

DIFUSION DE ELEMENTOS SUSTITUCIONALES EN TI EN SU FASE h.c.p.

POR

R.A. PEREZ y F. DYMENT

Comisión de Energía Atómica
República Argentina

Trabajo a ser presentado en las 17. Jornadas metalúrgicas de la Sociedad Argentina de Metales; 2. Encuentro argentino de cerámicos y refractarios el 13-16 de April de 1993 San Carlos de Bariloche -Argentina-

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

TRAMITE DE PUBLICACIONES

NUMERO DE SERIE

0095-93

TITULO Y SUBTITULOS

DIFUSION DE ELEMENTOS SUBSTITUCIONALES EN TI
EN SU FASE HCP

AUTORES

R.A. PEREZ Y F. DYMENT

FECHA DE ENVIO
ORGANISMO PROMOTORFECHA DE RECEPCION
COMISION DE PUBLICACIONES

93-03-22

ORGANISMO PROMOTOR Y DEPENDENCIAS

GERENCIA DESARROLLO-DPTO CIENCIA DE LOS MATE-
RIALES

TIPO DE PUBLICACION

PROCEEDING DE CONGRESO SAM

NUMERO DE EJEMPLARES

DIRECCION POSTAL Y TELEFONO

AV LIBERTADOR 8250 -755-0234

AREAS RELACIONADAS

METALURGIA FISICA MATERIALES
DE USO EN REACTORES

PALABRAS CLAVE INIS:

DIFUSION ZR TI HF

- hacer portada

En este trabajo se han utilizado por primera vez iones pesados a energías justo por debajo de la barrera coulombiana para la medición de perfiles de difusión; ésta es la técnica de espectroscopía de retrodispersión de iones pesados, Heavy Ions Rutherford Backscattering Spectrometry (HIRBS). Permite medir penetraciones de difundente del orden del micrón; se pudo así extender el rango de temperatura de estudio de la difusión en la fase hcp de Ti hasta empalmar con las temperaturas aún más bajas que se habían analizado con la técnica de RBS. Se desarrolló un método de análisis que considera la interacción ión-materia durante el trayecto del haz de iones pesados y que permite convertir los espectros de HIRBS en perfiles de difusión. El trabajo discute los resultados obtenidos para la difusión de Zr y Hf en Ti en el rango [1133 - 823]K para Zr y [1145 - 823]K para Hf.

INFORME DEL ORGANISMO PROMOTOR

1.- ASPECTOS CIENTIFICOS

Se avanzó en el conocimiento básico de las propiedades de transp. de Ti, Zr, Hf cuyo comportamiento es anómalo.

2.1 IMPLICANCIAS TECNOLOGICAS

El conocimiento adquirido se aplica al comportamiento del Zr y sus aleaciones de interés nuclear.

2.2 IMPLICANCIAS COMERCIALES

El conocimiento adquirido es de utilidad para los códigos de cálculo de comport. del Zr y sus aleaciones.

2.3 IMPLICANCIAS LEGALES

2.4 IMPLICANCIAS DE IMAGEN INSTITUCIONAL

Es un tema de investigación de muy buen nivel. una Comisión de E. A. y se debe...

DICTAMEN COMISION PUBLICACIONES

CALIFICACION

Comportamiento es anómalo.

CLASIFICACION

NO RESTRINGIDA

FE

FIRMA DEL RESPONSABLE DEL ORGANISMO

Dr. ALBERTO BOCHETTINO
a/c Gerente de Desarrollo

TRAMITE

A LA CACyC-DPTO. INVEST. Y

AL ORGANISMO PROMOTOR

Heavy Ions Rutherford Backscattering Spectrometry (HIRBS) was used to analyze diffusion profiles. Penetrations of about a micron were measured; in this form it was possible to complete the range of temperature of diffusion studies in the hcp phase of Ti extending it until the overlap with even lower temperatures measured previously with RBS.

The ion-material interaction along the trajectory of the heavy ion beam was considered in the method developed to convert HIRBS spectra in diffusion profiles.

The results obtained for Zr and Hf diffusion in Ti in the range [1133 - 823]K for Zr and [1145 - 823]K for Hf are discussed in this paper.

DIFUSION DE ELEMENTOS SUSTITUCIONALES EN Ti EN SU FASE h.c.p.

Fanny
R.A.Perez Y F.Dyment.

1891 950 AR

Dpto Ciencias de Materiales, Gcia de Desarrollo.
Comisión Nacional de Energía Atómica, ARGENTINA.

INTRODUCCION:

El Ti es un elemento del grupo IV B de la tabla periódica que tienen numerosas aplicaciones en tecnologías de avanzada.

Presenta dos estructuras cristalinas: bcc a alta temperatura (fase β) y hcp a baja temperatura (fase α), teniendo las aplicaciones más importantes a temperaturas donde la estructura cristalina es hcp. Sin embargo ésta región ha sido muy poco estudiada dadas las dificultades asociadas, en gran medida, a las limitaciones en temperatura para medir la difusión con técnicas convencionales (recocidos prohibitivamente largos a $T < 1100$ °K siendo la temperatura de transición de fase de 1155 °K). Por ello, para encarar el estudio del comportamiento en difusión en fase α es necesario el desarrollo y uso de nuevas técnicas que permitan analizar perfiles de difusión con pequeñas penetraciones del difundente (decenas de miles y aún cientos de Å).

En este trabajo se ha medido la difusión de Zr y Hf (que también pertenecen al grupo IV B y presentan solubilidad sólida total con el Ti, por lo que se espera un comportamiento similar al de autodifusión) en α -Ti. Se comenzó usando la técnica de Rutherford Backscattering Spectrometry de iones livianos (RBS). Sólo difundentes más pesados moviéndose en matrices livianas pueden ser estudiados con esta técnica, en un rango máximo de penetración que va de entre varios cientos a algunos miles de Å, dependiendo de la diferencia de masas entre difundente y matriz.

Estos valores tan pequeños para el valor medio de la penetración del difundente permiten disminuir los tiempos de recocidos pero presentan dos problemas. Por un lado, el que dada la cercanía a la superficie de la región de análisis, los resultados obtenidos se vean enmascarados por efectos de superficie, lo que podría no hacerlos representativos del comportamiento en volumen. Y por el otro, el que para valores intermedios de D, los recocidos de difusión serían excesivamente largos para los métodos convencionales, pero, a la vez, excesivamente cortos (pocos minutos a algunos segundos) para RBS.

En este trabajo se han utilizado por primera vez iones pesados a energías justo por debajo de la barrera coulombiana para la medición de perfiles de difusión. La técnica de Heavy Ions Rutherford Backscattering Spectrometry (HIRBS) permite ampliar la región de análisis y trabajar con penetraciones de difundente del orden del micrón, subsanando ambas dificultades al cubrir el salto en el rango de penetraciones que hay entre el seccionamiento directo

con micrótopo (decenas de micrones) al RBS (cientos a miles de Å). Ya no es posible tratar los datos en la forma directa que se usa cuando se irradia con partículas α ; la interacción ión-materia durante todo el trayecto del haz debe ser considerada detalladamente cuando iones pesados son utilizados, por lo que ha debido desarrollarse para este trabajo un método de análisis original que permite convertir los espectros de HIRBS en perfiles de difusión.

II— PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las mediciones efectuadas se hicieron utilizando como matriz discos de titanio de 99.9% de pureza, de unos 9 mm de diámetro y 4 mm de espesor.

Las muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos de 1 hora a 1473°K seguidos por 10 días a 1133 °K a fin de crecer y estabilizar el tamaño de grano. Muestras de unos pocos granos fuertemente texturados se obtuvieron con este tratamiento. Un análisis de difracción de Laue por reflexión en un tricristal de titanio mostró que los tres estaban orientados dentro de un cono a $\pm 10^\circ$ del eje c.

Hf de una pureza de 99.9 % (excepto por un 2.7 w/o de Zr) y Zr de 99.9% de pureza, fueron evaporados sobre la superficie pulida en forma especular de distintas muestras de Ti, utilizando un equipo Leybold-Heraeus UNIVEX 300, en un vacío de 10^{-6} torr. Los laterales y aproximadamente 1 mm de los bordes de las muestras fueron cubiertos a fin de evitar depósitos en esas zonas.

Los tratamientos térmicos fueron hechos en tubos de cuarzo sellados en una atmósfera de Ar de alta pureza. Las muestras fueron envueltas en tantalio laminado a fin de evitar la reacción de estas con el cuarzo. Los recocidos de difusión se hicieron controlando las temperaturas específicas con una precisión de ± 0.5 °K.

Para la obtención de los espectros de HIRBS se utilizó un haz de ^{19}F a 38 MeV de entre 50 y 100 nA provisto por el acelerador de iones pesados TANDAR en Bs As Argentina. Para los espectros de RBS se usaron un haz de He de 760 KeV provisto por el acelerador del IF-UFRGS, Porto Alegre, Brasil y un haz de He de 2 MeV provisto por el acelerador del INEP, KfK, Alemania.

En el análisis de los espectros de RBS se considera una relación lineal entre el n° de canal y la penetración del difundente (ver p.ej.[1]), mientras que en los espectros de HIRBS se aplica un algoritmo que tiene en cuenta la interacción del ión con la materia y su dependencia con la energía [2] desarrollada específicamente para este trabajo.

III— RESULTADOS

Se midieron los coeficientes de difusión de Zr en Ti entre 823 y 1133 °K; y de Hf en Ti entre 823 y 1145 °K. Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla I.

TABLA I:

Difusión de Zr en α-Ti				Difusión de Hf en α-Ti			
Temp. (°K)	Técnica	Tiempo (seg)	Difusividad (m²/seg)	Temp. (°K)	Técnica	Tiempo (seg)	Difusividad (m²/seg)
1133	HIRBS	2376	4.7 (± 1.4)·10 ⁻¹⁷	1145	HIRBS	14400	1.3 (± 0.3)·10 ⁻¹⁷
1100	HIRBS	7200	2.7 (± 0.8)·10 ⁻¹⁷	1079	HIRBS	104400	1.5 (± 0.3)·10 ⁻¹⁸
1065	HIRBS	23400	5.1 (± 1.5)·10 ⁻¹⁸	1025	HIRBS	28800	3.5 (± 0.7)·10 ⁻¹⁹
1023	HIRBS	10800	1.1 (± 0.3)·10 ⁻¹⁸	983	HIRBS	1192800	1.2 (± 0.3)·10 ⁻¹⁹
1025	HIRBS	90000	1.4 (± 0.3)·10 ⁻¹⁸	941	HIRBS	2138400	3.8 (± 0.7)·10 ⁻²⁰
973	HIRBS	61200	2.1 (± 0.5)·10 ⁻¹⁹	902	HIRBS	9392400	6.5 (± 1.3)·10 ⁻²¹
973	HIRBS	588000	1.7 (± 0.4)·10 ⁻¹⁹	1025	RBS	900	3.2 (± 0.6)·10 ⁻¹⁹
995	RBS	3600	9.0 (± 1.8)·10 ⁻¹⁹	973	RBS	10800	1.1 (± 0.2)·10 ⁻¹⁹
973	RBS	59760	5.3 (± 1.2)·10 ⁻¹⁹	923	RBS	18000	1.5 (± 0.3)·10 ⁻²⁰
941	RBS	96300	1.6 (± 0.3)·10 ⁻¹⁹	873	RBS	25000	1.7 (± 0.3)·10 ⁻²¹
874	RBS	255600	2.1 (± 0.5)·10 ⁻²¹	823	RBS	61000	1.2 (± 0.2)·10 ⁻²²
823	RBS	928800	5.2 (± 1.1)·10 ⁻²²	-	-	-	-

En la figura 1 se exhiben los resultados obtenidos en los sistemas Ti-Zr y Ti-Hf en un gráfico de Arrhenius, en conjunto con datos de autodifusión en Ti [3] obtenidos por el método de IBS.

En estos rangos de temperaturas estudiados se encontró que la dependencia de D con la temperatura T es:

$$D_{Hf-Ti} = 2.4^{+10}_{-2} \cdot 10^{-5} \exp\left[-\frac{270 \pm 30 \text{ KJ mol}^{-1}}{RT}\right] \text{ m}^2/\text{seg}$$
$$D_{Zr-Ti} \text{ (RBS)} = 5 \pm 10 \cdot 10^{-2} \exp\left[-\frac{318 \pm 50 \text{ KJ mol}^{-1}}{RT}\right] \text{ m}^2/\text{seg}$$
$$D_{Zr-Ti} \text{ (HIRBS)} = 8 \pm 10 \cdot 10^{-2} \exp\left[-\frac{329 \pm 35 \text{ KJ mol}^{-1}}{RT}\right] \text{ m}^2/\text{seg}$$

IV- DISCUSION=

En la difusión de Hf en Ti el acuerdo entre ambas técnicas es excelente, lo que nos permite asumir que el comportamiento en los primeros cientos de Å y en el micrón es similar. La difusividad del Hf en Ti es menor que la autodifusión del Ti como es de esperar, dado el mayor radio atómico y la mayor masa del Hf. Como en el

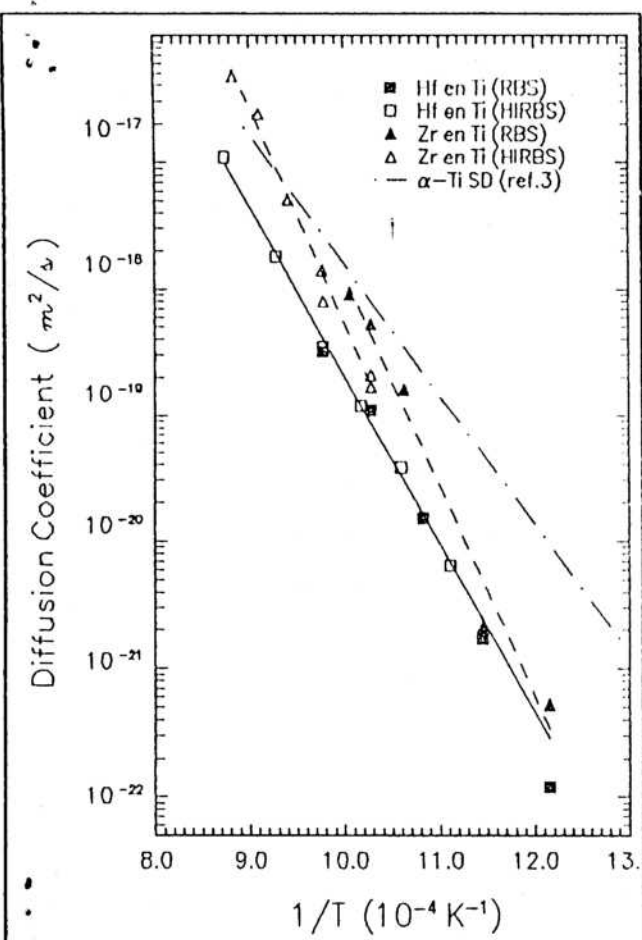


Fig. 1: Gráfico de Arrhenius.

caso de la autodifusión, los valores medidos obedecen la ley de Arrhenius pero con valores bajos para Q y D_0 (bajos si se los compara con la autodifusión de otros metales hcp que no presentan ninguna transición de fase, como el Mg, Cd, etc.). Se propone que estos bajos valores estén asociados a que el salto difusivo tiene una componente mayoritaria de un modo fonónico de baja frecuencia característico de la red del α -Ti.

En el caso de la difusión del Zr en Ti la dispersión en los valores, en especial en los de RBS donde la penetración máxima del difundente es del orden de los 1000 Å, es mayor, pudiendo obtenerse valores distintos para Q y D_0 según la técnica, aunque ambos se encuentran dentro del rango de error la medición. Esto nos lleva a la conclusión de que el Zr es más sensible a los efectos de superficie que el Hf.

Además los valores de Q y D_0 son más altos que los de auto-difusión. Es conocido que impurezas ultrarrápidas, como el hierro, incrementan la autodifusión en Zr [4] y se ha propuesto en la literatura [5] que se forma un par Fe-Zr que migra con una difusividad mayor que el Zr solo. Si aplicamos esta idea propuesta en la autodifusión de Zr a la difusión de Zr en Ti, dado que las muestras de Ti tienen 150 ppm de hierro como impureza, podríamos considerar que lo que estamos midiendo es la difusión del par Fe-Zr en el Ti y explicar los altos valores de Q y D_0 .

BIBLIOGRAFIA:

- [1] "Backscattering Spectrometry", Chu, W.K., Mayer, J.W. and Nicolet, M.A. Academic Press, New York (1978).
- [2] R.A. Perez, F. Dymont, G.G. Bermúdez, H. Somacal y D. Abriola, Anales del IBEROMET II, Vol 2 (1992) 355.
- [3] C. Herzig, R. Willecke and K. Vieregge; Phil. Mag. A, 63 5, (1991) 949.
- [4] A.D. King, G.M. Hood and R.A. Holt Jour. of Nuc. Mat. 185 (1991), 174
- [5] W. Frank, Defect and Diffusion Forum, 66-69 (1988) 387