

# TRANSFORMACIONES INDUCIDAS POR MOLIDO MECANICO EN $ZrFe_2$ BAJO FLUJO DE NITROGENO

**M. A. Bab, L. A. Mendoza Zélis, L.C. Damonte y F. H. Sánchez**

Departamento de Física, Universidad Nacional de La Plata, CC67, 1900 La Plata, Argentina  
e-mail: [mbab@venus.fisica.unlp.edu.ar](mailto:mbab@venus.fisica.unlp.edu.ar)

Se estudiaron los efectos del molido mecánico sobre el  $ZrFe_2$  (fase de Laves) bajo flujo de gas nitrógeno, caracterizando por espectroscopía Mössbauer y difracción de rayos X las transformaciones estructurales producidas. Las muestras fueron molidas en un cilindro de acero ( $7.5\text{cm}^3$ ) con una bola de acero ( $\phi = 12\text{mm}$ ), usando un molino vibratorio operando a 30 Hz, con una relación inicial de masas bola/muestra de 11/1.

La evolución de los espectros Mössbauer con el tiempo de molido mostró, en una primera etapa, una fracción creciente de núcleos que experimentan una interacción cuadrupolar pura, posiblemente relacionada con la formación de una fase paramagnética amorfa. En una segunda etapa aparece una señal ferromagnética atribuible a la segregación del hierro metálico, la cual es acompañada por la formación de ZrN, según muestran los difractogramas. Estos ponen en evidencia, además, una rápida disminución del tamaño de grano del  $ZrFe_2$  con el tiempo de molido y un aumento del parámetro de red hasta los 30min. A partir de ese momento la disminución del tamaño de grano es lenta y el parámetro de red disminuye.

Los resultados confirmaron la inestabilidad del  $ZrFe_2$  y/o de la fase amorfa derivada, bajo molido en nitrógeno, dando lugar a la formación de  $\alpha\text{-Fe}$  y ZrN.

The effect of grinding under a nitrogen flux on the Laves phase  $ZrFe_2$  was studied characterizing the induced structural transformations by X ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. The samples were ground with one steel ball ( $\phi=12\text{mm}$ ) in a cylindrical steel vial ( $7.5\text{ cm}^3$ ), using a vibratory mixer mill operating at about 30Hz. The initial ball to powder mass ratio was 11:1.

The evolution of the Mössbauer spectra with milling time shown two stages: first, an increasing fraction of nuclei experiencing a quadrupole interaction, possibly related to the formation of a paramagnetic amorphous phase; second a ferromagnetic signal appeared indicating the segregation of metallic Fe, accompanied by the ZrN formation, as evidenced by the corresponding diffractograms. These also shown a rapid grain size reduction in the Laves phase and an initial increase in the lattice parameter.

The results confirm the unstability of  $ZrFe_2$  and/or the related amorphous phase under grinding in a  $N_2$  atmosphere, giving rise to the formation of  $\alpha\text{Fe}$  and ZrN.

## INTRODUCCION

Aleaciones  $T_{1-x}T'_x$ , de metales del comienzo y final de las series de transición, amorfizan en un amplio rango de composición mediante técnicas de enfriado ultrarápido y por reacciones en estado sólido si se parte desde un estado inicial adecuado. El molido mecánico (MM) de intermetálicos  $T_mT'_n$  ha sido aplicado con éxito en algunos de estos sistemas produciendo aleaciones amorfas a través de una transición cristal-amorfo inducida por impactos mecánicos continuos<sup>1,2,3</sup>.

Por otra parte, existe un gran número de compuestos  $TT'_2$  que cristalizan en las estructuras topológicamente compactas C14, C15 y C36, conocidas como fases de Laves<sup>4</sup>. Los intentos de amorfización por MM de estos compuestos han producido resultados controvertidos que satisfacen sólo parcialmente los criterios de amorfización basados en la acumulación de energía elástica durante el molido<sup>3</sup>. Varios autores han anunciado la amorfización por MM de fases de Laves como  $ScFe_2$ ,  $YFe_2$ ,  $ZrV_2$ ,  $TaFe_2$  y  $ZrFe_2$ <sup>5,6</sup>. Por el contrario, en el caso de  $ZrV_2$ <sup>7</sup>,  $YFe_2$ <sup>8</sup>,  $HfFe_2$ <sup>9</sup>,  $GdFe_2$ ,  $GdCo_2$  y  $YCo_2$ <sup>10, 11</sup> se detectó un proceso de descomposición con segregación parcial de elementos metálicos.

Recientemente, durante el molido de la fase de Laves  $ZrFe_2$  y  $HfFe_2$ , hemos observado la formación de nitruros de Zr y Hf, acompañada por la segregación de Fe, como resultado de una contaminación indeseada<sup>12</sup>.

La formación de nitruros TN (T = Ti, Zr, Hf) por molido de los respectivos metales en atmósfera de  $N_2$  es un fenómeno conocido desde hace unos años y ha concitado un cierto interés<sup>13,14</sup>. En este trabajo presentamos resultados del MM de la fase de Laves  $ZrFe_2$ , bajo flujo de  $N_2$ , con el objeto de estudiar la formación de nitruros y su eventual competencia con el proceso de amorfización.

## EXPERIMENTAL

El compuesto intermetálico  $ZrFe_2$  había sido preparado por fundido de los polvos elementales en cantidades estequiométricas, refundido varias veces y luego tratados térmicamente a 1700 K por 3 hs. Las muestras fueron molidas bajo flujo de nitrógeno en un cilindro de acero ( $7.5\text{ cm}^3$ ) con una bola de acero ( $\phi = 12\text{ mm}$ ), usando un molino vibratorio (Retsch MM2) operando entre 25 y 30 Hz. El cilindro tenía dos orificios conectados a través de una manguera plástica, el de entrada al gas y el de salida a un recipiente lleno de agua donde se controló el flujo a través del burbujeo (30 burbujas por minuto). El molido fue interrumpido en varios estadios para retirar muestras para experiencias de espectroscopía Mössbauer (EM) y difracción de rayos X (XRD).

El material inicial fue un trozo de 635.4 mg resultando una relación de masas de la bola /muestra de aproximadamente 11:1. Dado que en cada paso se retiraba material (30mg) para el análisis EM, disminuyendo la

masa sometida a trabajo mecánico, los resultados se describen en términos de un tiempo específico de molido (s/mg):  $t_m$ .

Las experiencias EM fueron llevadas a cabo en un espectrómetro convencional empleando una fuente de  $^{57}\text{CoRh}$ . Los patrones de XRD fueron obtenidos usando un difractómetro Philips PW1710 con radiación  $\text{Cu K}\alpha$ . Todas las experiencias fueron a temperatura ambiente.

## RESULTADOS

Los patrones XRD están mostrados en la figura 1. Para la muestra sin moler los picos corresponden al  $\text{ZrFe}_2$ , compuesto intermetálico que cristaliza en la estructura cF24 ( $\text{Cu}_2\text{Mg}$ , fase de Laves). Con el aumento del tiempo de molido se observa el ensanchamiento progresivo de los picos, lo cual implica la disminución del tamaño de grano. A los 9 s/mg están presentes los picos correspondientes a la fase de Laves superpuestos al patrón característico de una fase amorfa. Los picos del  $\text{ZrN}$  (cúbico cF8) se insinúan a partir de los 16 s/mg. A los 30 s/mg la fase de Laves ha desaparecido presentándose los picos del  $\alpha\text{-Fe}$  (cúbico cI2) y del  $\text{ZrN}$ .

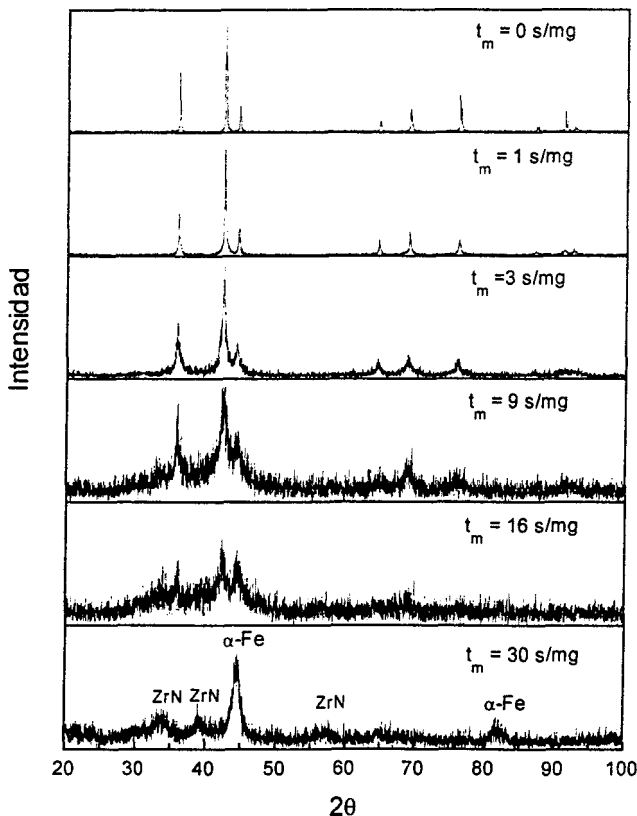


Figura 1. Patrones XRD correspondientes a distintos tiempos específicos de molido.

La variación del parámetro de red y el tamaño de grano de cada una de las fases se resume en la tabla 1. El parámetro de red del  $\text{ZrFe}_2$  presenta un aumento hasta los 3 s/mg indicando la absorción de nitrógeno en la red del  $\text{ZrFe}_2$  y una disminución posterior, como se muestra en la figura 2. En ese mismo intervalo de tiempo se observa una brusca disminución del tamaño de grano con el tiempo de molido, figura 3.

TABLA 1

$t_m$ (mg/s)	Fase	Parámetro de Red (nm)	Tamaño de Grano (nm)
0	$\text{ZrFe}_2$	0.70746 +/- 0.00001	70 +/- 3
1	$\text{ZrFe}_2$	0.70799 +/- 0.00005	37.9 +/- 1.1
3	$\text{ZrFe}_2$	0.70852 +/- 0.00009	9 +/- 0.7
9	$\text{ZrFe}_2$	0.70693 +/- 0.00045	6.6 +/- 0.9
16	$\text{ZrFe}_2$	0.70622 +/- 0.00116	6.2 +/- 1.1
30	$\alpha\text{Fe}$	0.28757 +/- 0.00082	3.4 +/- 0.5
30	$\text{ZrN}$	0.45873 +/- 0.00087	3.1 +/- 0.4

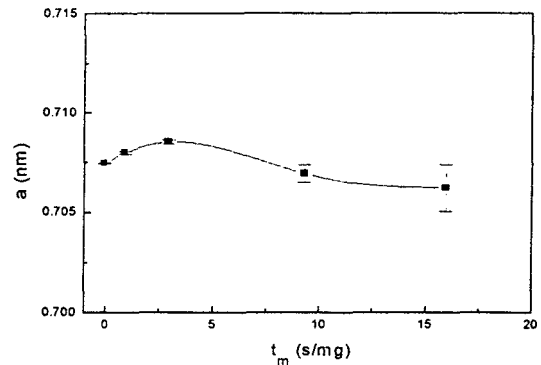


Figura 2. Variación del parámetro de red con el tiempo específico de molido

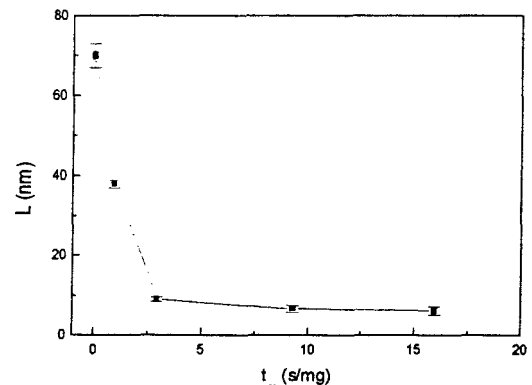


Figura 3. Variación del tamaño de grano con el tiempo específico de molido

El EM del  $\text{ZrFe}_2$  antes del molido presenta dos interacciones magnéticas correspondientes a dos diferentes ángulos entre la componente principal del gradiente de campo eléctrico y la orientación de la magnetización<sup>15</sup>. Los espectros evolucionan con el tiempo específico de molido indicando un aumento en la fracción de núcleos que experimentan una interacción paramagnética, atribuible a la formación de una fase amorfa (ver figura 4). A partir de los 3 s/mg se observa la aparición de una débil señal ferromagnética relacionada al hierro metálico que indica su segregación. Luego de los 30 s/mg la estructura cristalina del  $\text{ZrFe}_2$  ha sido fuertemente distorsionada y puede ser ajustada por una única interacción magnética. En ese mismo espectro se presentan varios entornos con campos hiperfinos próximos a los del Fe, posiblemente relacionados a la formación de una aleación sustitucional diluida de Zr en

Fe (ver figura 5a). La figura 5b muestra la variación en las fracciones de  $ZrFe_2$ , Fe y fase paramagnética con  $t_m$ .

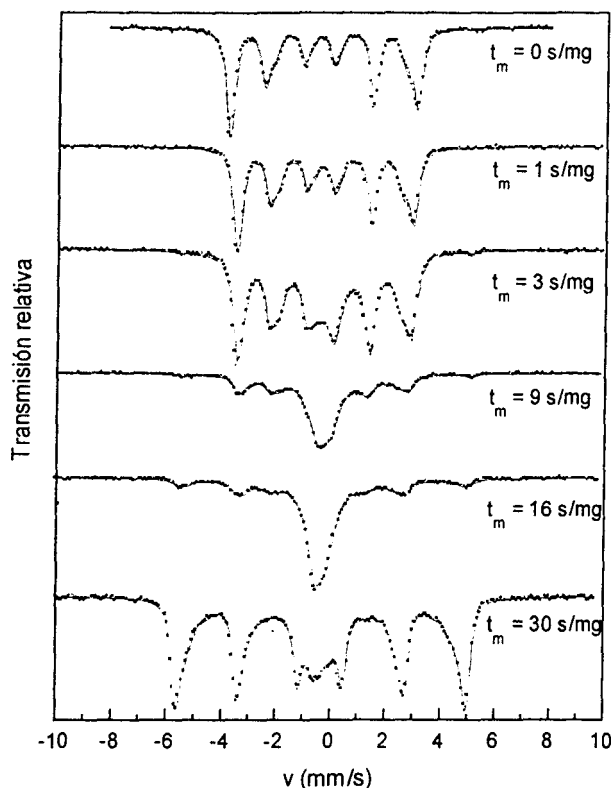


Figura 4. Evolución de los EM con el tiempo específico de molido.

El comportamiento del corrimiento isomérico (respecto del Fe) y el desdoblamiento cuadrupolar de la interacción paramagnética, mostrado en la figura 6, indicaría la formación de una fase amorfa Fe-Zr la cual se enriquece en Fe con el tiempo de molido<sup>16,17</sup>. Los valores mayores del corrimiento isomérico podrían ser consecuencia de la presencia del nitrógeno en el amorfo.

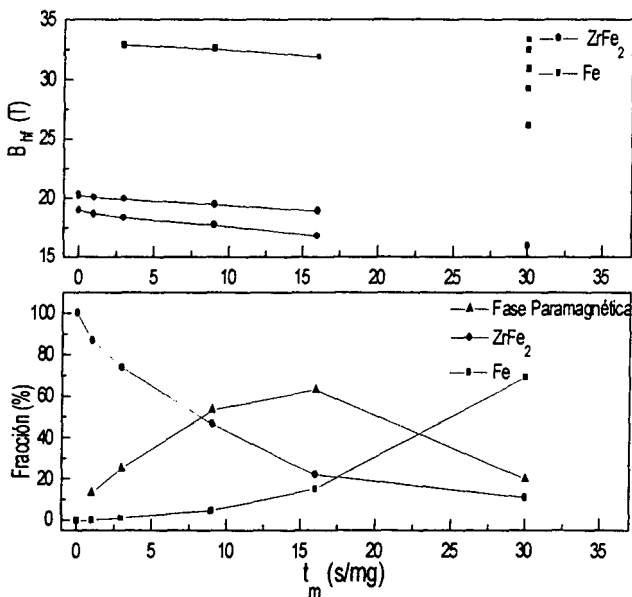


Figura 5 a) Evolución de los campos hiperfinos de los EM, b) variación de las fracciones del  $ZrFe_2$ , Fe y fase paramagnética con el tiempo específico de molido.

## DISCUSION

La drástica reducción del tamaño de grano del c- $ZrFe_2$  por molido mecánico en los primeros 3s/mg, alcanzando cristales del orden de los 6-7nm, es consecuencia de la gran fragilidad de la fase de Laves. Esta es resultado de su estructura topológicamente compacta: sitios de alta coordinación y ausencia de planos de fácil deslizamiento.

La composición promedio de la fase paramagnética no es fácil de determinar a partir de los parámetros hiperfinos obtenidos por Mössbauer (figura 6). Los valores de desdoblamiento cuadrupolar son grandes y similares a los observados en aleaciones amorfas ricas en Zr, en tanto que los del corrimiento isomérico son próximos y aún mayores a los de la composición de partida (67at%Fe). Esto último es consecuencia probablemente de la adición de N a la muestra, lo que aumentaría el corrimiento isomérico. A este respecto podemos mencionar que en experimentos previos<sup>12</sup> sobre  $HfFe_2$  habíamos deducido una composición promedio para la fase amorfa de  $Hf_{55}Fe_{45}$ .

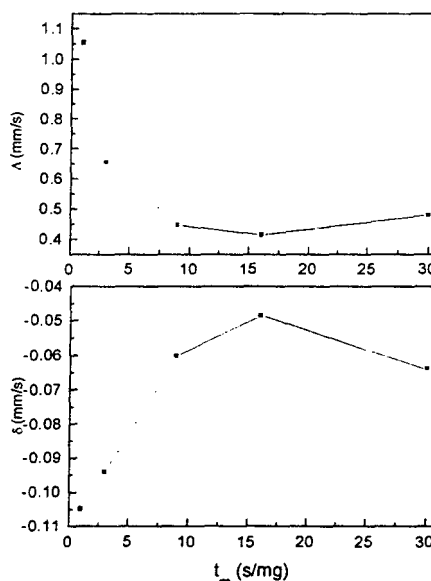
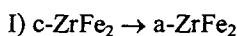
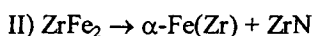


Figura 6. Variación del desdoblamiento cuadrupolar y corrimiento isomérico con el tiempo específico de molido de la fase paramagnética.

En el sistema parecen tener lugar dos reacciones:



donde a indica amorfa y c cristalina. La fase amorfa (paramagnética) se forma a partir de la cristalina como consecuencia de la acumulación de energía proveniente de los impactos en forma de: energía elástica (defectos) y energía de superficie (bordes de grano). A este respecto es importante recordar la previa nanocristalización del material, lo que sustenta el segundo mecanismo: amorfización por acumulación de energía de superficie<sup>18</sup>.



Esta última probablemente favorecida por la gran interfaz sólido-gas resultado de la disminución de tamaño de grano ya mencionada. No obstante parece que para la

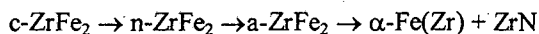
descomposición es necesaria la amorfización previa:

Finalmente prevalece la reacción II. El hecho de que el amorfo, aparentemente, se enriquece en Fe parece indicar que el Zr está siendo solicitado fuertemente para la formación del nitruro.

### CONCLUSIONES

Se confirmó la inestabilidad del compuesto cristalino  $ZrFe_2$  y/o de la fase paramagnética derivada, bajo molido mecánico en atmósfera de  $N_2$ .

La secuencia de transformaciones que sufre la fase de Laves durante el molido podría esquematizarse como sigue:



donde n=nanocristalino.

### AGRADECIMIENTOS

A la Doctora Marta Granovsky (CNEA, Constituyentes) por habernos facilitado gentilmente el material de partida para estos experimentos.

### REFERENCIAS

- <sup>1</sup> Koch C. C., Mat. Sci. Forum **88-90**, 243 (1992).
- <sup>2</sup> Weeber A. W. and Bakker H., Physica **B 153**, 93 (1988).
- <sup>3</sup> Beke D. L., Bakker H. and Loeff P.I., J. Physique **51 C4** 63 (1990).
- <sup>4</sup> Watson R.E. and Bennett L.H., Acta Metall **32**, 447 y 491 (1984).
- <sup>5</sup> Passamani E.C., Peña Rodríguez V.A. Xia S.K. Ghafari M. Bud'ko S.L. and E. Baggio-Saitovitch, J. Mag. Mag. Mat., 140 (1995).
- <sup>6</sup> Xia S.K., Larica C., Rodríguez V.A., Rizzo Assuncao F.C. and Baggio-Saitovitch E., Materials Science Forum, **225-227**, 389 (1996).
- <sup>7</sup> Herr U. and Shiga M., Materials Science Forum, **179-181**, 85 (1995).
- <sup>8</sup> Wada H. and Shiga M., Nuc. Instr. Methods in Phys. Res. **B 76**, 301 (1993).
- <sup>9</sup> Mendoza Zélis L., Grigera S. and Sánchez F.H., Latinoamerican Conference on Mössbauer Spectroscopy (LACAME'94), Santiago de Chile, Chile, (1994).
- <sup>10</sup> Larica C., Biondo A., Tribuzy C.B.V., Alves K.M.B., Baggio Saitovitch E. and Guimaraes A.P., Latinoamerican Conference on Mössbauer Spectroscopy (LACAME'96), Cuzco, Perú (1996).
- <sup>11</sup> Larica C., Alves K.M.B, Biondo A., Baggio-Saitovitch E., Guimaraes A.P., and Tribuzy C.B.V., International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials, (ISMANAM'96), Roma, Italy (1996).
- <sup>12</sup> Damonte L.C., Mendoza-Zélis L. and Sánchez F.H., Materials Science Forum, **269** (1998)
- <sup>13</sup> Calka A. and Williams J., Material Science Forum, **88-90**, 787 (1992).
- <sup>14</sup> Eskandarany M., Sumiyama K. and Suzuki K., Material Science Forum, **88-90**, 801 (1992).
- <sup>15</sup> Aubertin F., Gonser U., Campbell S. y Wagner H., Z. Metallkde, **76**, 237 (1985)
- <sup>16</sup> Unruh K. M. and Chien C. L., Phys. Rev. B **30**, 4968 (1984)
- <sup>17</sup> Michaelsen C. and Hellstern E., J. Appl. Phys. **62**, 117 (1987)
- <sup>18</sup> Serebryakov A., Mat. Sci. Forum **88-90**, 143 (1992).