* 13, 5158 (1976)
25. Yakel H.L., ORNL Report 2839, 51 (1969) citado por Ref. 2
26. Keating D.T. and LaPlaca S.J., *J. Phys. Chem. Solids* 35, 879 (1974)
27. Borie B. and Yakel H.L., *Acta Cryst, A* 39, 287 (1983)
28. Fernández Guillermet A., comunicación privada
29. Pynn R., *J. Phys. F: Metal Phys.* 8, 1 (1978)