

DEPENDENCIA CON LA COMPOSICIÓN Y LA TEMPERATURA DEL ORDEN EN β Cu-Zn-Al

COMPOSITION AND TEMPERATURE ORDER DEPENDENCE IN CuZnAl SM ALLOYS

F. Lanzini ^(a), M. L. Castro ^(b) and R. Romero ^(a)

Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT) – Universidad Nacional del Centro, Pinto 399, Tandil (7000), Argentina –^(a) CICPBA, ^(b) CONICET
email: flanzini@exa.unicen.edu.ar

En este trabajo se analiza la dependencia con la temperatura y la composición del grado de orden correspondiente al equilibrio termodinámico en la fase β del ternario Cu-Zn-Al. La evolución de los parámetros que describen el tipo y grado de orden presentes en la aleación fue calculada mediante minimización de la energía libre obtenida en el formalismo de Bragg-Williams-Gorski. Los resultados obtenidos se confrontan con mediciones experimentales obtenidas con la técnica de difracción de neutrones.

In this work, the order degree dependence on composition and temperature in CuZnAl SM alloys is analyzed. The order parameters are obtained using the modified Bragg-Williams-Gorski model with appropriated minimum conditions of the free energy. The results are compared with experimental ones obtained using neutron diffraction.

Palabras Clave: Aleaciones Cu-Zn-Al, orden, modelo de Bragg-Williams-Gorski, difracción de neutrones.

Keywords: Cu-Zn-Al alloys, order, Bragg-Williams-Gorski model, neutron diffraction.

I. INTRODUCCION

La fase intermetálica β del sistema Cu-Zn-Al, de estructura cristalina derivada de la cúbica centrada en el cuerpo, bcc, presenta un conjunto de interesantes propiedades termomecánicas (efecto memoria de forma, comportamiento pseudoelástico, etc.) asociadas con una transformación martensítica a bajas temperaturas. Dicho conjunto de propiedades ha sido la principal causa para que este sistema haya sido objeto de gran cantidad de trabajo de investigación tanto de índole experimental como teórica.

Si bien la fase β es estable solamente a temperaturas relativamente altas, puede retenerse en forma metaestable a bajas temperaturas mediante un adecuado tratamiento térmico. De este modo es posible operar a temperaturas por debajo del límite de estabilidad de dicha fase. En estas condiciones tiene lugar la transformación martensítica, que puede ocurrir tanto en forma espontánea comenzando a una temperatura M_S como en forma inducida mecánicamente mediante la aplicación de tensiones. Dependiendo de la composición, a temperaturas por encima de M_S la fase β experimenta una o dos transformaciones de orden. La primer transformación ocurre desde la estructura bcc desordenada (A2) a una estructura ordenada en primeros vecinos (B2). A una temperatura más baja la aleación puede experimentar una segunda transformación, desde el estado B2 a una estructura con orden en primeros y segundos vecinos, L2₁.

El grado de orden presente en la aleación afecta fuertemente muchas de las características asociadas con la transformación martensítica. Es por eso necesario conocer el tipo y grado de orden de equilibrio para una composición y temperatura determinadas.

Los tres tipos de estructura observadas en esta aleación se representan en la Figura 1. La descripción del estado de orden se hace a partir de una celda de superred construida a partir de ocho celdas bcc elementales. La superred así obtenida es subdividida en cuatro subredes de estructura fcc (I-IV en la figura 1-a). En el estado desordenado A2 las probabilidades de ocupación de las cuatro subredes son iguales para cualquiera de las especies atómicas:

$$p_A^I = p_A^{II} = p_A^{III} = p_A^{IV} = c_A \quad (A=\text{Cu, Zn, Al}),$$

siendo c_A la fracción atómica de cada especie.

Al descender la temperatura la aleación experimenta, a cierta temperatura T_{B2} , una transición de orden hacia el estado con orden B2 (Fig. 1b). La estructura resultante se caracteriza por el hecho que las probabilidades de ocupación en dos de las subredes, que están en relación de segundos vecinos, son diferentes a las probabilidades de ocupación de las otras dos subredes:

$$p_A^I = p_A^{II} \neq p_A^{III} = p_A^{IV}$$

Para cierto rango de composiciones, dentro del que se encuentran las estudiadas en este trabajo, a una temperatura inferior, T_{L2_1} , la aleación experimenta una transición hacia un estado $L2_1$ con orden en primeros y segundos vecinos (Fig. 1c). Esta estructura se caracteriza por:

$$p_A^I = p_A^{II} \neq p_A^{III} \neq p_A^{IV}.$$

De las doce probabilidades de ocupación p_A^L (A=Cu, Zn o Al, L=I,...,IV) solamente hay seis independientes, a causa de las condiciones $\sum_A p_A^L = 1$ y $\sum_L p_A^L = 4c_A$. Generalmente, la descripción del estado de la aleación se hace utilizando los seis parámetros de orden independientes⁽¹⁾

$$x_A = \frac{p_A^I + p_A^{II} - p_A^{III} - p_A^{IV}}{4},$$

$$y_A = \frac{p_A^I - p_A^{II}}{2}, \text{ y } z_A = \frac{p_A^{III} - p_A^{IV}}{2}$$

definidos para dos de las especies atómicas (digamos A = Cu o Zn). Teniendo en cuenta que para las tres estructuras descritas precedentemente, A2, B2 y $L2_1$, se cumple que $y_{Cu} = y_{Zn} = 0$, resulta que podemos realizar una

descripción completa de la configuración mediante las cuatro magnitudes x_{Cu} , x_{Zn} , z_{Cu} , y z_{Zn} . En el estado desordenado A2 es $x_A = z_A = 0$; para orden en primeros vecinos B2 es $x_A \neq 0$, $z_A = 0$, mientras que para la estructura $L2_1$ los cuatro parámetros son no nulos: $x_A \neq 0$, $z_A \neq 0$ (A = Cu, Zn).

La energía interna de la aleación puede obtenerse considerando los potenciales de interacción $V_{AB}^{(n)}$ entre un átomo del tipo A y otro del tipo B (A, B = Cu, Zn, Al) ubicados en relación de n-ésimos vecinos. En nuestra aproximación consideraremos nulas todas las interacciones que puedan tener lugar a distancias mayores que la correspondiente a segundos vecinos, con lo que la energía interna puede ser escrita como

$$U = \sum_{AB} \sum_{n=1}^2 N_{AB}^{(n)} V_{AB}^{(n)}$$

donde $N_{AB}^{(n)}$ es el número de pares A-B a la distancia correspondiente a primeros (n=1) o segundos vecinos (n=2). En el formalismo de Bragg-Williams-Gorski no intervienen consideraciones sobre el orden a corto alcance, sino, las cantidades $N_{AB}^{(n)}$ pueden calcularse utilizando los parámetros descriptivos del orden de largo

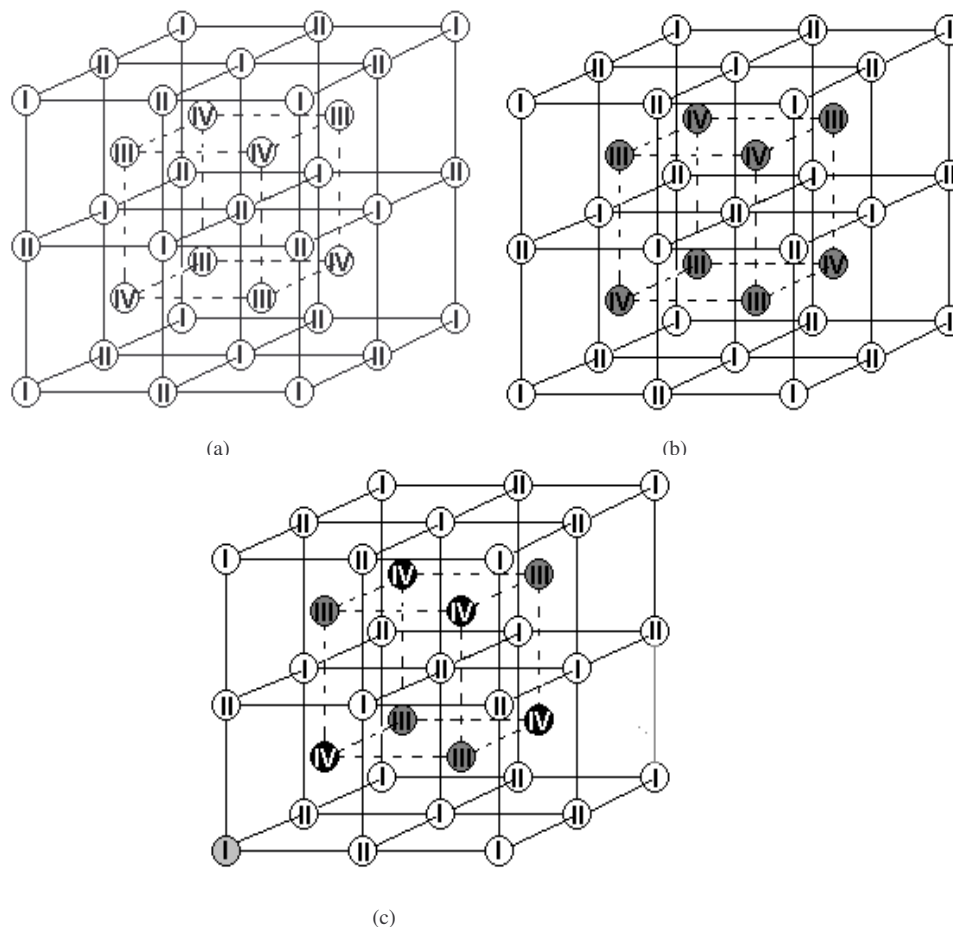


Figura 1: Subdivisión de la subred bcc en cuatro subredes fcc. (a) Estado desordenado o A2; (b) Estado ordenado en primeros vecinos B2; (c) Estado ordenado en primeros y segundos vecinos, $L2_1$.

alcance: x_{Cu} , x_{Zn} , z_{Cu} , y z_{Zn} ⁽¹⁾.

La entropía del sistema es aproximada en este modelo mediante la expresión

$$S = -\frac{k_B N}{4} \sum_A \sum_{L=1}^{IV} p_A^L \ln p_A^L,$$

siendo N el número total de sitios en la red. De esta manera, la energía libre del sistema, $F = U - TS$ toma la forma:

$$\begin{aligned} \frac{F}{N} = & x_{Cu}^2 (-4W_{CuAl}^{(1)} + 3W_{CuAl}^{(2)}) + x_{Zn}^2 (-4W_{ZnAl}^{(1)} + 3W_{ZnAl}^{(2)}) + \\ & + x_{Cu} x_{Zn} (-4\xi_1 + 3\xi_2) - \frac{3}{2} z_{Cu}^2 W_{CuAl}^{(2)} - \frac{3}{2} z_{Zn}^2 W_{ZnAl}^{(2)} - \\ & - \frac{3}{2} z_{Cu} z_{Zn} \xi_2 + \frac{1}{4} k_B T \sum_A \sum_{L=1}^{IV} p_A^L \ln p_A^L + K \end{aligned} \quad (1)$$

donde las cantidades $W_{AB}^{(n)} = V_{AA}^{(n)} + V_{BB}^{(n)} - 2V_{AB}^{(n)}$ son las denominadas energías de intercambio, $\xi_n = W_{CuAl}^{(n)} + W_{ZnAl}^{(n)} - W_{CuZn}^{(n)}$, y los términos que no dependen de los parámetros de orden se han agrupado bajo el nombre K.

II. RESULTADOS

Para determinar analíticamente el grado de orden en equilibrio termodinámico para una composición y temperatura dadas, la expresión anterior debe ser minimizada con respecto a los cuatro parámetros de orden. Las energías de intercambio han sido determinadas en un trabajo reciente, a partir de las temperaturas de transformación medidas, y sus valores son, en unidades de la constante de Boltzmann, k_B ⁽²⁾⁽³⁾:

$$\begin{aligned} (W_{CuAl}^{(1)})_{SRO} &= (1343 \pm 22)k_B, & (W_{CuAl}^{(2)})_{SRO} &= (869 \pm 12)k_B, \\ (W_{ZnAl}^{(1)})_{SRO} &= (-21 \pm 59)k_B, & (W_{ZnAl}^{(2)})_{SRO} &= (367 \pm 42)k_B \quad (2) \\ \text{y } (W_{CuZn}^{(1)})_{SRO} &= 955k_B, & (W_{CuZn}^{(2)})_{SRO} &= 535k_B \quad (3) \end{aligned} \quad (2)$$

El subíndice SRO indica que dichas energías han sido corregidas para tomar en cuenta los efectos debidos al orden de corto alcance, de acuerdo con el método indicado por Inden ⁽²⁾⁽³⁾. Al utilizar dichas energías en la expresión (1), han de multiplicarse por un factor $\chi=0.67$, de forma de reproducir las temperaturas de ordenamiento medidas.

La minimización de la expresión (1) se ha realizado numéricamente utilizando una variación del método de Newton. Este tipo de métodos realiza la búsqueda de los valores que minimizan la función tomando como punto de partida un conjunto de valores $(x_{Cu}^0, x_{Zn}^0, z_{Cu}^0, z_{Zn}^0)$ suministrados externamente. Debido a la existencia, en cierto rango de temperaturas, de varios mínimos relativos, la minimización se ha efectuado

cuidadosamente utilizando una grilla de 11^4 puntos iniciales para cada temperatura y composición.

En la Figura 2 se representan los valores de equilibrio de los parámetros de orden en función de la temperatura para dos composiciones diferentes.

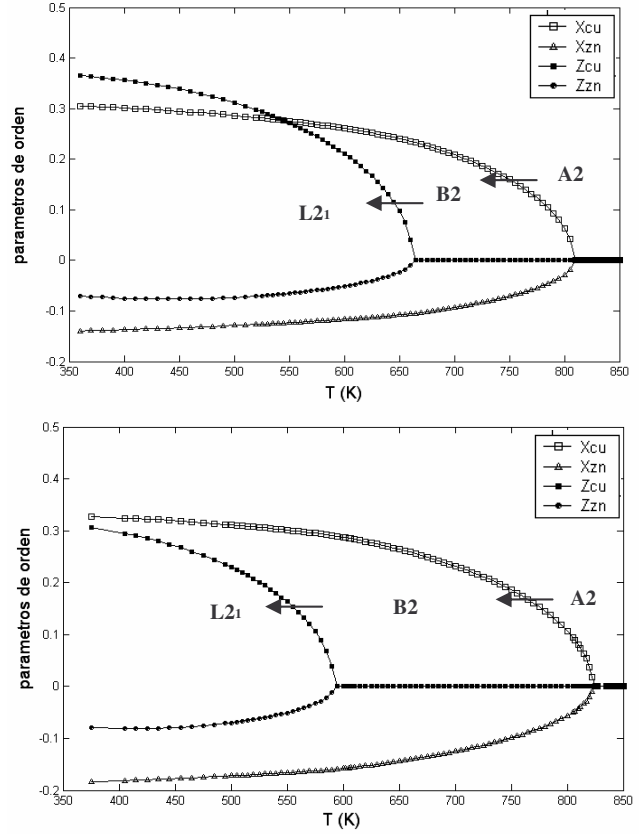


Figura 2. Variación de los parámetros de orden para Cu-14.5 Zn-16.8 Al (% at.) (superior) y Cu-18.9 Zn-14.4 Al (% at.)

En ambos casos observamos que existe una región de altas temperaturas en la cual los cuatro parámetros descriptivos del estado de orden son nulos: esta región corresponde al estado totalmente desordenado A2. Descendiendo la temperatura observamos en primer lugar la transición A2→B2, que comienza a la temperatura T_{B2} . A dicha temperatura los parámetros x_A se apartan del valor cero mientras que los z_A permanecen nulos. El ordenamiento ocurre en forma continua y gradual; este comportamiento es característico de una transición de segundo orden. Los cálculos indican que el ordenamiento hacia la estructura B2 ocurre a través de un amplio intervalo de temperaturas, con una lenta convergencia de los x_A hacia los valores correspondientes al máximo grado de orden compatible con la composición, caracterizado por los valores $x_{Cu}^{MAX} = 1 - c_{Cu}$ y $x_{Zn}^{MIN} = -c_{Zn}$. Antes de que se complete el ordenamiento B2 tiene comienzo una segunda transición de orden desde este estado con orden B2 parcial hacia la estructura ordenada en primeros y segundos vecinos, L2₁. A la temperatura de transición

T_{L2_1} , los parámetros z_A dejan de ser nulos. También esta segunda transición es de tipo continua.

La variación calculada de los parámetros de orden con la temperatura puede ser relacionada con la correspondiente variación de las intensidades de las reflexiones de superred, obtenidas mediante difracción de neutrones ⁽⁴⁾.

Las reflexiones características de la superred con orden $L2_1$ son aquellas que ocurren en la dirección (hkl) con h, k y l impares, y tienen un factor de estructura dado por:

$$F_{hkl} = 4[(f_I - f_{II}) \pm i(f_{III} - f_{IV})],$$

donde los f_i son los factores de forma atómica correspondientes a sitios en las subredes $i=I, \dots, IV$. Las reflexiones que caracterizan el orden B2 son aquellas con h, k y l pares y tales que $(h+k+l)/2=4n+2$ (con n entero). El correspondiente factor de estructura está dado por:

$$F_{hkl} = 4[(f_I + f_{II}) - (f_{III} + f_{IV})]$$

Los factores de forma para cada subred pueden calcularse como

$$f_i = \sum_A p_A^i b_A \quad (A = \text{Cu, Zn, Al})$$

donde p_A^i es, como antes, la probabilidad de ocupación de la subred i por un átomo del tipo A, y b_A es el factor de forma atómica para dispersión de neutrones de un átomo del tipo A.

De esta forma, es posible vincular la intensidad de las reflexiones características con los parámetros de orden calculados. Se obtiene que las intensidades de las reflexiones características de las estructuras B2 y $L2_1$ dependen de los parámetros de orden en la forma:

$$I_{B2} \propto [(b_{Cu} - b_{Al})x_{Cu} + (b_{Zn} - b_{Al})x_{Zn}]^2 \quad (3-a)$$

y

$$I_{L2_1} \propto [(b_{Cu} - b_{Al})z_{Cu} + (b_{Zn} - b_{Al})z_{Zn}]^2 \quad (3-b)$$

Utilizando⁽⁴⁾

$$b_{Cu} = 0.769 \times 10^{-12} \text{ cm}, \quad b_{Zn} = 0.570 \times 10^{-12} \text{ cm} \text{ y} \\ b_{Al} = 0.345 \times 10^{-12} \text{ cm} \quad (4)$$

se obtienen las curvas mostradas en la Figura 3, donde se confrontan con las medidas experimentales, correspondientes a las direcciones (200) y (111), que son características de las estructuras de orden B2 y $L2_1$, respectivamente. Debemos notar que las curvas calculadas han sido desplazadas en el eje de las temperaturas debido a las discrepancias entre las temperaturas de transición calculadas y las medidas.

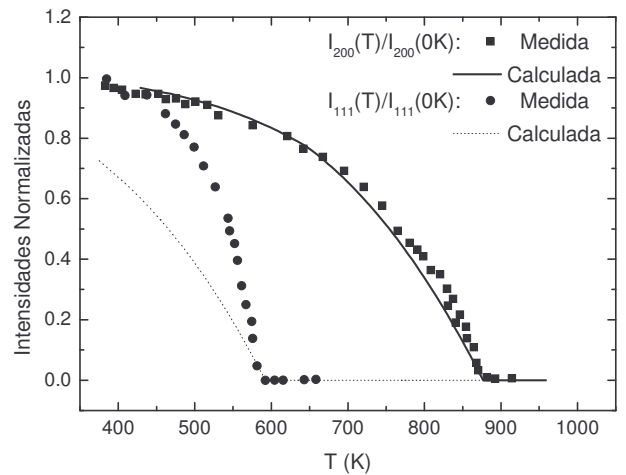
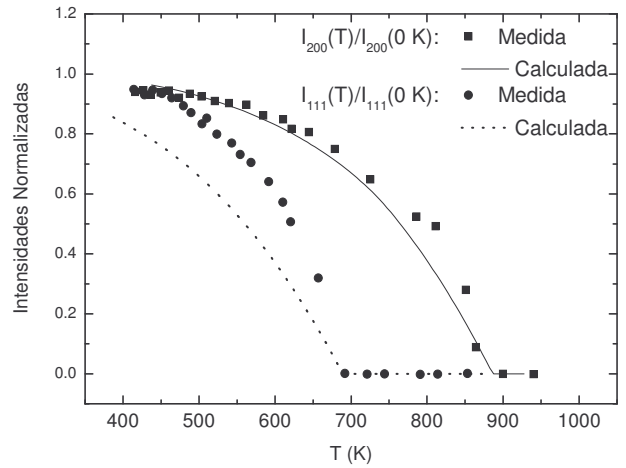


Figura 3. Intensidad de las reflexiones en las direcciones (200) y (111) para Cu-14.5 Zn-16.8 Al (% at.) (superior) y Cu-18.9 Zn-14.4. Al (% at)

III. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Se ha estudiado la variación de los parámetros descriptivos del orden para dos composiciones del ternario Cu-Zn-Al. Dicha variación puede calcularse por minimización de la expresión obtenida para la energía libre configuracional de la aleación, dentro del formalismo de Bragg-Williams-Gorski extendido a segundos vecinos. Ambas composiciones muestran dos transformaciones de orden, $A2 \rightarrow B2$ y $B2 \rightarrow L2_1$, que son transformaciones continuas (segundo orden). De la Figura 2 pueden deducirse las siguientes temperaturas de transformación:

Composición (% at)	T_{B2}	T_{L2_1}
Cu-14.5Zn-16.8Al	810 ± 1 K	663 ± 1 K
Cu-18.9Zn-14.4Al	823 ± 1 K	594 ± 1 K

La variación de los parámetros de orden calculada ha sido comparada con medidas experimentales de las reflexiones de superred obtenidas mediante difracción de neutrones por Planes et al. ⁽⁴⁾. Es importante señalar que tal como indican sus autores, las temperaturas de transición obtenidas mediante esta técnica (para Cu-

14.5 % at Zn-16.8 % at Al $T_{B2}=860\pm 10$ K, $T_{L21}=660\pm 10$ K, y para Cu-18.9 % at Zn-14.4 % at Al, $T_{B2}=880\pm 5$ K y $T_{L21}=585\pm 5$ K) muestran para T_{L21} un buen acuerdo con las obtenidas en otros estudios ^(2,5). Sin embargo en lo que respecta a los valores de T_{B2} obtenidos con difracción de neutrones los mismos están 50-60 K por encima de los valores determinados en dichos trabajos ^(2,5).

Las intensidades de las reflexiones en las direcciones características de las superredes B2 y L2₁ pueden ser relacionadas con los parámetros de orden por medio de las ecuaciones (3). Dado que en el presente trabajo se está interesado principalmente en la descripción de la evolución del orden con la temperatura, se ha efectuado, para el orden B2, un corrimiento en la curva calculada de forma tal que las temperaturas de transición coincidan. Más allá de dichas discrepancias en las temperaturas de transformación, la Figura 3 muestra que la evolución del orden predicha por el modelo de Bragg-Williams-Gorski para el orden en primeros vecinos B2 coincide razonablemente con el determinado experimentalmente. Por lo que el ajuste obtenido con la expresión (3-a) a las medidas experimentales puede considerarse satisfactorio. En cambio, para el ordenamiento en segundos vecinos, el modelo predice una dependencia con la temperatura mucho menor que la observada experimentalmente.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, CICPBA y Secretaría de Ciencia, Arte y Tecnología, UNCentro.

REFERENCIAS

- 1 - Inden G., *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* V2, No. 4 p.412 (1982).
- 2 - Lanzini F., Stipcich M., Romero R. y Castro M. L., *Actas SAM/CONAMET2004*, p.471(2004).
- 3 - Inden G. Z. *Metallkde.*, Bd. 66, H. 11, p. 648 (1975).
- 4 - Planes A., Mañosa Ll., Vives E, Rodríguez-Carvajal J., Morin M, Guénin G. y Macqueron J. L., *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, p.553 (1992).
- 5 - Rapacioli R. y Ahlers M., *Scr. Metall.* **11** p.1147, (1978).