

Estudio estructural y microestructural de aleaciones FeZr nanocristalinas ricas en Fe obtenidas por mecano-síntesis

R. Rocha Cabrera[†], M. Pillaca, C. V. Landauro, V. A. Peña Rodríguez y J. Medina Medina
Grupo de Investigación en Materia Condensada, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Ap-Postal 14-0149, Lima 14, Perú;
[†]*ronald.rocha.cabrera@gmail.com*

Recibido el 01 de Febrero del 2013; aceptado el 03 de Marzo del 2013

En el presente trabajo se reporta un estudio de la caracterización estructural y microestructural de aleaciones nanocristalinas Fe/Zr obtenidas por mecano-síntesis de una mezcla de polvos elementales de Fe y Zr con una composición nominal Fe₂₃Zr₆. Los resultados de difracción de rayos X y espectroscopia Mössbauer muestran que después de 12 horas de molienda se induce la formación de nanogranos de una fase α -Fe(Zr) con un remanente de α -Fe metálico inmersos en una fase amorfa (Fe₂₃Zr₆), con concentraciones de 35.24 %, 9.59 % y 55.17 %, respectivamente.

Palabras Claves: Materiales nanoestructurados, Mecano-síntesis, Espectroscopia Mössbauer.

This paper reports a study of the structural and microstructural characterization of nanocrystalline Fe/Zr obtained by mechano-synthesis of a mixture of elemental Fe and Zr powders with a nominal composition of Fe₂₃Zr₆. The results of X ray diffraction and Mössbauer spectroscopy shows that after of 12 hours of milling, the formation of α -Fe(Zr) nano-grains is induced with a residual crystalline α -Fe metal in an amorphous phase (Fe₂₃Zr₆), with concentrations of 35.24 %, 9.59 % y 55.17 %, respectively.

Keywords: Nanostructured materials, Mechano-synthesis, Mössbauer spectroscopy.

1. Introducción

Las aleaciones Fe-Zr vienen siendo investigadas por más de una década debido principalmente a su potencial uso tecnológico a causa de sus peculiares propiedades mecánicas magnéticas; particularmente en las regiones ricas en Fe en donde el material presenta una temperatura de Curie máxima. En estas regiones existen versiones contradictorias acerca de la existencia de la fase Fe₂₃Zr₆. En el caso de los amorfos metálicos Fe-Zr la región rica en Fe exhibe un comportamiento ferromagnético y otros de mayor complejidad, tales como; vidrio de espín [1, 2]. Dentro de las diferentes composiciones intermetálicas de Fe-Zr no hay consenso sobre la estructura de la aleación Fe₂₃Zr₆ (con 79.3±1.5 atm % Fe). Stein y colaboradores [3] muestran al intermetálico como una fase metaestable que es estabilizada por oxígeno, mostrando además la doble estructura de la fase Laves Fe₂Zr. Yanping Liu [4] lo reporta como una estructura del tipo Fe₃Zr isomórfica con Th₆Mn₂₃ existente en diferentes rangos de concentraciones a altas temperaturas de tratamiento. Debido a los diferentes resultados reportados en la literatura, el estudio de la estructura de la fase Fe₂₃Zr₆ tiene relevancia actual y por ello es aún material de investigación [1, 5, 6]. Para ello se emplean distintas técnicas de síntesis tales como enfriamiento rápido, congelamiento de vapor y la pulverización catódica. También se han reportado aleaciones cristalinas preparadas por horno de arco. Por otro lado, existe otra técnica de síntesis conocida como mecano-síntesis que en comparación a las técnicas ya mencionadas, no necesita pasar por los puntos altos de fusión de los componentes para lograr la difusión de los

átomos reactantes [6].

Dentro del contexto indicado líneas arriba, el objetivo principal de este trabajo es estudiar el cambio estructural y microestructural de la aleación Fe₂₃Zr₆ obtenida por mecano-síntesis. Para ello empleamos las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia Mössbauer de transmisión (EMT). Los detalles experimentales son descritos en la siguiente sección. En la sección 3 se discute los resultados y por último, en la sección 4, se presentan las conclusiones de este trabajo.

2. Parte experimental

La aleación Fe-Zr, en la composición nominal Fe₂₃Zr₆, fue preparada a partir de polvos elementales de Fe (99.5 %, 10 μ m) y de Zr (99.7 %, 44 μ m) mediante la técnica de mecano-síntesis (MS) en un molino vibratorio de alta energía SPEX 8000, utilizando una masa total de 5.17 g (3.62 g de Fe y 1.54 de Zr) y una razón de masa billas muestra de 8:1. Los polvos elementales junto con 5 billas de acero inoxidable de 10 mm de diámetro fueron introducidos en un contenedor cilíndrico de acero endurecido y, sellados en atmósfera de gas inerte de argón. Luego, el proceso de MS se realizó hasta 12 horas de molienda, interrumpiendo el proceso cada media hora para evitar el aumento de temperatura dentro del contenedor debido al movimiento constante de las billas.

Para la caracterización de los productos obtenidos entre 1 y 12 h de molienda se extrajo una mínima cantidad de muestra (aproximadamente 10 mg) para no

alterar apreciablemente la razón de 8:1. Luego, el estudio microestructural de las muestras extraídas se realizó mediante difracción de rayos X (DRX) empleando un difractómetro marca BRUKER modelo D8 Focus de geometría Bragg Brentano y con una radiación Cu-K α ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$), mientras que el estudio del entorno local alrededor de los sitios de hierro fue monitoreado por espectroscopia Mössbauer usando una fuente de ^{57}Co inmerso en una matriz de rodio. Los espectros Mössbauer obtenidos fueron ajustados con el programa NORMOS [7]. Los corrimientos isoméricos reportados están en relación al valor de $\alpha\text{-Fe}$.

3. Resultados y discusión

En la FIG. 1 se muestra la evolución de los difractogramas de rayos X de las muestras estudiadas obtenidos a diferentes tiempos de molienda durante el proceso de MS. Inicialmente, a cero horas (mezcla homogénea de los componentes) se observa los picos característicos de Fe (JCPDS N°06-0696, grupo espacial Im-3m, simetría cúbica, parámetro de red $a=2.8664\text{\AA}$) y Zr (JCPDS N°05-0665, grupo espacial P63/mmc, simetría hexagonal, parámetros de red $a=3.2320\text{\AA}$ y $c=5.1470\text{\AA}$), cuyas posiciones angulares nos servirán como base de comparación del cambio estructural de la muestra durante el proceso de MS. Luego, para 1h de molienda los picos de difracción correspondiente al Zr sufren una notoria disminución comparados con aquellos correspondiente a la muestra de 0 h, al contrario de la fase de $\alpha\text{-Fe}$ donde se aprecia que su correspondiente pico principal ($2\theta=45^\circ$) disminuye ligeramente y presenta mayor ensanchamiento.

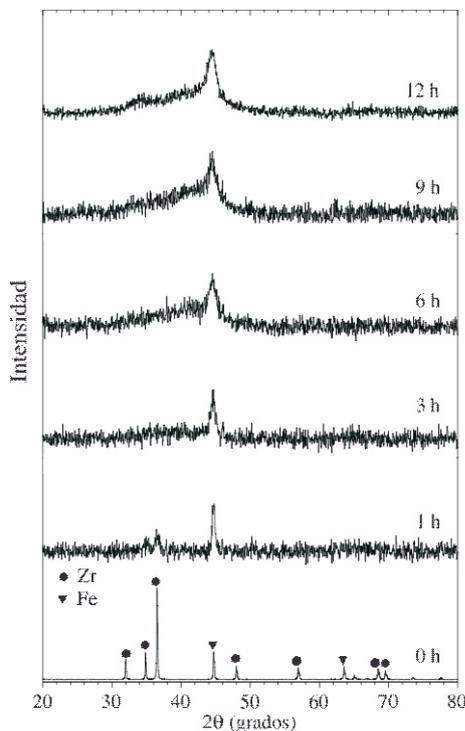


Figura 1. Difractograma de rayos X de la muestra $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ a diferentes tiempos de molienda durante el proceso de MS.

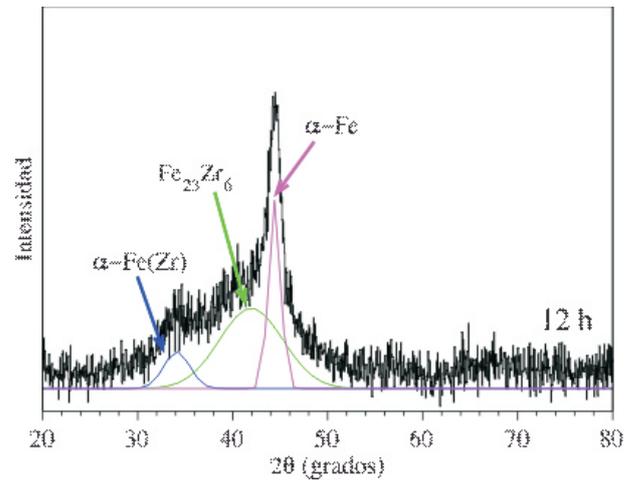


Figura 2. Difractograma de rayos X de la muestra molida 12 horas en donde se evidencia las fases amorfa $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$, intermetálica $\alpha\text{-Fe(Zr)}$ y remanente $\alpha\text{-Fe}$. Cada fase fue ajustada con una curva gaussiana para una mejor representación.

Para tiempos mayores a 3 h solo es apreciable la presencia del pico principal correspondiente al $\alpha\text{-Fe}$ el cual va disminuyendo en intensidad y se va ensanchando a medida que se incrementa el tiempo de molienda. Adicionalmente, es interesante observar que a partir de 6 h de molienda aparece una fase amorfa (caracterizada por un halo ancho de baja intensidad), centrada entre 35° y 42° e identificada como $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ y, además, a 12 h aparece un pico ancho ubicado en $2\theta \approx 34^\circ$ el cual estaría asociado a una solución sólida $\alpha\text{-Fe(Zr)}$. Los cambios microestructurales de las muestras a diferentes tiempos de molienda, comparados con la muestra inicial (0 h), son debido a la interdifusión entre los átomos de Fe y Zr lo cual provoca la destrucción parcial del orden estructural de largo alcance de las fases iniciales Fe (BCC) y Zr (HCP), induciendo el crecimiento de una fase desordenada $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ (a partir de 6 h) y una fase intermetálica de baja cristalinidad (solución sólida) $\alpha\text{-Fe(Zr)}$ a 12 h (véase la FIG. 2). Diversos trabajos de investigación realizados en otras concentraciones de Fe muestran resultados similares [9].

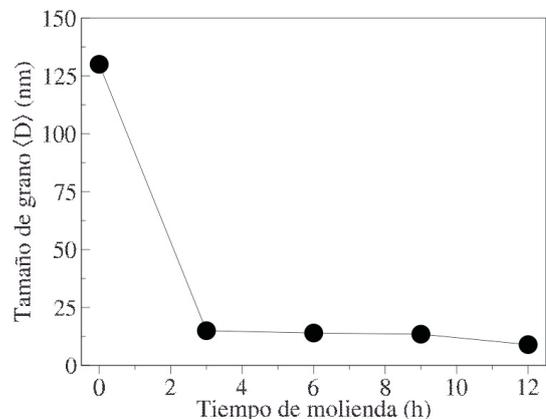


Figura 3. Evolución del tamaño de grano promedio del $\alpha\text{-Fe}$, obtenido por la fórmula de Debye Scherrer.

Tabla 1. *Parámetros hiperfinos obtenidos desde el ajuste de los espectros Mössbauer a diferentes tiempos de molienda. El corrimiento isomérico esta referido al α -Fe metálico.*

Sitios	Parámetros hiperfinos	0 h	1 h	3 h	6 h	9 h	12 h
α -Fe (sexteto 1)	δ (mm/s)	0.000(1)	0.000(1)	0.001(1)	0.004(1)	0.003(1)	0.004(1)
	B_{hf} (T)	33.00(1)	33.00(1)	32.90(1)	32.92(1)	32.85(1)	32.80(1)
	Γ (mm/s)	0.28(1)	0.28(1)	0.27(2)	0.28(1)	0.30(1)	0.32(1)
	Área (%)	100	100	67.19	16.58	6.82	9.59
$Fe_{23}Zr_6$ (doblete)	$\langle\delta\rangle$ (mm/s)			-0.096	-0.446	-0.816	-0.816
	$\langle\Delta\rangle$ (mm/s)			0.39(2)	0.37(2)	0.38(2)	0.39(2)
	$\langle\Gamma\rangle$ (mm/s)			0.42(1)	0.38(1)	0.37(1)	0.37(1)
	$\langle\text{Área}\rangle$ (%)			32.80	59.34	66.54	55.17
α -Fe(Zr) (sexteto 2)	δ (mm/s)				-0.034	-0.016	-0.004
	B_{hf} (mm/s)				32.00(1)	31.00(1)	30.90(1)
	Γ (mm/s)				0.40(1)	0.30(1)	0.40(1)
	Área (%)				24.08	26.64	35.24

Con el fin de estudiar la evolución del tamaño promedio de grano, $\langle D \rangle$, a diferentes tiempos de molienda (0, 1, 3, 6, 9 y 12 h) se utilizó la fórmula de Debye Scherrer [8] en la posición angular $2\theta = 44.6^\circ$ (110) correspondiente a la fase cristalina del Fe- α remanente. Los resultados se muestran en la FIG. 2 en donde se observa la disminución de los granos cristalinos desde un tamaño promedio de 130 nm hasta 9 nm después de 12 horas de molido.

En la FIG. 4 se muestra la evolución de los espectros Mössbauer durante el proceso de MS. Para el ajuste de los mismos se tomo en consideración los siguientes criterios: una distribución cuadrupolar de sitios no equivalentes relacionados a un fase amorfa paramagnética $Fe_{23}Zr_6$, tal como es reportado en varios trabajos [6, 9, 10, 11], dos sitios magnéticos (sextetos): el primero relacionado al α -Fe remanente y el segundo a la formación de una solución sólida de α -Fe(Zr). Los parámetros hiperfinos obtenidos (corrimiento isomérico $\langle\delta\rangle$, desdoblamiento cuadrupolar $\langle\Delta\rangle$, campo magnético hiperfino B_{hf} , ancho de línea $\langle\Gamma\rangle$) para cada tiempo de molienda se indican en la Tabla 1. El espectro de cero horas (0 h) corresponde al α -Fe puro sin reaccionar, el mismo que sirve de referencia para observar como el área del sexteto disminuye a medida que transcurre el tiempo de molienda y, simultáneamente, empieza a aparecer en la parte central del espectro un doblete asimétrico, el cual está relacionado a una fase amorfa paramagnética $Fe_{23}Zr_6$. A las 6 horas de molido la presencia del sexteto ha disminuido notablemente, indicando la presencia de una pequeña cantidad de α -Fe remanente sin reaccionar, en acuerdo con los resultados observados en el difractograma de rayos X de la FIG. 1. No obstante, también, se logra identificar la solución sólida α -Fe(Zr) que no es detectado en su correspondiente difractograma de rayos X. Esta aparente contradicción podría ser a causa de dos factores. Primero, la técnica de EMT es más sensible a los cambios del entorno local del átomo de Fe; y segundo, la concentración de dicha solución sólida estaría muy por debajo del nivel de detección de la técnica de DRX. Además, los picos característicos de esta fase estarían siendo solapados por la fase amorfa $Fe_{23}Zr_6$. Esto último es corroborado con la muestra a

12 h, tanto por DRX como por EMT, en donde la solución sólida α -Fe(Zr) es más pronunciada con una área de 35.24 %.

Con respecto a los parámetros hiperfinos mostrados en la tabla 1, se observa que a diferentes horas de molienda el valor del corrimiento isomérico, $\langle\delta\rangle$, correspondiente al α -Fe se mantiene casi constante lo cual indica que el campo cristalino creado por su entorno varia debido a la interdifusión de los átomos de Fe y Zr generado por la alta energía que se les transmitió durante el proceso de MS. Esta variación sólo se da en forma parcial ya que sigue manteniendo los valores del campo hiperfino, B_{hf} , en el rango de 32 a 33 T que corresponde al α -Fe.

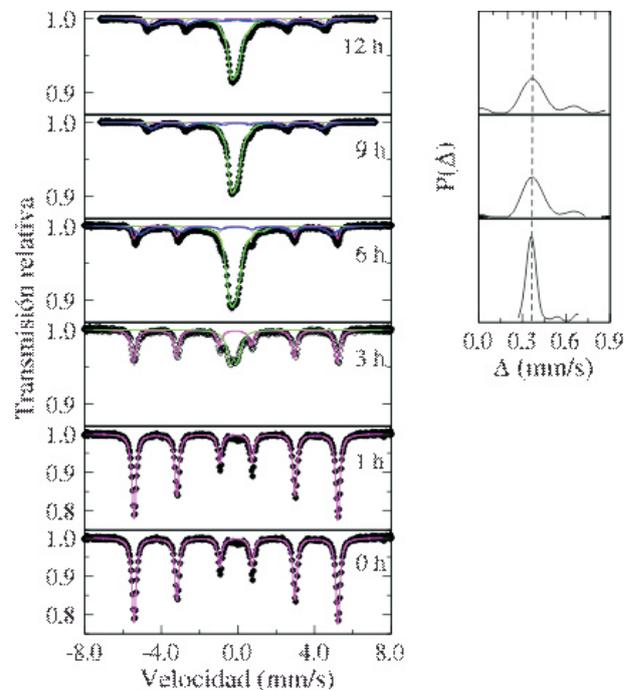


Figura 4. *Evolución del espectro Mössbauer de la muestra con composición nominal $Fe_{23}Zr_6$ en función del tiempo de molienda. Las correspondientes distribuciones cuadrupolares, $P(\Delta)$, son mostradas a la derecha de cada espectro.*

El valor del desdoblamiento cuadrupolar $\langle \Delta \rangle$ de la fase amorfa $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ es muy próximo a los reportados por Pizarro [9] y Peña [10] (0.37 mm/s - 0.40 mm/s) en las composiciones $\text{Fe}_{65}\text{Zr}_{35}$, $\text{Fe}_{70}\text{Zr}_{30}$ y Fe_2Zr , respectivamente, pero diferente a los valores mostrados por Concas[6] y Michaelsen [11] (0.34 mm/s - 0.37 mm/s) en muestras con diferentes composiciones de Fe-Zr preparadas con otras técnicas. Adicionalmente, el área de absorción correspondiente a esta fase se incrementa con el tiempo de molienda hasta alcanzar el 55.17% después de 12 h, por lo que también es detectado por DRX. Además, es notorio que para tiempos mayores a 6 h las distribuciones cuadrupolares $P(\Delta)$ tienden a ensancharse alrededor de ~ 0.39 mm/s (véase las líneas discontinuas en la FIG. 4) debido al cambio continuo del orden de corto alcance de los átomo de Fe.

El campo magnético hiperfino B_{hf} del sitio magnético de la solución sólida $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr})$ no tiene valores cercanos al correspondiente caso de $\alpha\text{-Fe}$, lo cual indica que dicha fase intermetálica no mantiene la misma estructura cúbica que la fase de Fe inicial (a 0 horas), mientras que la ligera variación de δ y Γ se debe la variación del número de coordinación del átomo de Fe a causa del ingreso de los átomos de Zr en la estructura cúbica del $\alpha\text{-Fe}$. En el patrón de difracción de rayos X no se observa la formación de fases espureas, con lo que se reafirma que el cambio del corrimiento isomérico δ se debe a la variación del número de coordinación del átomo de Fe a causa del ingreso de los átomos de Zr en cualquier sitio de la red estructural correspondiente al átomo resonante. El corrimiento isomérico muestra un valor muy alejado a

los reportados por Ghafari y colaboradores [12] en donde se muestra un valor casi constante para la aleación Fe-Zr obtenida por pulverización catódica en distintas concentraciones. Los valores de δ también difieren de los valores reportados por Pizarro [9] donde la muestra fue sintetizada por aleación mecánica en la composición $\text{Fe}_{75}\text{Zr}_{25}$. Vale la pena recargar que estos datos no son concordantes con los de Concas y Peña [6, 10] a pesar de que en la formación de la fase $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ aparece la fase laves Fe_2Zr con estructura cúbica C15.

4. Conclusiones

A partir de la caracterización estructural y microestructural de la aleación Fe-Zr se plantea que partiendo de una mezcla de polvos elementales de Fe y Zr el proceso de mecano-síntesis a diferentes tiempos de molienda produce la difusión de los átomos de Fe y Zr. Ello induce la formación de una solución sólida $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr})$ con un remanente de $\alpha\text{-Fe}$ inmersos en una matriz amorfa $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ cuyas áreas de absorción correspondientes varían con el tiempo de molienda. Finalmente, vale la pena indicar que después de 12h de molienda la fase mayoritaria es la fase amorfa $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ (55.17%).

Agradecimientos

Los autores agradecen al Vicerrectorado de Investigación de la UNMSM por el soporte financiero a través del Proyecto de Investigación Con-Con Nro. 111301011.

1. D.P. Abraham, J.W. Richardson Jr. and S.M. McDeavitt, *Scripta Mater.*, **37**, 239 (1997).
2. M. Yu, Y. Kakehashi, *J. Magn. Magn. Mater.*, **162**, 189 (1996).
3. F. Stein, M. Palm, G. Sauthoff. *Intermetallics*, **13**, 1056 (2005).
4. Yaping Liu, Samuel M. Allen and James D. Livingston, *Scripta. Metall. Mater.*, **32**, 1129 (1995).
5. E. Hellstern and L.Schultz, *Materials Science and Engineering*, **97**, 39 (1988).
6. G. Concas, F. Congiu, G. Spano, M. Bionducci, *J. Magn. Magn. Mater.*, **279**, 421 (2004).
7. R.A. Brand, *Normos Mössbauer Fitting Program: User's guide*, Wissenschaftlich Elektronik GmbH, Starnberg (1995).
8. B.D. Cullity: *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading (1978).
9. R. Pizarro, J.M. Barandiarán, F. Plazaola, J. Gutierrez, *J. Magn. Magn. Mater.*, **203**, 143 (1999).
10. V. A. Peña Rodríguez · J. Medina Medina, J. Quispe Marcatoma, Ch. Rojas Ayala, C. V. Landauro, E. M. Baggio-Saitovitch E. C. Passamani, *Hyperfine Interact.*, **202**, 145 (2011).
11. C. Michaelsen and E. Hellstern. *J. Appl. Phys.*, **62**, 117 (1987).
12. M. Ghafari, U. Gonser and H. Wagner, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **199**, 197 (1982).