

Aleaciones amorfas metálicas con una amplia región de líquido sobreenfriado preparadas por aleado mecánico

L.C.Damonte*, **L.Mendoza-Zéllis***, **F.H.Sánchez*** y **J.Eckert[†]**

* Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, C.C.67, 1900, La Plata, Argentina.

[†] IFW Dresden, Institut für Metallische Werkstoffe, Postfach, 01171 Dresden, Germany

e-mail: damonte@venus.fisica.unlp.edu.ar

La aleación amorfa $Hf_{65}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}$, preparada por aleado mecánico de los polvos elementales, fue estudiada por difracción de rayos X, calorimetría diferencial de barrido y correlaciones angulares perturbadas. Los rayos X han confirmado el estado amorfo de las aleaciones de partida. Mediante calorimetría se ha observado una amplia zona de líquido sobreenfriado determinándose la temperatura de transición vítrea, $T_g=500^\circ C$. También se ha observado la presencia de dos efectos exotérmicos indicando un proceso de cristalización en dos etapas. Las correlaciones angulares han confirmado una estructura al azar de iones en todas las muestras hasta los $520^\circ C$. Se intentará identificar los productos finales de la cristalización tanto por rayos X como por correlaciones angulares teniendo en cuenta los compuestos intermetálicos esperables de acuerdo a la estequiometría de la aleación.

The mechanically alloyed $Hf_{65}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}$ amorphous alloy was studied by x ray diffraction, scanning differential calorimetry and perturbed angular correlation measurements. By X ray diffraction the amorphous state of the starting alloys was confirmed. An extended supercooled liquid zone was observed by calorimetry and the glass transition temperature was determined to be $T_g=500^\circ C$. Two exothermic effects, indicating a two step crystallization process, were also observed. Perturbed angular correlation measurements confirms a dense random packing of ions in all those samples thermal treated up to $520^\circ C$. The final crystallization products will be identified by x ray and perturbed angular correlation measurements.

I. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones amorfas metálicas con una amplia región de líquido sobreenfriado están recibiendo una atención creciente por sus propiedades únicas^{1,2}. La presencia de una amplia región de líquido sobreenfriado ($\Delta T_x = T_x - T_g = 50^\circ C$) permite analizar diferentes propiedades del estado amorfo en una zona más extensa en temperatura. La utilización de velocidades de enfriado lentas (< 10 K/s) para su amorfización hace más sencilla su preparación, incluso por los métodos convencionales, tales como melt-spinning, etc.

Esto posibilita la fabricación de piezas masivas de material amorfo por cualquier método y, en particular, por aleado mecánico, permitiendo hacerlo a temperatura ambiente y en cantidad para su posterior consolidación en la región de líquido sobreenfriado.

Seidel y colaboradores³ han investigado por difracción de rayos X y calorimetría diferencial de barrido aleaciones amorfas de las familias Zr-Ti-Cu-Ni y Zr-Al-Cu-Ni preparadas por aleado mecánico. Estos autores confirman la existencia de una extensa zona de líquido sobreenfriado en estas aleaciones basadas en Zr. Presentamos aquí resultados preliminares sobre la aleación $Hf_{65}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}$ preparada por aleado mecánico de los polvos elementales. La evolución térmica del sistema fue seguida por calorimetría diferencial (DSC) y sus cambios estructurales por difracción de rayos X (XRD) y correlaciones angulares perturbadas (PAC).

II. EXPERIMENTAL

La aleación $Hf_{65}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}$ fue preparada

por aleado mecánico a partir de cantidades estequiométricas de los polvos elementales. Se utilizaron cilindros de acero sellados bajo atmósfera de argón y un molino planetario (Retsch PM 4000). Se realizaron moliendas de 60 (serie A) y 150 (serie B) hs. Los polvos mezclados fueron analizados por difracción de rayos X (XRD, difractómetro Philips PW 1050) utilizando radiación CoK_α ($\lambda = 1.7902 \text{ \AA}$).

La evolución térmica del sistema fue seguida por calorimetría diferencial de barrido (Perkin-Elmer DSC 7) con una velocidad de barrido de $40^\circ C/min$, hasta una temperatura de $600^\circ C$. Para las medidas de correlaciones angulares perturbadas (PAC) se utilizaron muestras de material tratado térmicamente de esta forma a diferentes temperaturas:

- Serie A: $405^\circ C$ (amorfo relajado), $550^\circ C$ (luego del primer pico de cristalización), $615^\circ C$ (antes del segundo pico de cristalización) y $620^\circ C$ (luego del segundo pico de cristalización)
- Serie B: $365^\circ C$ (amorfo relajado), $520^\circ C$ (líquido sobreenfriado) y $575^\circ C$ (antes del segundo pico de cristalización);

Estas muestras fueron irradiadas con neutrones térmicos para obtener la actividad de ^{181}Hf necesaria para las medidas PAC. El decaimiento β del ^{181}Hf da lugar a la cascada $\gamma-\gamma$ del ^{181}Ta , una sonda adecuada para esta técnica experimental. Las medidas fueron realizadas en un dispositivo experimental convencional⁴, con dos centelladores de CsF y una resolución temporal (FWHM) de 0.8ns. Los espectros PAC fueron todos adquiridos a temperatura ambiente.

También se estudió la aleación de la serie A tratada a $620^\circ C$, luego de someterla a tratamientos adicionales

durante 2 y 24 hs., con el objeto de identificar y caracterizar por PAC los productos finales de la cristalización.

III. RESULTADOS

Se analizaron por difracción de rayos X los materiales luego de ambos tiempos de molienda. La

característica principal de los diagramas de XRD es un máximo muy ancho ($2\theta \cong 43^\circ$), propio de una fase amorfa (figura 1). Se observan también algunos picos, no bien definidos, correspondientes a material de partida sin reaccionar, preferencialmente Hf metálico.

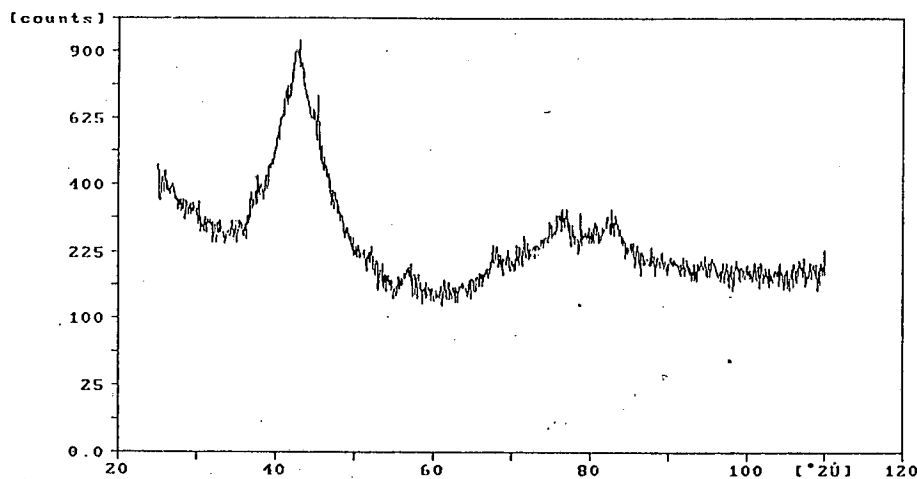


Figura 1. Diagrama de difracción de rayos X obtenido luego de 150 hs. de molienda.

De los análisis de DSC sobre ambas muestras se observa un efecto endotérmico característico de la transición vítrea ($T_g=500^\circ\text{C}$) seguido de dos picos exotérmicos ($T_{x1}= 550^\circ\text{C}$, $T_{x2}= 600^\circ\text{C}$), confirmando la existencia

del estado de líquido sobreenfriado en el amplio rango $\Delta T_x= 50^\circ\text{C}$ (ver figura 2).

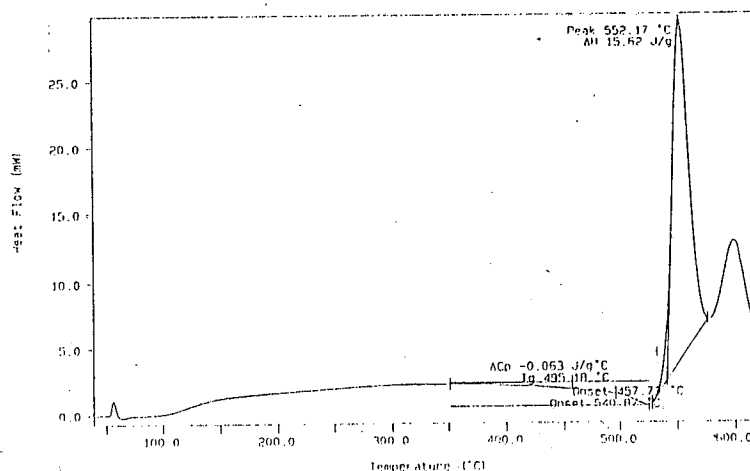


Figura 2. Barrido DSC de la muestra molida 60 hs.

En las figuras 3 y 4 se muestran los espectros (PAC) de las muestras molidas durante 60 y 150 hs. y sometidas a los diferentes tratamientos. Los espectros correspondientes al material sin tratamiento térmico y a muestras tratadas hasta 520°C muestran una distribución de frecuencias característica de un sistema amorfo¹.

También se muestra en las figuras el resultado de ajustes por cuadrados mínimos de los datos experimentales con un factor de perturbación:

$$G_2(t) = \int_0^1 d\eta \int_{-\infty}^{\infty} dV_{zz} P(V_{zz}, \eta) G_2^0(t; V_{zz}, \eta). \quad (1)$$

donde $G_2^0(t; V_{zz}, \eta)$ es el factor de perturbación usual para muestras policristalinas. La frecuencia cuadrupolar está determinada por $\omega_Q = eQV_{zz}/40\hbar$. La función de distribución

$$P(V_{zz}, \eta) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\eta}{\Delta_{zz}} \exp\left[-(V_{zz} - V_{zz}^0)^2 / 2\Delta_{zz}^2\right], \quad (2)$$

que aproximadamente da cuenta de una distribución de gradientes de campo eléctrico (EFG) en un empaquetamiento al azar de iones⁴.

interacciones cuadrupolares altamente distribuidas, que podrían dar cuenta de entornos cristalinos poco definidos o una solución sólida de los componentes. Luego de los tratamientos adicionales a 620°C se observa un cambio apreciable en los espectros. Las dos frecuencias distribuidas dan lugar a 3 frecuencias mejor definidas. Estas pueden asociarse claramente a los compuestos intermetálicos esperables de acuerdo a la composición de la aleación. Por otra parte, el difractograma de RX correspondiente a la aleación cristalizada presenta los picos característicos de los compuestos intermetálicos Hf₂Cu, Hf₂Ni y solo algunos del Hf₃Al₂.

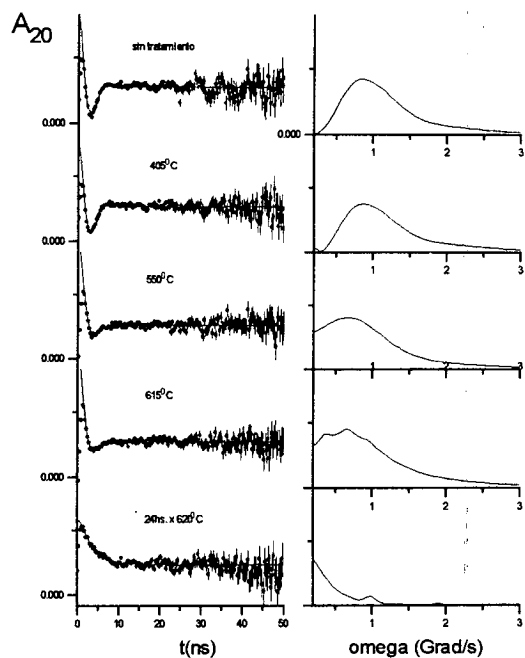


Figura 3. Espectros PAC obtenidos a temperatura ambiente de las muestras molidas 60 hs. y con sucesivos tratamientos térmicos. La línea llena representa el resultado de los ajustes. En la columna de la izquierda se muestran las correspondientes transformadas de Fourier.

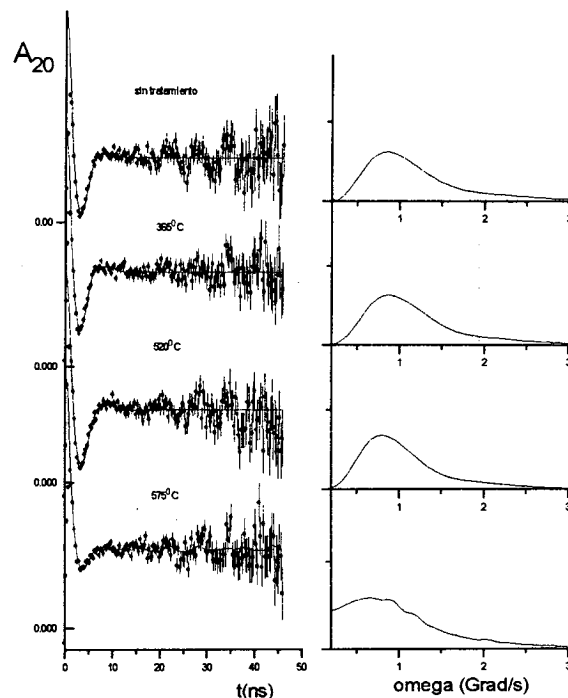


Figura 4. Espectros PAC obtenidos a temperatura ambiente de las muestras molidas 60 hs. y con sucesivos tratamientos térmicos. La línea llena representa el resultado de los ajustes. En la columna de la izquierda se muestran los correspondientes análisis de Fourier.

A mayores temperaturas de tratamiento los espectros se ajustan con 2 ó 3 interacciones, de acuerdo al siguiente factor de perturbación:

$$G_2(t) = \sum_i f_i G_i^2(t; V_{zz}, \eta, \delta), \quad (3)$$

donde $G_2^i(t; V_{zz}, \eta, \delta)$ describe una distribución gaussiana de frecuencias en un dado sitio con una población f_i .

En la Tabla 1, se muestran los parámetros cuadrupolares resultantes de los ajustes realizados y descritos más arriba. Para aquellas muestras tratadas térmicamente a temperaturas superiores a T_{x1} , se obtienen dos

TABLA 1. PARÁMETROS CUADROPOLARES RESULTANTES DE AJUSTES POR CUADRADOS MÍNIMOS UTILIZANDO LAS FUNCIONES DESCRIPTAS EN EL TEXTO. f_i : POBLACIÓN, ω_{Qi} : FRECUENCIA CUADROPOLAR, η_i : PARÁMETRO DE ASIMETRÍA y δ_i : DISTRIBUCIÓN.

Espectro	f_i	ω_{Qi}	η_i	δ_i
Serie A - 60 hs.				
sin tratamiento	100	93 ₂	.66	.33 ₂
405°C	100	93 ₁	.66	.32 ₂
550°C	100	61 ₅	.78 ₁₈	.71 ₂
615°C	95 ₁	66 ₈	.60 ₁₂	.72 ₅
	5.2 ₁	112 ₂	.59 ₂	.09 ₉₉
2hs.x 620°C	9 ₄	5.2	.00	.30
	4 ₂	117 ₃	.80	.04 ₉₉
	88 ₇	30 ₃	.00	.84 ₂₇
24hs.x 620°C	20 ₇	5.2	.00	.30
	6 ₂	90 ₃	.80	.05 ₄
	75 ₈	31 ₂	.00	.61 ₁₇
Serie B- 150 hs.				
sin tratamiento	100	89 ₂	.66	.34 ₂
365°C	100	94 ₂	.66	.31 ₂
520°C	100	84 ₂	.66	.33 ₂
575°C	98 ₂	74 ₂₀	.53 ₁₅	.69 ₁₄
	2.4 ₁	104 ₅	.63 ₆	.18 ₆₀

IV. DISCUSIÓN

Los resultados PAC claramente muestran que el orden local de la aleación responde a un empaquetamiento al azar de iones para todas aquellas muestras tratadas hasta los 520°C.

En la figura 5a), hemos graficado la frecuencia cuadrupolar, ω_Q , en función de la temperatura de tratamiento. La línea punteada indica el valor de la temperatura para el cual hay un cambio en la estructura local de la aleación. Se observa que la frecuencia cuadrupolar en el estado de líquido sobreenfriado, disminuye en un 10% respecto del valor correspondiente para la aleación amorfa de partida.

A partir de los 550°C, coincidentemente con la presencia del primer efecto exotérmico en los barridos DSC, se observa por PAC un cambio importante en el orden local de la aleación. El estado amorfo inicial da lugar a la formación de regiones cristalinas desordenadas o bien a una solución sólida metaestable de los componentes o a la coexistencia de ambas. Cambios estructurales similares

fueron observadas por Seidel et al.³ en aleaciones Zr-Ti-Cu-Ni preparadas por aleado mecánico. Medidas PAC⁵ sobre el sistema Hf-Ni preparado por melt-spinning también reportan la transformación de una fase amorfa a un estado metaestable para aleaciones tratadas térmicamente más allá del primer efecto exotérmico.

La diferencia entre los espectros correspondientes a aleaciones amorfas y aquellas con una alta distribución de frecuencias puede verse claramente en los diagramas de Fourier de las figuras 3 y 4. Para una distribución dada por la ecuación (2), la función toma el valor cero para frecuencia cero. En cambio, la distribución gaussiana toma un valor diferente de cero en el origen.

Los valores de la frecuencia cuadrupolar (ver figura 5a) para temperaturas superiores a T_g tienen una barra de error muy grande como consecuencia de su gran distribución, lo que impide observar alguna clara tendencia.

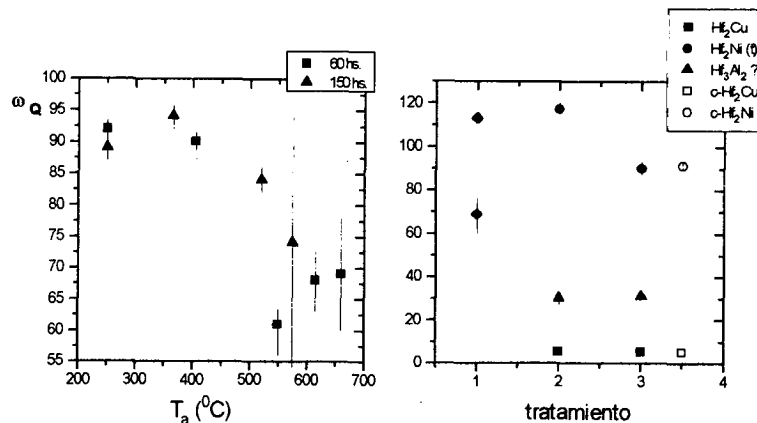


Figura 5. Frecuencia cuadrupolar: a) en función de la temperatura de annealing, b) en función del tratamiento a 620°C: 1) barrido en el DSC, 2) 2hs. y 3) 24hs.

En la figura 5b), graficamos las diferentes frecuencias cuadrupolares resultantes de los ajustes para los diferentes tratamientos a 620°C. Luego del tratamiento 1, correspondiente al annealing en el DSC a 40°C/min, no se observan mayores diferencias con los tratamientos a temperaturas inferiores al del segundo pico de cristalización. Este es un punto que será objeto de posteriores estudios que tengan en cuenta posible daño por radiación.

Luego de 2 y 24 hs de tratamiento a 620°C se definen tres frecuencias cuyas asignaciones son las siguientes. Una frecuencia muy baja, 5Mrad/s y $\eta=0$, que corresponde al compuesto intermetálico Hf_2Cu ; la segunda de 90Mrad/s y $\eta=0.80$, identifica al Hf_2Ni . Ambos compuestos intermetálicos habían sido identificados por PAC en un trabajo previo⁵. En la figura 5b) estos valores se representan con símbolos abiertos. La tercer componente, que aún presenta una distribución grande, podría corresponder al compuesto Hf_3Al_2 o alguna fase metaestable ya que no se encuentran reportados en la literatura parámetros cuadrupolares característicos de este compuesto. Esto concuerda con lo observado por rayos X ya que apenas se insinúan los picos correspondientes a esta fase. Se piensa que la presencia de varios componentes en la aleación y, consecuentemente, la necesidad de una redistribución de largo alcance de los constituyentes para lograr la cristalización, es una de las principales causas de la existencia de una zona extensa de líquido sobreenfriado. Asimismo, la cristalización procede en una forma más complicada y mediante varios pasos intermedios previos a la formación de los compuestos intermetálicos estables.

V. CONCLUSIONES

Mediante la técnica PAC se ha confirmado el

orden de corto alcance al azar (DRP) en la aleación $Hf_{65}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}$ en la zona de líquido sobreenfriado. Se ha observado que la frecuencia cuadrupolar correspondiente al líquido sobreenfriado disminuye en ~10% con respecto al amorfo de partida. La cristalización de la aleación procede en dos etapas, tal como también lo revelan los análisis por DSC. A temperaturas mayores de 550°C, comienza la cristalización que se evidencia por un cambio estructural: el estado amorfo de partida se transforma en un estado metaestable, con la presencia de regiones cristalinas, no muy bien definidas aún. Luego de tratamientos prolongados a 620°C (segundo pico de cristalización) se definen las frecuencias cuadrupolares características de los compuestos intermetálicos Hf_2Ni y Hf_2Cu . La tercer interacción cuadrupolar podría ser asociada al Hf_3Al_2 . Aleaciones amorfas similares como así también los intermetálicos de equilibrio serán objeto de posteriores estudios.

REFERENCIAS

- 1- A.Peker and W.L.Johnson; *Appl.Phys.Lett.* **63**, 2342 (1993).
- 2- Proceedings of The 95° 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.Pasquevich, F.Sánchez, A.Bibiloni, J.Desimoni and A.R.López García; *Phys.Rev.B* **27**, 963 (1983).
- 5- L.C.Damonte, L.Mendoza-Zélis and A.R.López García; *Phys.Rev.B* **39**, 12492 (1989).