

SYNTHESIS OF α -Fe AND Fe_2Zr PARTICLES EMBEDDED IN ZrO_2 MATRIX

P. Roupcová, O. Schneeweiss

Ústav fyziky materiálů AV ČR v.v.i., Žitkova 22, 616 62 Brno

roupcova@ipm.cz

Keywords:

nanocrystalline materials, zirconium oxide, iron nanocrystals, Mössbauer spectroscopy

Abstract

Iron and Fe_2Zr nanoparticles in zirconium oxide matrix have been prepared by heat treatment of a mixture of ferrihydrite and zirconium hydride powders. Changes in the phase composition of the as-mixed powders during annealing in vacuum at 620 °C and 800 °C were monitored using measurement of thermomagnetic curves and XRD in heating chamber. Structure and phase composition of the final products were characterized by X-ray powder diffraction and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. The influence of the composition of the original mixture and temperature on the final properties of the composites are discussed. The XRD determined 55 % monoclinic ZrO_2 , 23 % Fe_2Zr , 14 % Zr and 8 % α -Fe phases in the sample annealed at 800 °C. The mean coherent length was 20-80 nm. The annealing at 620 °C does not create the Fe_2Zr and the sample consists of 39 % monoclinic ZrO_2 , 35 % Zr, 22 % α -Fe and 4 % ZrH_2 phases.

Úvod

Oxidy železa nebo fáze na bázi Fe-Zr v matrici ZrO_2 byly zkoumány pro schopnost stabilizovat ZrO_2 v kubické a tetragonální formě, schopnost ukládat vodík, sloužit jako geterová ochrana materiálu ve vakuových systémech nebo jako barvivo keramických materiálů.

V soustavě Fe-Zr se vyskytují podle rovnovážného diagramu [1] tyto fáze: čisté železo (α -Fe), Fe_3Zr , Fe_2Zr , t- FeZr_2 , FeZr_3 a β -Zr. Maximální rozpustnost Zr v α -Fe (bcc) je 0,05 at. % při 925 °C. Rozpustnost Fe v β -Zr (hcp) při 730 °C dosahuje 0,03 at. %. Intermetalické sloučeniny mají za pokojové teploty tyto strukturální parametry: Fe_3Zr (fcc), Fe_2Zr je Lavesova fáze, FeZr_2 je tetragonální (I4/mcm) a FeZr_3 je ortorombická (Cmcm). Další fáze (jako např. β -Zr) jsou metastabilní. Mössbauerovská spektra těchto fází byly popsány v práci [2]. Feromagnetické fáze Fe_2Zr je popsána dvěma sextety se záporným isomerním posuvem (δ) a hyperjenným polem $B_{\text{hf}} = 19,9$ a 18,6 T. Parametry paramagnetických fází jsou: FeZr_3 izomerní posuv $\delta = -0,32$ mm/s a kvadrupólové štěpení $E_Q = -0,36$ mm/s a FeZr_2 ($\delta = -0,32$ mm/s a $E_Q = 0,45$ mm/s). Spolehlivě lze také tyto fáze rozlišit chováním ve vnějším magnetickém poli za nízkých teplot 4,2 K. Fáze bohaté na zirkon (FeZr_2 , FeZr_3 a β -Zr) mají schopnost ukládat vodík [3]. Proces ukládání vodíku má za následek výrazné změny objemu základní buňky těchto fází a jejich úplnou nebo částečnou transformaci na fáze Fe_2Zr , α -Fe a ZrH_2 . O podobných výsledcích s ukládáním

vodíku se zmiňuje i práce [4], která se zabývá hydrogenací materiálů slitých v obloukové peci v čistém Ar. Jedná se o materiály Zr_3FeO_x ($x=0,2\div 1$), kdy je kyslík je přidáván ve formě ZrO_2 . Vzorek byl hydrogenován v peci při 300÷400 °C pod tlakem 0,1÷0,12 MPa. Oproti výchozímu stavu FeZr_3 dochází ke změně rozměrů mřížky jak během oxidace, tak i během hydrogenace. Při hydrogenaci mřížky došlo k její objemové expanzi. Expanze byla způsobena ukládáním vodíku do intersticiálních mezer. Vyskytovaly se zde změny magnetického chování. Zatímco materiál Zr_3FeO_x byl paramagnetický, hydrogenací se stal antiferomagnetickým. Toto je typické pro hydrogenaci amorfních materiálů na bázi Fe-Zr [5].

Naopak materiálům bohatým na oxidy zirkonu a železa se věnují práce [6, 7]. Práškový materiál byl připraven kalcinací [6]. Během žhání se ionty Fe^{3+} ($v = 0,3$ mm/s a $E_Q = 1$ mm/s) rozpouští v matrici zirkonu a způsobují její částečnou transformaci na tetragonální ZrO_2 . U podobného vzorku s větším podílem oxidů železa při teplotě žhání nad 1000 °C způsobily oxidy železa obarvení keramiky na korálově červenou barvu [7]. Během tepelného zpracování se ionty železa vylučovaly z intersticiálních poloh tetragonálního ZrO_2 (t- ZrO_2) a precipitovaly ve formě α - Fe_2O_3 na jeho povrchu. To mělo za následek transformaci a t- ZrO_2 na m- ZrO_2 .

V rovnovážném stavu je ZrO_2 za pokojové teploty monoklinické (m- ZrO_2) [8]. K polymorfni přeměně dochází při 1205 °C, kdy se struktura změní na tetragonální (t- ZrO_2). Další fázová transformace na kubickou ZrO_2 (c- ZrO_2) nastává při 2377 °C. Kvůli výraznému zlepšení mechanických vlastností, snazšímu zpracování a stabilitě struktury v důsledku deformace se používají i tetragonální a kubická ZrO_2 . K jejich stabilizaci se průmyslově využívá Y_2O_3 . Schopnost stabilizace byla pozorována i u iontů Fe^{2+} a Fe^{3+} , kdy směs FeO ($v = 1,26$ a 0,95 a $E_Q = 2,4$ a 2 mm/s) a α - Fe_2O_3 stabilizuje tetragonální ZrO_2 a Fe_2O_3 kubické ZrO_2 .

Experimentální metody

Materiál byl připraven smísením prášku ZrH_2 s čistotou 99,7 % od firmy *Alfa Aesar* v poměru 2:1 s ferihydritem vyrobeným chemickou syntézou. Následně byl prášek homogenizován ve vakuu ($\sim 10^{-2}$ Pa) při teplotách 620 °C a 800 °C.

Pro studium fázového složení tohoto materiálu bylo použito rentgenové práškové difrakce (XRD) a Mössbauerovy spektroskopie (MS). Rentgenová difrakce práškového materiálu byla provedena na přístroji X'Pert s užitím záření CoK . Kvalitativní analýza byla provedena za pomoci programu HighScore Plus a databáze JCPDS



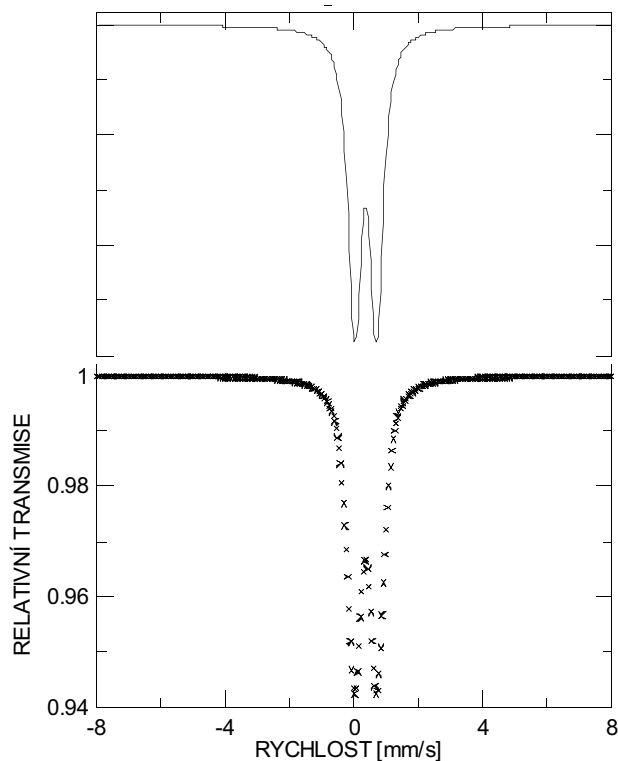
PDF-4. Podíl fází byl určen z difraktogramu Rietveldovou metodou s využitím strukturních modelů založených na ICSD databázi. Mössbauerovo spektrum ^{57}Fe bylo měřeno v transmisním módu na konvenčním spektrometru se zdrojem $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$. Kalibrace byla provedena na ^{-}Fe za pokojové teploty. Pro výpočet parametrů jednotlivých komponent spekter (intenzitu I , u sextetu hyperjemná magnetická indukce B_{hf} [mm/s], isomerní posuv [mm/s] a kvadrupólový posuv ΔQ [mm/s], u dubletu isomerní posuv δ a kvadrupólového rozštěpení E_Q [mm/s], a u singletu už jen isomerní posuv) byl použit program *Confit* [9].

Magnetické vlastnosti byly měřeny na vibračním magnetometru (VSM). Termomagnetická křivka, která ukazuje teplotní závislost magnetického momentu, byla měřena při teplotách 20–800 °C ve vakuu ($\sim 10^{-2}$ Pa).

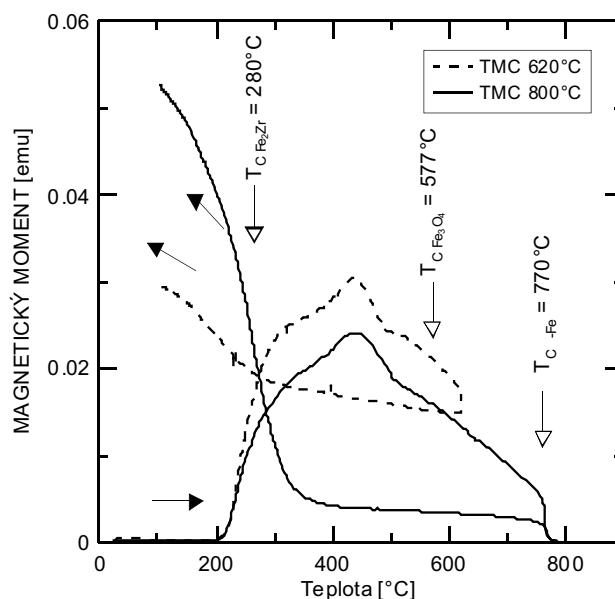
Výsledky experimentu

Ferihydrit je za pokojové teploty superparamagnetický. Magnetický přechod byl pozorován v rozmezí teplot 115–25 K [10]. Pod touto teplotou je uspořádán speromagneticky. Po smíchání byly provedeny analýzy pomocí rentgenové práškové difrakce a Mössbauerovy spektroskopie. Zatím co XRD ukazuje pouze přítomnost ZrH_2 se střední velikostí koherentních domén (MCL) 46 nm, z MS je patrné nemagnetické spektrum odpovídající ferihydritu ($\delta = 0,33$ mm/s, $E_Q = 0,65$ mm/s) na Obr. 1.

Tepelné zpracování vzorku proběhlo během měření termomagnetické křivky pomocí vibračního magnetometru ve vakuu při dvou rozdílných teplotách (620 °C a 800 °C). Termomagnetická křivka ukazuje ohřev materiálu do 800 °C je na obr. 2. Na křivce ohřevu je vidět nárůst magnetického momentu okolo teploty ~ 230 °C. K nárůstu dochází pravděpodobně vlivem přeměny ferihydritu na



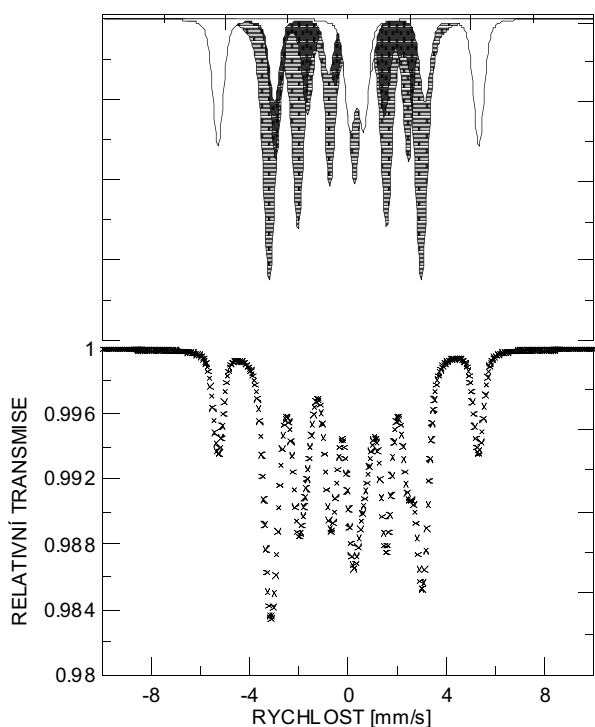
Obrázek 1. Mössbauerovské spektrum prášku smíchaného s ZrH_2 +ferihydritu před homogenizací.



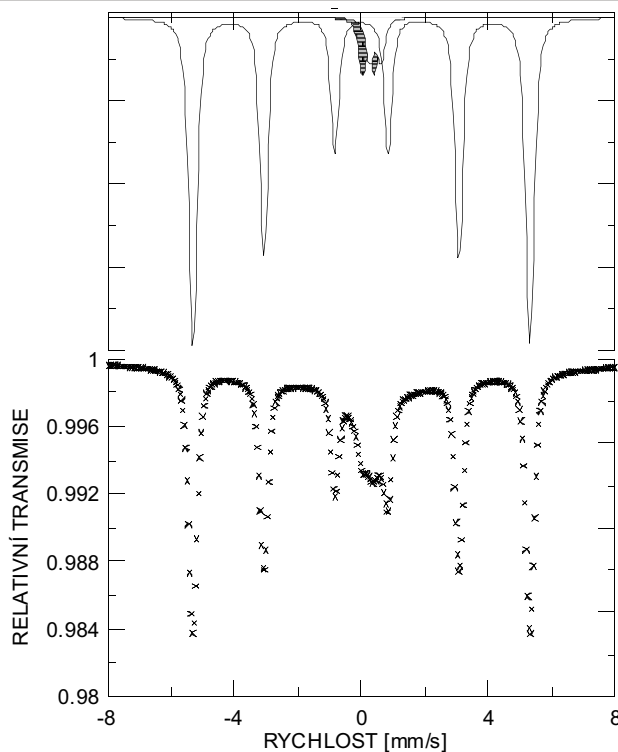
Obrázek 2. Teplotní závislost magnetického momentu vzorku ZrH_2 +ferihydrit ve vodíku při 800 a 620 °C. Šipky naznačují tranzitní přechody fází, které by se mohly ve vzorku vyskytovat: ^{-}Fe (770 °C) [1], magnetitu (577 °C) [10] a Fe_2Zr (280 °C) [1].

magnetické oxidy železa (nejpravděpodobněji Fe_3O_4). Ty se dále postupně redukují na čisté železo, jehož tranzitní teplota je dobře patrná při teplotě 770 °C. Na křivce chlazení je strmý nárůst magnetického momentu poblíž ~ 300 °C, který by mohl odpovídat Curieově teplotě Fe_2Zr . Při zpracování do 620 °C je vidět na křivce ohřevu stejný průběh nárůstu a poklesu magnetického momentu až do teploty 620 °C. Curieova teplota na křivce chlazení Fe_2Zr není tak výrazná jako byla u zpracování při 800 °C. V místě tranzitní teploty magnetitu není patrný žádný výrazný nárůst ani pokles magnetického momentu. Proto lze předpokládat, že se magnetit nebude v materiálu žhání vyskytovat.

U vzorku tepelně zpracovaného při teplotě 800 °C ukazuje XRD 55 % $m\text{-ZrO}_2$ (MCL 29 nm), 23 % Fe_2Zr (MCL 20 nm), 8 % ^{-}Fe (MCL 77 nm) a 14 % ^{-}Zr (MCL 63 nm). U vzorku zpracovaného při teplotě 620 °C převládá 39 % $m\text{-ZrO}_2$ (MCL 22 nm), 35 % ^{-}Zr (MCL 41 nm), 22 % ^{-}Fe (MCL 95 nm) a zbytek 4 % ZrH_2 . Na obr. 3 je Mössbauerovské spektrum vzorku žháného při 800 °C. To je složeno z komponent odpovídajících relativnímu podílu fází: 0,14 rel.pod. ^{-}Fe ($B_{\text{hf}} = 33$ T, $\delta = 0,02$ mm/s, $\Delta Q = -0,02$ mm/s), 0,63+0,17 rel.pod. Fe_2Zr ($B_{\text{hf}} = 19,3$ T, $\delta = -0,18$ mm/s, $\Delta Q = 0,06$ mm/s; $B_{\text{hf}} = 16,9$ T, $\delta = -0,18$ mm/s, $\Delta Q = -0,08$ mm/s) a 0,06 rel.pod. Fe^{3+} ($\delta = 0,27$ mm/s, $E_Q = 0,1$ mm/s). Materiál zpracovaný při 620 °C (obr. 4) se skládá z: 0,75 rel.pod. ^{-}Fe , 0,15 rel.pod. Fe^{3+} ($\delta = 0,22$ mm/s, $E_Q = 0,19$ mm/s) a 0,10 rel.pod. $\text{Fe}^{2+/3+}$ ($\delta = 0,43$ mm/s, $E_Q = 0,17$ mm/s). Porovnáním těchto analýz s termomagnetickou křivkou lze říct, že během ohřevu do teploty ~ 600 °C vzniká nejprve ^{-}Zr a ^{-}Fe , Fe_2Zr se začíná pravděpodobně utvářet až za vyšších teplot. Ionty Fe^{3+} a $\text{Fe}^{2+/3+}$ se ani v jednom případě nepodílí na stabilizaci ZrO_2 , nedochází tudíž k vzniku tetragonálního ani kubického ZrO_2 . Přítomnost těchto



Obrázek 3. Mössbauerovské spektrum prášku ZrH_2 +ferihydrit po TMC při teplotě 800 °C ve vakuu: α -Fe (sextet plná čára), Fe_2Zr (dva sextety s výplní) a Fe^{3+} (dublet).



Obrázek 4. Mössbauerovské spektrum prášku ZrH_2 +ferihydrit po TMC při teplotě 620 °C ve vakuu: α -Fe (sextet), a Fe^{3+} a $\text{Fe}^{3+/2+}$ (dva dublety).

iontů lze u materiálu žíhaných při teplotách 800 °C i 620 °C vysvětlit jako zbytkový podíl ferihydritu. Z fázové analýzy provedené pomocí MS bylo potvrzeno, že se ve vzorku po tepelném zpracování nevyskytoval žádný magnetit.

Závěr

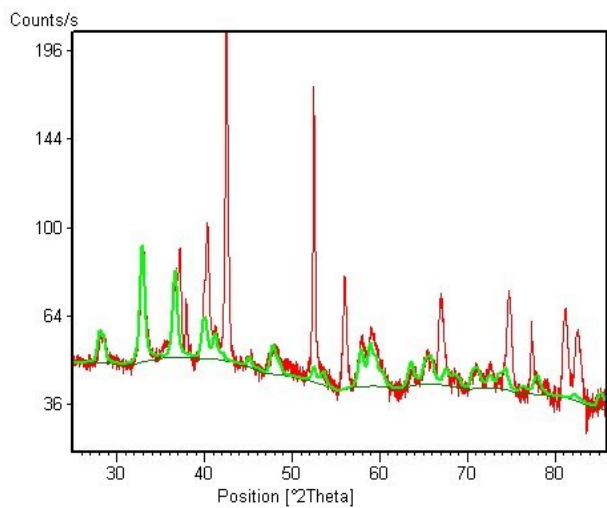
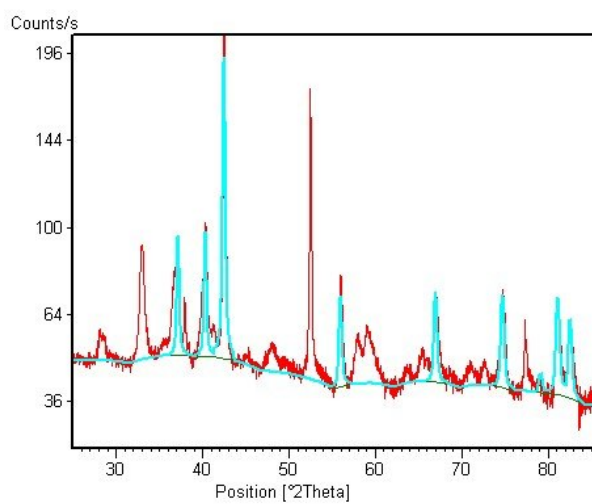
Smícháním ZrH_2 a ferihydritu a následným tepelným zpracováním za vysokých teplot (620 °C a 800 °C) ve vakuu jsme získali prášek tvořený jemnými částicemi. Výsledné fázové složení se lišilo podle teploty zpracování. U vzorku, který byl homogenizován při 620 °C na obr. 5 byly pomocí fázových analýz XRD i MS objeveny zbytky fází použitých k přípravě materiálu před jeho tepelným zpracováním. XRD detekovala 4 % ZrH_2 a MS 0,15 rel.pod. Fe^{3+} a 0,10 rel.pod. $\text{Fe}^{2+/3+}$ odpovídající ferihydritu. Mimo to se zde vyskytovalo monoklinické ZrO_2 , α -Zr a α -Fe. Oproti tomu při teplotě 800 °C vznikl materiál tvořený většinovým podílem 55% m- ZrO_2 , 23 % Fe_2Zr , 8 % α -Fe a 14 % α -Zr. Pouze 0,06 rel.pod. Fe^{3+} je podle detekce MS, tvořeno fází, kterou nemůžeme jednoznačně identifikovat.

Poděkování

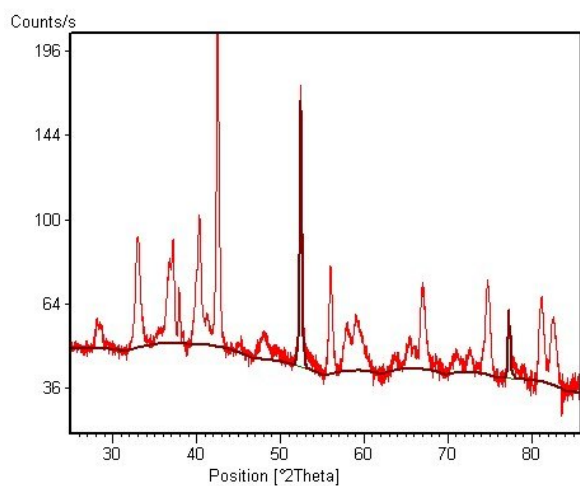
Autoři této práce děkují Dr. T. Grygarovi (Ústav anorganické chemie AV v. v. i. v Řeži) za syntézu ferihydritu. Tato práce vznikla za finanční podpory projektu 1M619895 9201 Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

References

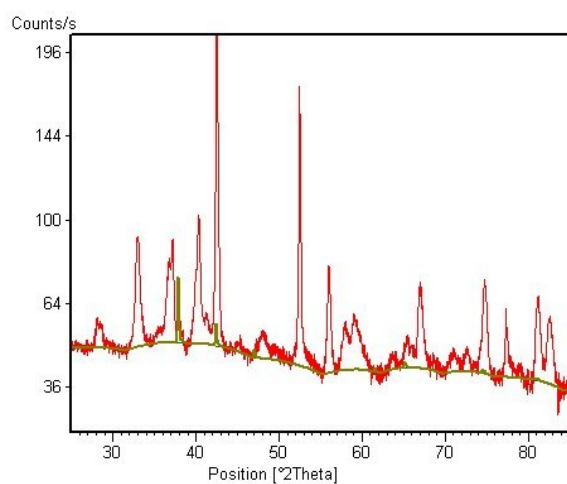
1. H. Okamoto, *J. Phase Equilibria* **14** (1993), No. 5., 652.
2. F. Aubertin, U. Gonser, S. J. Cambell, H. G. Wagner, *Z. Metallkde*, **76** (1985) (4) 237.
3. V.A. Yartys, H. Fjellvag, I.R. Harris, B.C. Hauback, A.B. Riabov, M.H. Sorby, I.Yu. Zavalij, *J. Alloys Comp.* **293–295** (1999) 74.
4. I. Yu. Zavalij, R.V. Denys, R. Černý, I.V. Koval'chuck, G. Wiesinger, G.Hilscher, *J Alloys Comp*, **386** (2005) 26-34.
5. E. Kuzmann, M. L. Lakatos-Varsanui, K. Nomura, Y. Ujihira, T. Masumoto, G. Principi, C. Tosello, K. Havancsak, A. Vertes, *Electroch Commun* **2** (2000) 130.
6. E. Carreto, C. Pina, H. Arriola, C. Barahona, N. Nava, V. Castano, *J Radioanal Nucl Ch*, **250** (2001) (3) 453.
7. P. Tartaj, T. González-Carreño, C. J. Serena, M. Ocana *J Solid State Chem*, **128** (1997) 102.
8. V. V. Kriventsov, D. I. Kochubey, Y. V. Maximov, I. P. Suzdalev, M. V. Tsodikov, J. A. Navio, M. C. Hidalgo, G. Colon., *Nucl Instrum Meth A*, **470** (2001), 341.
9. T. Žák, in *Mössbauer Spectroscopy in Materials Science*, edited by M. Miglierini & D. Petridis, (Dordrecht: Kluwer Academic Publishers) 1999, p 385.
10. R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Use*. Weinheim: VCH, 1996, pp. 120-123.

a) m-ZrO₂

b) -Zr



c) -Fe

d) ZrH₂

Obrázek. 5. Difraktogram prášku ZrH₂+ferihydrit po homogenizaci při 620 °C s upřesněnými parametry nalezených fází.