

ANÁLISIS DE LOS PICOS DE DIFRACCIÓN DURANTE LA MOLIENDA REACTIVA EN EL SISTEMA Zr-2Cr

A.A. Quiroga ¹ y M.R. Esquivel ^{1,2,3}

¹ Centro Regional Universitario Bariloche, (UNCo), Quintral 1250, (R8400FRF), S.C. de Bariloche, Argentina

² Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Bariloche, Avda. Bustillo km 9,5 (R8402AGP) S.C. de Bariloche, Argentina.

³ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas

esquivel@cab.cnea.gov.ar

RESUMEN

En este trabajo, se caracterizan las estructuras cristalinas de Cr y Zr por medio de difracción de rayos X (DRX). Los picos de difracción son simulados numéricamente utilizando una convolución numérica de las funciones de Gauss y de Lorentz. Los cálculos del modelo son verificados por medio de mediciones semi-empíricas de los picos de difracción de rayos X.

A partir de estos resultados se obtienen los parámetros microestructurales de Zr y Cr: tamaño de cristalita (d) y deformación del parámetro de celda (s). El desarrollo alcanzado será utilizado en la síntesis de intermetálicos tipo AB₂ para compresión térmica de hidrógeno (CTH).

ANALYSIS OF THE DIFFRACTION PEAKS IN THE Zr-2Cr SYSTEM

ABSTRACT:

In this work, the crystalline structures of Cr and Zr are characterized by X-ray Diffraction (XRD). The diffraction peaks are simulated using a numerical convolution of the Gauss and Lorentz functions. The simulation of the model is verified using empirical measurements of the diffraction peaks.

From these results, the microstructure parameters of Zr and Cr are obtained: crystallite size (d) and strain (s). The advances obtained are used in the design of the synthesis of AB₂ intermetallics applied to thermal compression of hydrogen (TCH).

1-INTRODUCCIÓN:

Los métodos integrados para obtención de materiales presentan ventajas marcadas sobre procesos unitarios separados: las ventajas tecnológicas obtenidas durante alguna de las etapas de fabricación sirven como desarrollo para la siguiente etapa en serie. En el caso de los intermetálicos tipo AB_5 se ha determinado que la utilización de molienda reactiva de baja energía seguida de tratamiento de recocido de baja temperatura [1-2] ha favorecido la aplicación de estos intermetálicos en Compresión Térmica de Hidrógeno (CTH) [3-4].

Este tratamiento integral tiene ventajas muy favorables sobre los métodos tradicionales de fusión de alta temperatura ($T > 900$ °C) seguidos de largos tiempos de recocido ($t > 24$ h), ya que el material utilizado es obtenido a temperatura ambiente y recocido a 600 °C durante 1 h [4]. Estos parámetros representan avances notables, ya que son del orden de 300 °C menores y 24 h más cortos, que aquellos utilizados tradicionalmente [1,4].

En el caso de intermetálicos tipo AB_2 , los métodos de síntesis tradicionales utilizan fusión de alta temperatura [5]. Un método comparativamente más económico, y alternativo al mismo, es la molienda reactiva de los constituyentes [6]. Sin embargo, al igual que en el caso de los AB_5 , este tratamiento necesita una etapa de acondicionamiento de la estructura. Esta etapa de acondicionamiento se realiza en atmósfera inerte fijando temperatura y tiempo como variables de operación.

En este sentido, el estudio de los parámetros microestructurales de los intermetálicos tipo AB_2 es un indicador que sirve para correlacionar estas propiedades con las de interacción con hidrógeno [4]. Este estudio se realiza normalmente utilizando la técnica de difracción por rayos X, ya que a partir de la información del difractograma se pueden obtener el tamaño de cristalita (d) y el valor de deformación del parámetro de celda (s) [7]. Estos dos parámetros micro-estructurales, se correlacionan sencillamente con las propiedades de sorción de hidrógeno [1-2,4].

En este trabajo, se caracterizan las estructuras de Zr y Cr utilizadas en la obtención del intermetálico $ZrCr_2$. Los picos de difracción de rayos X son ajustados utilizando una convolución numérica de las funciones de Gauss y Lorentz. Los cálculos son verificados utilizando una aproximación semi-empírica de distribución de funciones [8]. Los resultados serán utilizados en la evaluación de las propiedades micro-estructurales de intermetálicos tipo AB_2 destinados al diseño de esquemas de CTH [4,9]. Este objetivo motivó la elaboración de este trabajo.

2. EXPERIMENTAL

Se utilizó una aleación de Zircaloy-4 de composición elemental (Zr 98,2 %, Sn 1,5 %, Fe 0,2 %, Cr 0,1%) y Cr metálico. La composición elemental de los reactivos fue verificada por Espectroscopía Dispersiva en Energía (EDE/EDS), la morfología de los mismos fue analizada por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB/SEM) y las características micro-estructurales por Difracción de Rayos X (DRX/XRD). Los patrones de difracción de rayos X fueron analizados por el método Rietveld [10] utilizando el software DBWS [11].

La simulación de los patrones de difracción de rayos X fue realizada utilizando un programa de ajuste de parámetros desarrollado ad-hoc en lenguaje Octave en el cual se utiliza la convolución numérica de las funciones de Gauss y Lorentz [7].

El Cr analizado fue molido en un molino planetario Fritsch Pulverisette 6 a 400 rpm durante 15 min en atmósfera de Ar. La carga y manejo de reactivos fue realizada en caja de guantes con atmósfera controlada (Ar, ppm O₂ < 5 , ppm H₂O < 150).

3-RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de las muestras

En la Figura 1.a se presenta el patrón experimental de difracción de Zr (en línea continua). A efectos comparativos, el patrón de referencia correspondiente (JCPDF N° 05-0665) se presenta en la Figura 1.b. Como puede observarse, la estructura de Zircaloy es homóloga a la de Zr. La relación entre intensidades no se mantiene en esta estructura porque la presentación de la misma es en forma de chapas obtenidas por laminado. Esta presentación favorece la orientación preferencial de los picos de difracción del tipo 00l. Este efecto puede observarse en la relación relativa entre los picos correspondientes a las familias (002) y (101). En la estructura de referencia (sin orientación preferencial), el tercer pico (101) es el más intenso (Figura 1.b). En la muestra analizada, las reflexiones correspondientes a la familia (002) presentan intensidades relativas mayores que en la estructura de referencia (Figura 1.a). El resumen de resultados obtenidos por ajuste utilizando el método Rietveld se presenta en la Tabla 1. La estructura fue ajustada de acuerdo a orientación preferencial en la dirección (00l). En esa Tabla, el valor de R_{wp} se corresponde con el valor de bondad del ajuste.

En la Figura 2.a se presenta el patrón experimental de difracción de Cr (en línea continua). El metal fue molido 6 h. A efectos comparativos, el patrón de referencia correspondiente (JCPDF N° 06-0694) se presenta en la Figura 2.b. Como puede observarse, la estructura se corresponde con la del patrón de referencia. En el inserto superior, se presenta una imagen MEB del Cr molido por 6 h. La presencia de trazas de fractura y soldadura sobre la superficie es evidenciada con círculos blancos. De acuerdo a la morfología observada, puede indicarse que la muestra fue extraída a un tiempo integrado de molienda correspondiente al control del proceso de soldadura en frío [1-2,10]. El ajuste de la estructura por el método Rietveld se presenta en la Figura 2a en círculos huecos. La estructura no presenta orientación preferencial, pero sí picos de difracción relativamente más anchos que se corresponden con el incremento de valores de deformación de parámetro de celda (*s*) y de disminución de tamaño de cristalita (*d*) con respecto a la estructura original de Cr. Un resumen de los resultados correspondientes al ajuste de la estructura por el método Rietveld se presenta en la Tabla 1.

3.2 Ajuste de los picos de difracción

El ajuste de los picos de difracción fue realizado utilizando una convolución numérica realizada en lenguaje de programación Octave. Para ello, se utilizaron las siguientes funciones:

$$I(x) = I(0) \cdot \exp\left(-\pi \frac{x^2}{\beta_g^2}\right) \quad (1)$$

$$I(x) = I(0) \cdot \frac{1}{1 + \frac{\pi^2}{\beta_G^2} x^2} \quad (2)$$

Estas funciones son denominadas de Gauss (1) y de Cauchy (Lorentz) (2) [7]. La variable x se corresponde con el valor de θ del máximo de difracción del pico en cuestión analizado. Los parámetros β_G y β_L obtenidos a partir de estas ecuaciones se correlacionan con propiedades del material. A partir de estos parámetros y previo cálculo del valor instrumental del difractómetro, es posible obtener parámetros microestructurales de la muestra tales como deformación del parámetro de celda (s) y tamaño de cristalita (d) utilizando las siguientes correlaciones [7]:

$$s = \frac{\beta_{L^*}(2\theta)}{4 \tan(\theta)} \quad (3)$$

$$d = \frac{K\lambda}{\beta_{G^*}(2\theta) \cdot \cos(\theta)} \quad (4)$$

Los valores de β_{G^*} y β_{L^*} representan los valores efectivos de β_G y β_L luego de ser corregidos por variables instrumentales. Los valores de β_G y β_L fueron obtenidos a partir de la convolución numérica de las funciones (1) y (2) y utilizando metodología semi-empírica de la bibliografía [8].

En las Figuras 3 y 4 se muestran los patrones experimentales de difracción y los obtenidos utilizando la convolución numérica de las ecuaciones (1) y (2). En la Figura 3, se muestra el ajuste numérico para el Zircaloy. En la Figura 4, se muestra el ajuste numérico para el Cr. El valor de ajuste es muy bueno, como se observa gráficamente por la diferencia entre intensidades observadas y simuladas. A partir de estos ajustes, se determinaron los valores de β_{G^*} y β_{L^*} . Los mismos fueron comparados con los ajustes semi-empíricos utilizados comúnmente en la bibliografía. Un resumen de resultados se presenta en la Tabla 2. Por comparación entre los resultados hallados, puede observarse que hay un acuerdo notable entre los valores obtenidos por simulación numérica y los calculados por distribución semi-empírica [8].

4-CONCLUSIONES

En este trabajo se caracterizan muestras de Zircaloy-4 y Cr utilizando DRX y MEB. Las estructuras son ajustadas utilizando el método Rietveld. El Zircaloy-4 es una estructura homóloga al Zr y pertenece al G.E $P6_3/mmc$. Los Zr se encuentran distribuidos en las posiciones de Wyckoff (2 c) Los parámetros de celda hallados para esta estructura son $a = 3.187 \pm 0.005 \text{ \AA}$ y $c = 5.095 \pm 0.005 \text{ \AA}$. El Cr fue refinado de acuerdo al G.E. $Im3m$. Los Cr se encuentran distribuidos en las posiciones de Wyckoff (2 a) . El parámetro de celda para esta estructura es $a = 2.879 \pm 0.005 \text{ \AA}$. Los picos de difracción de ambas estructuras son ajustados mediante una convolución numérica de las funciones de Gauss y de Cauchy (Lorentz) utilizando lenguaje de programación Octave. A partir de los datos de ajustes se obtienen los valores microestructurales correspondientes a s y d utilizando las ecuaciones (3) y (4). Estos valores son verificados con ajustes semi-empíricos utilizados en las referencias bibliográficas [8]. La ventaja que presenta esta aproximación numérica es que los resultados pueden ser utilizados a partir de la

simulación de un programa que no opera en el formato de “caja negra”. El programa será utilizado para analizar los valores microestructurales de materiales obtenidos por molienda reactiva aplicados a compresión térmica de hidrógeno (CTH).

5-REFERENCIAS

- 1- M.R.Esquivel, G. Meyer, J.Alloys Compd., 446-447, (2007), p. 212-217
- 2- M.R. Esquivel, G. Meyer, Mat. Sc. For., 570, (2008), p. 72-77.
- 3- E.L. Huston, G. D. Sandrock, J. Less Common Met., 2, (1980), p. 435-443.
- 4- B.A. Talagañis, M.R.Esquivel, G. Meyer, Int. J. Hydrogen Energy, 34, (2009), p. 2062-2068.
- 5- G. Liang, J.Huot, R. Schultz, J.Alloys Compd., 320, (2001), p . 133-137.
- 6- C. Surianarayana, Prog. Mat. Sc., 46, (2001), 1-184.
- 7- D. Balzar, Cr. Chem. Acta, 69, (1996), p. 1069-1115.
- 8- S. Enzo, E. Bonetti, I. Soletta, G. Cocco, J. Phys. D: Appl. Phys., 24, (1991), 209-216.
- 9- B.A. Talagañis, M.R.Esquivel, G. Meyer, J. Alloys Compd., (2009), En prensa.
- 10-L. Lu, M. O. Lai, Mechanical alloying, Kluwer Publishers, (1998).

6-AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) (Proyecto PICT 2005-33473), a la Universidad Nacional de Cuyo (Proyecto 06/C310) por financiamiento parcial del trabajo y a la División Metalurgia-Unidad de Actividad Te.Ma.Di-GAATEN por el préstamo de reactivos.

7- SIMBOLOS

- a , parámetro de celda (Å)
- c , parámetro de celda (Å)
- d , tamaño promedio de cristalita (Å)
- s , parámetro de deformación de celda
- I , Intensidad, (u.a)
- K , constante de forma (adimensional)

- α , parámetro de celda
- β , parámetro de celda
- β_G , Ancho integral
- β_L , Ancho integral
- β_G^* Ancho integral efectivo
- β_L^* Ancho integral efectivo
- γ , parámetro de celda
- λ , longitud de onda

8-TABLAS

Tabla 1. Resumen de resultados obtenidos por Refinamiento Rietveld. En esta tabla R_{wp} representa la bondad del ajuste. La sigla Oc. representa el porcentaje de ocupación de la posición Wyckoff respectiva.

Zircaloy. $R_{wp} = 15\%$								
G.E	Parámetros de celda			Elemento	Estado de oxidación	Wyckoff	Coord.	Oc.
	a (Å) ± 0,005	c (Å) ± 0,005	α, β, γ					
$P6_3/mmc$	3.187	5.095	90,90,120	Zr	0	2 c	(1/3, 2/3, 1/4)	1.0
Orientación preferencial: SI								
Cromo. $R_{wp} = 15\%$								
G.E	Parámetros de celda			Elemento	Estado de oxidación	Wyckoff	Coord.	Oc.
	a (Å) ± 0,005	c (Å) ± 0,005	α, β, γ					
$Im3m$	2.879	-----	90	Cr	0	2 a	(0,0,0)	1.0
Orientación preferencial: NO								

Tabla 2. Valores micro-estructurales obtenidos por convolución numérica de las ecuaciones (1) y (2) y por distribución semi-empírica [8].

Componente	hkl	Parámetros micro-estructurales			
		Distribución semi-empírica		Convolución numérica	
		$s\%$	$d \pm 10$ (Å)	$s\%$	$d \pm 10$ (Å)
Zircaloy	100	2	1070	2	1050
	002	2	1500	2	1400
	101	2	800	2	800
Cr	110	3	530	3	500
	200	3	470	3	400
	211	2	290	2	300

9-FIGURAS

Figura 1 a) Patrón experimental de Zircaloy (línea continua). b) Patrón de referencia de Zr. (JCPDF N° 05-0665.)

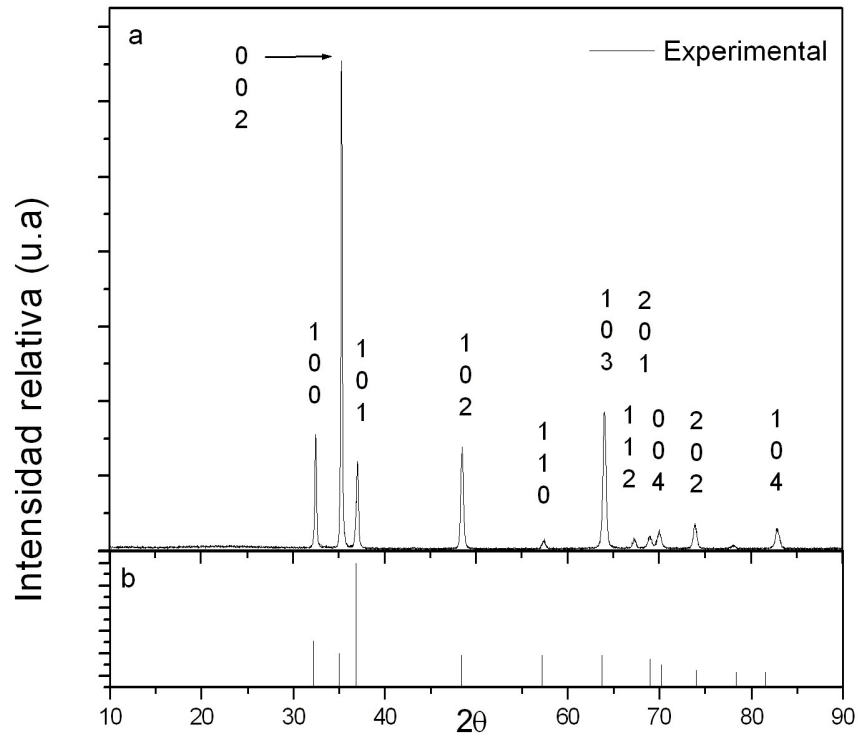


Figura 2 a) Patrón experimental de Cr (línea continua). Ajuste por el método Rietveld (círculos huecos). b) Patrón de referencia de Cr. (JCPDF N° 06-0694.)

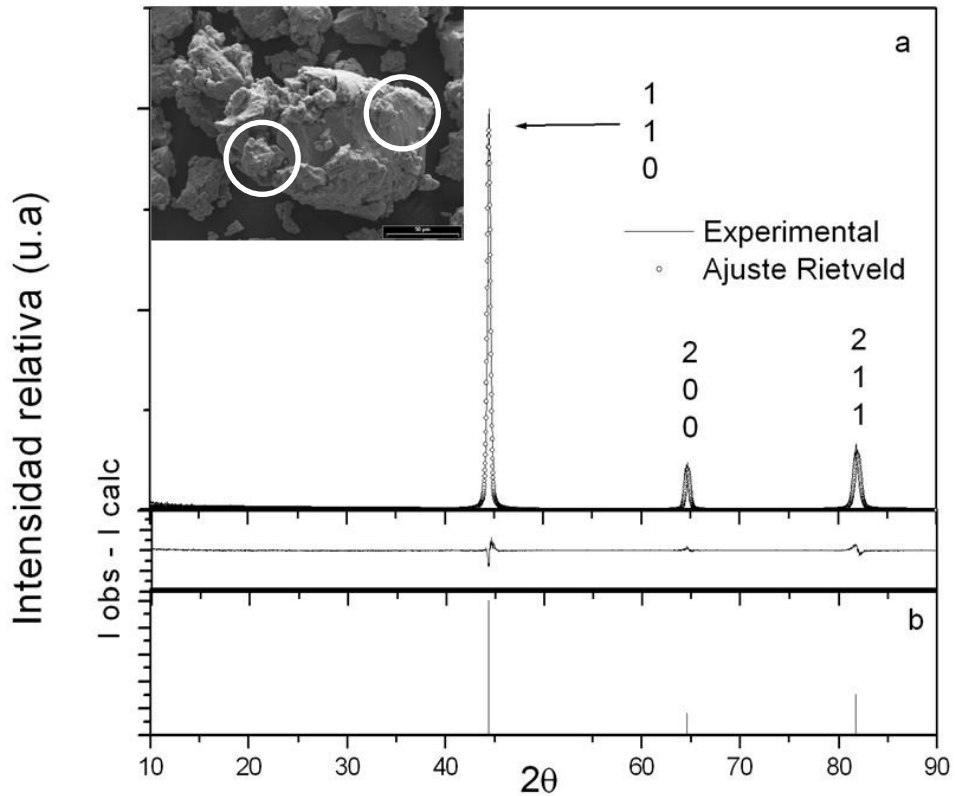


Figura 3 a) Patrón experimental de Zircaloy (círculos huecos). Ajuste por convolución numérica (línea continua). b) Diferencia entre intensidad simulada y observada.

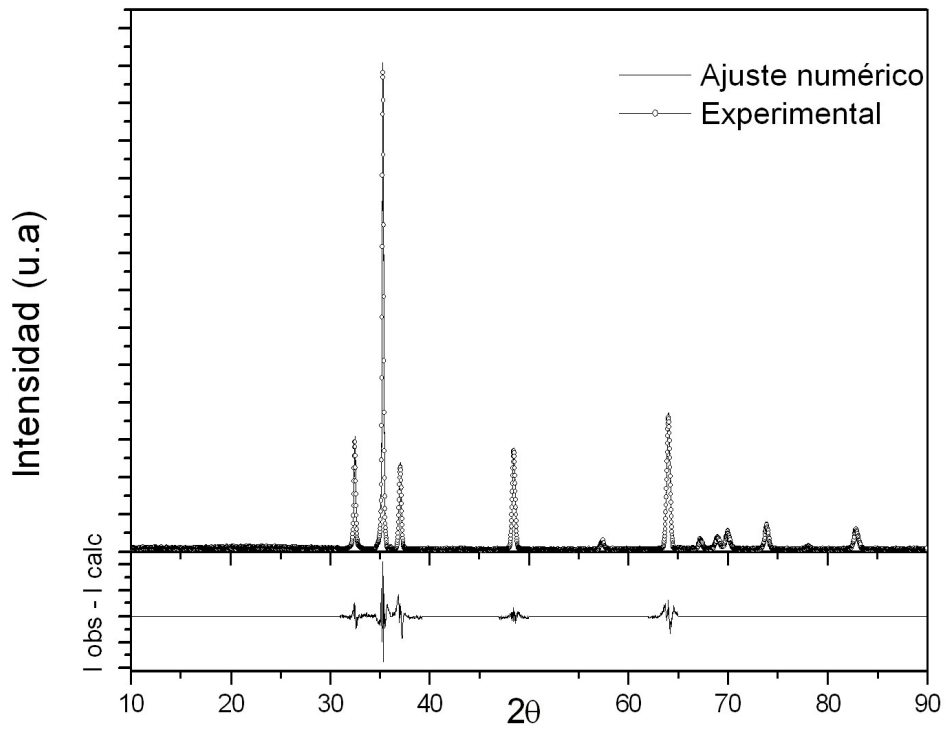


Figura 4 a) Patrón experimental de Cr (círculos huecos). Ajuste por convolución numérica (línea continua). b) Diferencia entre intensidad simulada y observada.

