

ESTUDIO TDPAC DE COMPUESTOS INTERMETÁLICOS BASADOS EN Zr

L. Rebón, D.A. Tielas y L.C. Damonte*

*Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, C.C. 67-(1900) La Plata, Argentina.
Investigador Adjunto IFLP, CONICET.

damonte@fisica.unlp.edu.ar
diegotielas@hotmail.com

Se caracterizaron mediante las técnicas de difracción de rayos-X y correlaciones angulares perturbadas diferenciales en tiempo (TDPAC), los siguientes compuestos intermetálicos con base circonio: Zr_2Al , Zr_3Al_2 y Zr_6NiAl_2 . Las medidas TDPAC fueron realizadas sobre las muestras irradiadas y luego de tratamientos térmicos prolongados a 900°C en vacío dinámico. En todos los sistemas pudo observarse daño por radiación el cual es removido luego de dichos tratamientos. Los sistemas analizados presentan más de una interacción cuadrupolar, las que se corresponden con los distintos sitios estructurales existentes en la red. Estos resultados son de especial interés para el análisis del orden local durante la cristalización en amorfos metálicos de Zr-Cu-Al-Ni con una amplia zona de líquido sobre enfriado.

The Zr_2Al , Zr_3Al_2 y Zr_6NiAl_2 intermetallic compounds were characterised by means of time differential perturbed angular correlation (TDPAC) and X-ray diffraction. TDPAC measurements were done on as-irradiated and heat treated samples. Radiation damaged was confirmed on all the irradiated materials being removed after the mentioned annealings. The analysed systems display more than one quadrupolar interaction, in agreement with the known different structural sites. These results are of special interests for the evolution of local order during the crystallisation process in Zr-Cu-Al-Ni bulk metallic glasses.

I. INTRODUCCION

Las aleaciones amorfas metálicas con una amplia región de líquido sobreenfriado están recibiendo una atención creciente por sus propiedades únicas⁽¹⁻³⁾. La presencia de una amplia región de líquido sobreenfriado ($\Delta T_s = T_s - T_g = 50^\circ C$) permite analizar diferentes propiedades del estado amorfo en una zona más extensa en temperatura.

Se sabe que la cristalización de estos sistemas amorfos metálicos muestra una variedad de procesos, a saber, separación de fases, nucleación incipiente, formación de fases metaestables, etc. La ocurrencia de una dada evolución depende de la composición, tratamientos térmicos, contenido de oxígeno o la adición de algún otro componente. Esto último puede favorecer la precipitación de fases quasicristalinas y fases metaestables del tipo Ti_2Ni ⁽⁴⁻⁵⁾.

Las técnicas sensibles al gradiente de campo eléctrico (GCE), tal como las correlaciones angulares perturbadas (TDPAC), dan información no sólo de la distribución radial, sino también angular de los átomos en torno a un átomo sonda. Por lo tanto, la TDPAC resulta ser una técnica adecuada para el estudio del orden de corto alcance tanto en las aleaciones amorfas como en los compuestos cristalinos⁽⁶⁻⁸⁾.

En trabajos previos hemos analizado la cristalización de aleaciones amorfas de los sistemas Zr-Cu-Al-Ni y Hf-Cu-Al-Ni⁽⁹⁻¹⁰⁾. En las etapas intermedias de cristalización se observan distintas interacciones cuadrupolares. Algunas de éstas evolucionan con tratamientos térmicos prolongados a las frecuencias cuadrupolares características de los compuestos intermetálicos Zr_2Ni (Hf_2Ni) y Zr_2Cu (Hf_2Cu), caracterizados previamente⁽⁷⁻⁸⁾. Sin embargo, no se dispone en la literatura información sobre las características hiperfinas de compuestos intermetálicos binarios Zr-Al, Hf-Al y ternarios Zr-Al-Ni, Hf-Al-Ni. Estos resultados serían de especial interés para un estudio detallado del orden local durante la cristalización en amorfos metálicos de Zr-Cu-Al-Ni y Hf-Cu-Al-Ni.

En consecuencia, en este trabajo presentamos un estudio TDPAC de los compuestos intermetálicos Zr_2Al , Zr_3Al_2 y Zr_6NiAl_2 , posibles productos finales en la cristalización de estos amorfos metálicos.

II. EXPERIMENTAL

Para la preparación de las muestras se fundieron en cantidades estequiométricas adecuadas polvos de alta pureza en horno de arco, adicionando, a manera de

impureza, un 2 at. % Hf para los experimentos TDPAC.

Las muestras obtenidas fueron sometidas a tratamientos de homogeneización a altas temperaturas los cuales se detallan en la tabla 1.

Tabla 1 - Tratamientos de homogeneización de las muestras

| Muestra | Tratamiento |
|-----------------------------------|-----------------|
| Zr ₆ NiAl ₂ | 24 Hs. X 1100°C |
| Zr ₂ Al | 24 Hs. X 1100°C |
| Zr ₃ Al ₂ | 24 Hs. X 800°C |

De las fundiciones obtenidas se cortaron bastones que fueron analizados por difracción de rayos X (DRX, difractorémetro Phillips PW 1710) utilizando radiación Cu K_α (λ = 0.154184 nm).

Posteriormente, los bastones fueron irradiados con neutrones térmicos para obtener la actividad de ¹⁸¹Hf necesaria para las medidas TDPAC. El decaimiento β del ¹⁸¹Hf da lugar a la cascada γ-γ del ¹⁸¹Ta, una sonda adecuada para esta técnica experimental. Las medidas fueron realizadas en un dispositivo experimental convencional⁽¹⁾, con dos centelladores de CsF y una resolución temporal (FWHM) de 0.8ns. Los experimentos TDPAC fueron realizados a temperatura ambiente, sobre las muestras irradiadas y luego de sucesivos tratamientos térmicos prolongados a 900°C en vacío.

Luego de descontar las coincidencias casuales, los espectros temporales C(0,t) para los ángulos de 90° y 180° fueron combinados para lograr la relación (1).

$$R(t) = 2 \frac{C(180^\circ, t) - C(90^\circ, t)}{C(180^\circ, t) + 2C(90^\circ, t)} \equiv A_{22}^{exp} G_2(t) \quad (1)$$

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se muestran las características estructurales de cada uno de los compuestos estudiados obtenidos de la literatura^(1,2).

Tabla 2 - Datos cristalográficos del Zr₂Al

| Zr ₂ Al | | | | |
|--------------------|-----------------|----------------------|-----------|-------------------------------------|
| Símbolo Pearson | Estructura Tipo | Grupo Espacial | Sistema | Nº de sitios para Zr |
| hP6 | InNi2 | P6 ₃ /mmc | hexagonal | 2 |
| a=0.4171(nm) | | c=0.5121(nm) | | Zr ₁ /Zr ₂ =1 |

Tabla 3 - Datos cristalográficos del Zr₃Al₂

| Zr ₃ Al ₂ | | | | |
|---------------------------------|-----------------|---------------------|------------|-------------------------------------|
| Símbolo Pearson | Estructura Tipo | Grupo Espacial | Sistema | Nº de sitios para Zr |
| (P23) | Zr3Al | P4 ₃ /mm | tetragonal | 3 |
| a=0.7330(nm) | | c=0.6998(nm) | | Zr ₁ /Zr ₂ =1 |

Tabla 4 - Datos cristalográficos del Zr₆NiAl₂

| Zr ₆ NiAl ₂ | | | | |
|-----------------------------------|-------------------|--------------------|-----------|-------------------------------------|
| Símbolo Pearson | Estructura Tipo | Grupo Espacial | Sistema | Nº de sitios para Zr |
| hP9 | InMg ₂ | P6 ₃ 2m | hexagonal | 2 |
| a=0.4171(nm) | | c=0.5121(nm) | | Zr ₁ /Zr ₂ =1 |

III.A - RAYOS-X

La figura 1 muestra los difractogramas obtenidos para cada aleación, junto con las líneas de los compuestos más probables consultados en la bibliografía^(1,3). Para la muestra preparada con la estequiometría del Zr₂Al, se observa que se encuentran presentes las líneas características del Zr₂Al (hexagonal) junto con las más intensas del Zr₃Al.

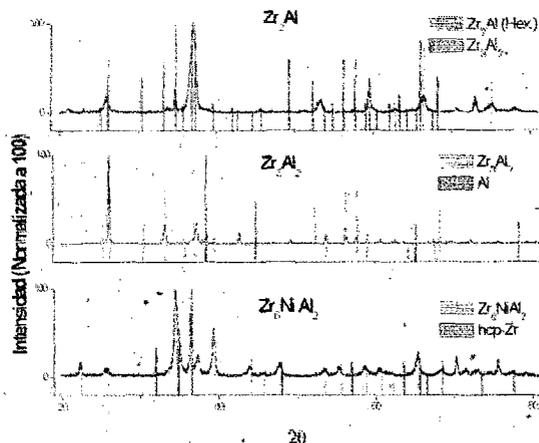


Figura 1 - Difractogramas de los distintos compuestos.

En el caso de la muestra preparada con la estequiometría del Zr₃Al₂, se observan las líneas características de dicho compuesto y se pudo determinar que hay segregación de Al, dada la presencia de sus picos principales.

Para el Zr₆NiAl₂ se encuentran presentes las líneas pertenecientes a dicho compuesto y la línea principal correspondiente al hcp-Zr.

III.B - TDPAC

La figura 2 muestra los espectros TDPAC obtenidos para cada compuesto sin tratamiento térmico y luego de sometidos a tratamientos de 2 y 15 horas a 900°C. También se muestran los resultados de ajustes por cuadrados mínimos a funciones de la forma:

$$G_1(t) = \sum_i f_i G_i^2(t, V_{zz}, \eta, \delta) \quad (2)$$

donde $G_i^2(t, V_{zz}, \eta, \delta)$ es el factor de perturbación para una muestra policristalina que describe una distribución lorentziana de interacciones cuadrupolares con poblaciones relativas f_i :

$$G_i^2(t, V_{zz}, \eta, \delta) = \sum_{i=1}^3 s_i(\eta) \cos[\omega_i(V_{zz}, \eta)t] \times \exp(-\omega_i^2 \delta^2 t^2 / 2) \quad (3)$$

donde las s_i y ω_i son funciones conocidas de la frecuencia cuadrupolar, $\omega_Q = eQV_{zz}/40\hbar$ y el parámetro de asimetría, $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$; siendo V_{zz} la componente principal del tensor GCE y $Q = 2.51_3 \text{ barn}^{(14)}$, el momento cuadrupolar nuclear.

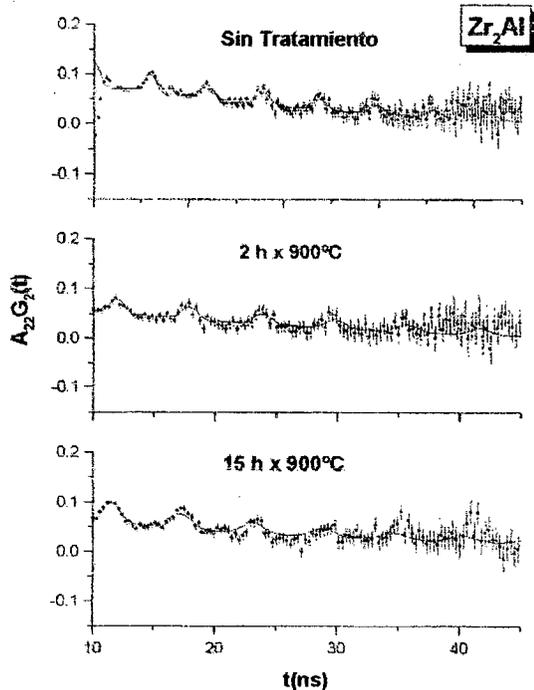


Figura 2- Espectros TDPAC del Zr_2Al , sin tratamiento térmico y luego de 2 y 15 horas a 900°C. La línea continua es el resultado del mejor ajuste de acuerdo a la expresión (2).

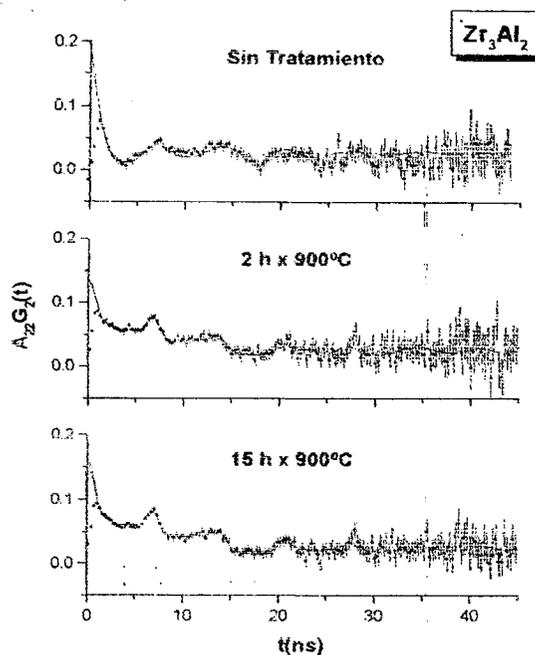


Figura 3- Espectros TDPAC del Zr_3Al_2 , sin tratamiento térmico y luego de 2 y 15 horas a 900°C. La línea continua es el resultado del mejor ajuste de acuerdo a la expresión (2).

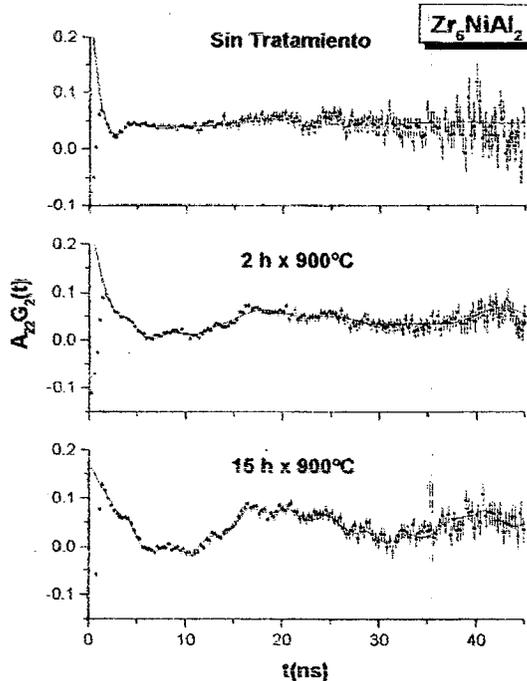


Figura 4- Espectros TDPAC del Zr_6NiAl_2 , sin tratamiento térmico y luego de 2 y 15 horas a 900°C. La línea continua es el resultado del mejor ajuste de acuerdo a la expresión (2).

Los espectros correspondientes a los tres compuestos sin tratamientos térmicos están caracterizados por una alta distribución de frecuencias. El mejor ajuste se logra con dos interacciones altamente distribuidas, cuyos centroides varían de una composición a otra como así también sus fracciones relativas. En la Tabla 5 se muestran los parámetros hiperfinos resultantes de los ajustes.

Luego de 2 horas de tratamiento térmico a 900°C, se observan diferencias para cada uno de los compuestos. Mientras que para el Zr₂Al se mantienen el número de interacciones cuadrupolares, para Zr₃Al₂ y Zr₆NiAl₂ es necesario un tercer componente para una mejor descripción de los resultados. Sin embargo, se mantienen altas las distribuciones.

Un tratamiento adicional de 15 horas a 900°C contribuye a una mejor caracterización de las frecuencias cuadrupolares.

Para Zr₂Al (figura 3) las dos interacciones cuadrupolares (ver tabla 5) presentes anteriormente resultan menos distribuidas. Un sitio altamente simétrico ($\omega_q \approx 0$ Mrad/s) que se lo puede asociar con el sitio correspondiente al Zr1, según la nomenclatura utilizada en la Ref.[12]. Una segunda interacción, caracterizada por una alta frecuencia ($\omega_q = 180_1$ Mrad/s) y un parámetro de asimetría próximo a 0, fue asignada al entorno del Zr2. Del resultado de los ajustes, la fracción relativa entre estos sitios es igual a 3/2, lo cual no concuerda con los datos cristalográficos. Para esta aleación, se ha observado por rayos X la presencia de Zr₃Al₂, cuya estructura da cuenta de átomos de Zr ubicados en un entorno simétrico. En consecuencia, la mayor fracción observada de átomos de Zr que experimentan una frecuencia nula con una alta distribución incluye entornos de ambas fases, Zr₂Al y Zr₃Al₂.

En el caso del Zr₃Al₂ se observan tres interacciones cuadrupolares coincidentes con los tres sitios cristalográficos. Uno de ellos, bastante simétrico, caracterizado por una baja frecuencia ($\omega_q = 12.6_1$ Mrad/s) y un parámetro de asimetría próximo a 0. Las otras dos interacciones están caracterizadas por frecuencias cuadrupolares más altas y parámetros de asimetría diferentes de cero. Las fracciones relativas no concuerdan con la ocupación de sitios, pero dado las altas distribuciones que aún persisten, los entornos no parecen estar bien definidos. Para el Zr₆NiAl₂ se determinaron 3 interacciones cuadrupolares. Una interacción corresponde al α -Zr⁽¹⁴⁾ (f=24%), cuya presencia fue también observada por difracción de rayos X. Las dos interacciones restantes corresponden a sitios cristalográficos del Zr₆NiAl₂, ambos con parámetros de asimetría altos.

Tabla 5- Parámetros hiperfinos obtenidos en los ajustes.

| Sistema | T _{trat} | f _i | ω_i | η | δ_i |
|-----------------------------------|-------------------|-------------------|--------------------|-------------------|------------------|
| Zr ₂ Al | Temp. Amb. | 94 ₁ | 85 ₂ | 0.0 | 103 ₂ |
| | | 6 ₁ | 102 ₁ | 0.0 | 0.1 ₁ |
| | 2 h x 900° | 22 ₁ | 176 _{3,1} | 0.0 | 2 ₁ |
| | | 78 ₃ | 0.0 | 0.0 | 15 ₁ |
| | 15 h x 900° | 38 ₁ | 180 ₁ | 0.03 ₁ | 2.3 ₄ |
| | | 62 ₂ | 0.0 | 0.0 | 26 ₃ |
| Zr ₃ Al ₂ | Temp. Amb. | 18 ₁ | 85 ₁ | 0.0 | 8 ₂ |
| | | 83 ₃ | 79 ₅ | 0.0 | 87 ₁ |
| | 2 h x 900°C | 22 ₂ | 90 ₂ | 0.0 | 8 ₃ |
| | | 46 ₃ | 13 ₁ | 0.0 | 19 ₃ |
| | | 32 ₂ | 154 ₂ | 0.0 | 4 ₁ |
| | 15 h x 900°C | 27 ₂ | 88 ₂ | 0.25 ₇ | 14 ₃ |
| 41 ₃ | | 12.6 ₄ | 0.0 | 16 ₃ | |
| 31 ₂ | | 152 ₁ | 0.12 ₃ | 4 ₁ | |
| Zr ₆ NiAl ₂ | Temp. Amb. | 57 ₆ | 92 ₂ | 0.0 | 39 ₄ |
| | | 43 ₅ | 52 ₂ | 0.0 | 38 ₅ |
| | 2h x 900° | 29 ₆ | 136 ₃ | 0.0 | 18 ₂ |
| | | 13 ₇ | 38.2 ₆ | 0.0 | 2 ₁ |
| | | 58 ₅ | 49 ₁ | 0.0 | 25 ₂ |
| | 15 h x 900°C | 13 ₄ | 144 ₁ | 1.0 | 1.1 ₆ |
| 63 ₅ | | 33 ₁ | 0.73 ₂ | 7 ₂ | |
| 24 ₇ | | 41.5 ₅ | 0.43 ₇ | 2 ₁ | |

^af_i (%), Población; ω_{q_i} (Mrad/s), frecuencia cuadrupolar; η_i , parámetro de asimetría; δ_i , distribución.

En síntesis, el tratamiento de 2 horas a 900°C no es suficiente para definir los entornos cristalinos, ya que siguen siendo altas las distribuciones y grandes los errores correspondientes a los valores de las frecuencias cuadrupolares. Con un tratamiento más prolongado (15hs. x 900°C) se definen mejor cada uno de los sitios característicos. Esto corrobora que la irradiación con neutrones térmicos modifica la estructura cristalina de los compuestos intermetálicos. El daño es mayormente producido por el retroceso del núcleo de ¹⁸¹Hf en el proceso de absorción de neutrones y posterior emisión de fotones gamma.

La relocalización de los átomos en sus sitios estructurales puede ser observada a través de la definición de las frecuencias características en función de la duración del tratamiento térmico.

Cada uno de los sistemas analizados presenta más de una interacción cuadrupolar correspondiente a los distintos sitios estructurales existentes en la red.

V. CONCLUSIONES

Se caracterizaron por TDPAC los compuestos intermetálicos Zr₂Al, Zr₃Al₂ y Zr₆NiAl₂, sobre los que no había antecedentes previos. En todos ellos se observa daño por radiación, recuperándose la estructura luego de tratamientos térmicos prolongados a altas temperaturas.

Análisis detallados de Rayos X serían necesarios para determinar cuantitativamente, en los casos que correspondan, las fases espurias.

Cálculos de gradiente de campo eléctrico (GCE) están previstos para realizar una asignación unívoca de las interacciones cuadrupolares observadas con los sitios estructurales.

Agradecimientos

Los autores quieren agradecer a Stefano Deledda y Jürgen Eckert del IFW Dresden, Institute für Metallische Werkstoffe, Dresden, Alemania, por la preparación de las muestras.

REFERENCIAS

- 1- A. Peker and W.L. Johnson; *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2342 (1993).
- 2- Proceedings of The 95th International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials (ISMANAM-95), World Scientific, 1995.
- 3- M. Seidel, J. Eckert, L. Schultz; *Materials Letters* **23**, 299 (1995).
- 4- A. Gebert, J. Eckert, H.-D. Bauer and L. Schultz; *Mat. Sci. Forum* **269-272** (1998) 797.

- 5- N. Mattern, J. Eckert, M. Seidel, U. Kühn, S. Doyle and I. Bäcker; *Mat. Sci. Eng. A* **226-228** (1997) 468.
- 6- L. Mendoza-Zélis, L. C. Damonte, A. Bibiloni, J. Desimoni and A.R. López García; *Phys. Rev. B* **34** (1986) 2982.
- 7- L. C. Damonte, L. Mendoza-Zélis and A.R. López García; *Phys. Rev. B* **39**, 12492 (1989).
- 8- L. C. Damonte, L. A. Mendoza-Zélis, A.R. López García and E. D. Cabanillas; *Phys. Rev. B* **46**, 13767 (1992).
- 9- L. C. Damonte, L. Mendoza-Zélis, F. H. Sánchez y J. Eckert; *Anales AFA Vol. 8* (1996) 189.
- 10- L. C. Damonte, L. A. Mendoza-Zélis, J. Eckert; *Mat. Sci. Eng. A* **278** (2000) 16.
- 11- A. Pasquevich, F. Sánchez, A. Bibiloni, J. Desimoni and A.R. López García; *Phys. Rev. B* **27**, 963 (1983).
- 12- P. Villars and L. D. Calvert. "Pearson's Handbook of Crystallographic Data". Vol. 4.
- 13- J. Eckert, N. Mattern, M. Zinkevitch and M. Seidel; *Mater. Trans., JIM* **39**, (1998) 623.
- 14- N. Kaufmann and R. J. Vianden, *Rev. Mod. Phys.* **51** (1979) 161.