

ORDEN LOCAL EN HfN OBTENIDO POR TRABAJO MECANICO

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

Se produjeron polvos nanocristalinos de HfN por trabajo mecánico de polvos de Hf puro en atmósfera de N₂, utilizando un molino vibratorio. Las fases obtenidas fueron caracterizadas por difracción de rayos X y el orden de corto alcance por correlaciones angulares perturbadas (PAC). Los difractogramas evidenciaron la absorción de N en la matriz del Hf (hP2) y la transformación al HfN (cF8). La variación de la presión con el tiempo de molido muestra que la reacción de nitruración ocurre a partir de un dado tamaño de grano y concentración de nitrógeno. La concentración de N absorbido tiende asintóticamente a 44 at%. Indicando que el HfN se forma con aproximadamente un 20% de vacancias de N. Los espectros PAC presentan una ancha distribución de gradientes de campo eléctrico con valor medio diferente de cero, típica de entornos de átomos de Hf desordenados. Cálculos realizados mediante un modelo de cargas puntuales llevan a la conclusión, que la presencia de vacancias de N y Hf próximas a los átomos de Hf son las responsables de la aparición de gradientes de campo eléctrico distintos de cero.

Nanocrystalline HfN has been produced by milling pure Hf powder in a vibratory mill under a N₂ atmosphere. The obtained phases were characterized by X ray diffraction and their short range order by perturbed angular correlations. The diffraction patterns showed the N absorption by the Hf matrix (hP2) and its transformation to HfN (cF8). The pressure variation during milling indicated that this transformation started at a given grain size and N concentration. The absorbed N concentration reached asymptotically 44at%, evidencing that HfN forms with about 20%N vacancies. The angular correlation spectra displayed a wide quadrupole frequency distribution centered around a non zero value, characteristic of disordered Hf environments. Electric field gradient calculations, within a point charge model, lead to the conclusion that N and Hf vacancies around Hf probes are responsible for the observed quadrupole frequency distribution.

INTRODUCCION

La formación de nitruros de metales IVb (Ti, Zr) por reacción sólido-gas activada mecánicamente es un fenómeno conocido desde hace unos años^{1,2}. Los trabajos reportados han sido orientados principalmente al estudio de las propiedades estructurales de largo alcance, conociéndose poco de la evolución del orden local.

Recientemente hemos reportado la formación de nitruros de Hf por molido de polvos de Hf bajo flujo de N₂. El proceso involucra el llenado aleatorio de sitios octaédricos en la matriz de Hf con N y la transformación desde la fase hexagonal (hP2) a la cúbica HfN (cF8), posiblemente por deslizamientos de planos como consecuencia de los impactos³.

El objetivo de este trabajo fue estudiar la reacción de nitruración del Hf bajo molienda en atmósfera de N₂. Con el propósito de comprender cualitativamente la evolución del orden local los resultados experimentales fueron comparados con un modelo de cargas puntuales.

EXPERIMENTAL

Polvos de Hf puro (99.67%, -325mesh) fueron molidos en atmósferas de N₂ o Ar, en un cilindro de acero (7.5 cm³) con una bola de acero ($\phi = 12$ mm), usando un molino vibratorio (Retsch MM2), operando entre 25 y 30 Hz. Las moliendas se realizaron bajo flujo constante (1burbuja/s) o a volumen constante. En el segundo caso se utilizó un sensor de presión y una cámara de gas conectados al cilindro a través de mangueras. El cilindro fue sellado por un o-ring. La relación de masas bola/polvo fue aproximadamente 7:1.

La estructura de las partículas de polvo fue examinada mediante difracción de rayos X (XRD) usando un difractómetro Philips PW1710 con radiación Cu K α .

Las muestras fueron irradiadas con neutrones térmicos para obtener la actividad requerida del isótopo ¹⁸¹Hf para las experiencias PAC. Los espectros PAC obtuvieron en un espectrómetro convencional⁴ con dos detectores centelladores de CsF dando una resolución temporal de 0.8ns. Luego de sustraídas las coincidencias casuales, los espectros temporales correspondientes a ángulos de 90° y 180° entre detectores fueron combinados para formar la relación:

$$R(t) = \frac{2[N(180^\circ, t) - N(90^\circ, t)]}{[N(180^\circ, t) + 2N(90^\circ, t)]} = A_2^{\text{exp}} G_2(t)$$

El factor de perturbación G₂(t) contiene toda la información sobre las interacciones hiperfinas en el sitio del átomo sonda. Fue determinado por medio del ajuste de los datos experimentales por funciones teóricas propuestas.

Todas las experiencias fueron a temperatura ambiente.

RESULTADOS

La figura 1 muestra la presión de N₂ y el número de moles de N absorbidos respecto al número de moles de Hf, en función del tiempo de molido. Este último fue determinado considerando que el volumen se mantuvo constante y atribuyendo a la absorción la disminución de la presión. Los tramos horizontales de estas curvas corresponden a tiempos en los cuales se detuvo la molienda (no ocurrió absorción). Se observa, además, una primera etapa lineal seguida de otra de forma sigmoidal. En la etapa inicial ocurre una fuerte reducción del tamaño de grano y la eventual reacción de nitruración. Para aclarar este comportamiento y tratando de separar ambos

procesos se realizó una molienda previa en atmósfera de Ar (figura 2). Los polvos premolidos de tamaño de grano del orden de los 6 nm fueron expuestos al N₂ por 12h a una presión de 2 atmósferas, no observándose una absorción apreciable. Luego se inició una molienda por 8 h en N₂ a volumen constante. Los resultados obtenidos, figura 2, no mostraron la etapa inicial.

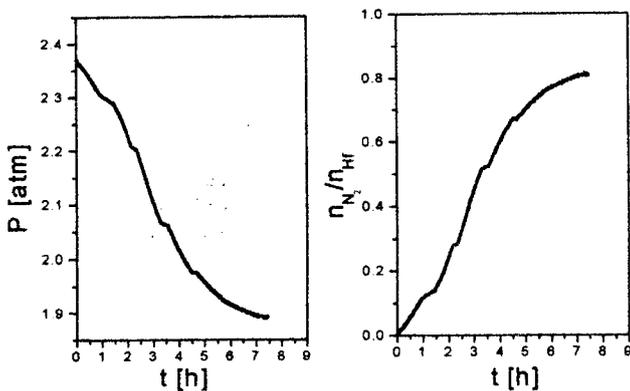


Figura 1. Variación de la presión y número de moles de N₂ absorbidos respecto a los de Hf con el tiempo de molido.

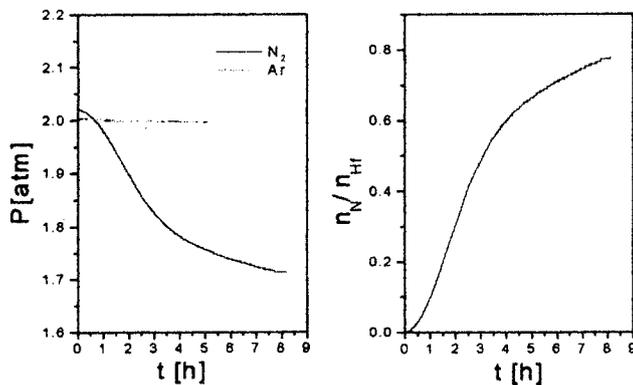


Figura 2. Variación de la presión (Ar o N₂) y número de moles de N₂ absorbidos respecto a los de Hf con el tiempo de molido.

En los difractogramas correspondientes a las muestras molidas 2 y 2,66 h (figura 3), se observa la coexistencia de la fase cúbica HfN y hexagonal α -Hf. A las 2,66 h solo se observa el pico de mayor intensidad del α -Hf correspondiente a la familia de planos (101). Los patrones de difracción de las muestras molidas 7 y 8 h indican solamente la presencia de HfN. Resultados análogos se obtuvieron para polvos molidos bajo flujo de N₂³. En todos los casos los tamaños de grano del HfN estimados a partir de rayos X son del orden de 6 nm y el parámetro de red de 0.4525nm. Este último es consistente con una concentración aproximada de 44 at%N.

Se realizó, además, una molienda de 1 h bajo flujo de N₂. El difractograma correspondiente, figura 4, solo evidenció la presencia α -Hf. Los valores estimados de los parámetros de red ($a = 0.3209$ y $c = 0.5065$ nm) son consistentes con una concentración de N menor a 5 at%⁵. El tamaño de grano calculado fue del orden de los 10 nm.

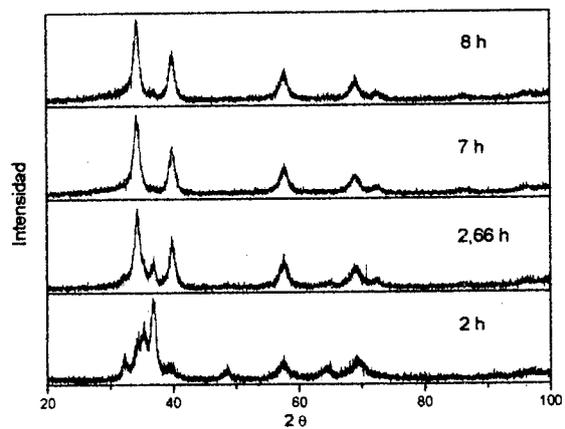


Figura 3. Patrones XRD correspondientes a muestras con distintos tiempos de molido en atmósfera de N₂ a volumen constante.

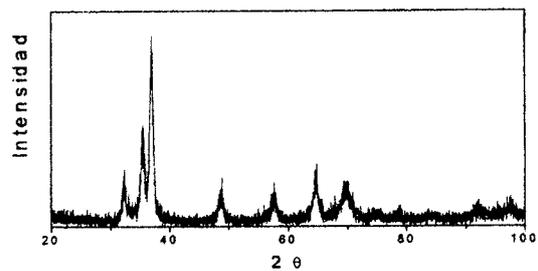


Figura 4. Patrón XRD correspondiente al Hf molido 1 h bajo flujo de N₂.

Los espectros PAC de las muestras de HfN, obtenidas por molido bajo flujo de N₂ por distintos tiempos, presentan una ancha distribución de gradientes de campo eléctrico y en consecuencia de frecuencias de interacción cuadrupolar ω_Q con un valor medio alrededor de 84Mrad/s. Esto es consistente con entornos de Hf muy desordenados. En la figura 5 se muestra un espectro típico, correspondiente a la muestra molida 3h y su transformada de Fourier. Este espectro de frecuencias es una función conocida de ω_Q y del parámetro de asimetría η . En un experimento adicional se verificó que esta distribución de gradientes de campo eléctrico es producto de la molienda y nitruración y no del daño por la irradiación³.

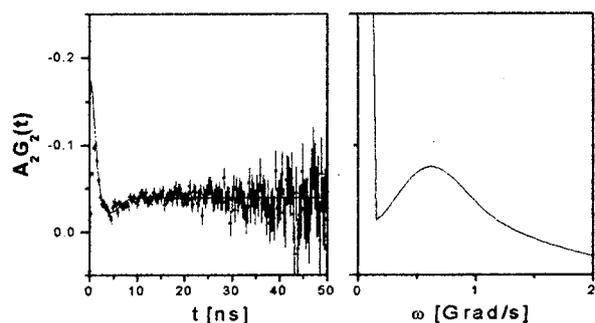
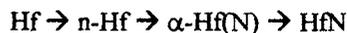


Figura 5. Espectro PAC y su transformada de Fourier para el Hf molido 3 h bajo flujo de N₂.

DISCUSION

Los polvos molidos en Ar no presentaron una absorción apreciable. Tampoco se observó absorción cuando estos fueron puestos en atmósfera de N₂. Al comenzar la molienda no se observó la primera etapa, en la cual la absorción es proporcional al tiempo de molido. Por otra parte, polvos molidos en flujo de N₂ 1 h solo evidenciaron la presencia de una solución sólida intersticial de N en α -Hf. Estos resultados indicarían que la reacción de nitruración es activada mecánicamente cuando el tamaño de grano alcanza un valor crítico.

De lo dicho anteriormente la secuencia de transformaciones que sufre el Hf bajo molienda en atmósfera de N₂ se puede esquematizar:



Donde n indica nanocrystalino.

Los espectros PAC de todas las muestras son consistentes con entornos de Hf desordenados que producen una distribución de gradientes de campo eléctrico y en consecuencia de frecuencia cuadrupolares. El apartamiento de estos parámetros de los valores esperados para una estructura cúbica ($V_{ZZ} = 0.0$ y $\omega_Q = 0.0$) presenta una aparente discrepancia con los resultados XRD y poca diferencia con los correspondientes al Hf hexagonal. En este caso es necesario aclarar que el poder dispersor de Hf es del orden de 10 veces mayor al del N, por lo tanto XRD indica prácticamente el ordenamiento de los átomos de Hf. Por el contrario, el gradiente de campo eléctrico es una magnitud de naturaleza local, que depende inversamente del cubo de la distancia al átomo sonda y en consecuencia será influido principalmente por las primeras capas de coordinación.

Para aclarar este punto se realizaron cálculos basados en dos modelos de cargas puntuales. En el primero evaluamos la influencia de los átomos cercanos a la superficie de los granos frente a los del interior, para distintos tamaños de granos. Para esto se generó una red de HfN y se extendió en forma de modelar un grano esférico, se ordenó en capas. Se calculó el gradiente de campo eléctrico y ω_1 (perteneciente al espectro de Fourier), partiendo desde el átomo de Hf ubicado en el centro hasta los átomos superficiales. Los resultados para ω_1 se muestran en la figura 6. En esta se observan valores apartados de cero en una pequeña región próxima a la superficie. Un histograma del número de átomos de Hf que experimentan una dada frecuencia ω_1 , indica que la gran superficie generada por la microestructura nanométrica no es en principio la responsable de apartar el valor medio de la distribución de cero (figura 7).

En el segundo modelo se analizaron los efectos de la presencia de vacancias en ambas subredes y se simuló el espectro de Fourier. Para ello se generaron granos esféricos en forma similar a la anterior, pero en este caso se ubicaron aleatoriamente vacancias en ambas subredes. Los cálculos se realizaron respecto al átomo central, repitiéndose un número tal de veces que permitiera incluir la mayor cantidad de configuraciones para una dada proporción de vacancias. La convergencia con el radio se analizó calculando capa a capa, en este caso se observó que los valores no diferían demasiado luego de 5 capas

aproximadamente. Los cálculos se extendieron a varias concentraciones de vacancias.

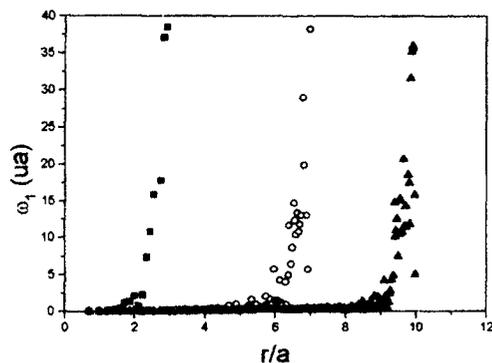


Figura 6. Valores de la frecuencia ω_1 en función de la posición del átomo sonda para distintos valores de r/a

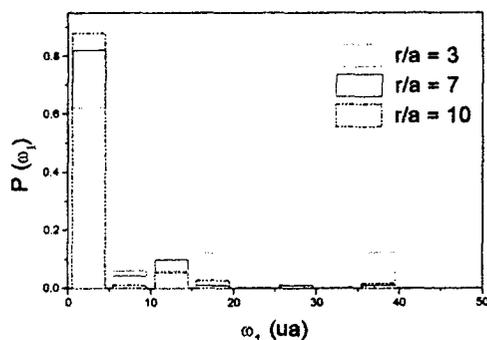


Figura 7. Histograma del número de átomos que experimentan un dado valor de ω_1 .

Observando la curva de átomos de N absorbidos respecto de los de Hf en función del tiempo de molido se ve que tiende a 0.8 (44at%), lo que indicaría que el HfN se forma con un porcentaje de vacancias en la subred de N del orden del 20%. El espectro de Fourier simulado para dicha concentración (figura 8) señala, dentro de las limitaciones del modelo, que la existencia de vacancias de N no sería suficiente para producir distribuciones de frecuencias como las observadas.

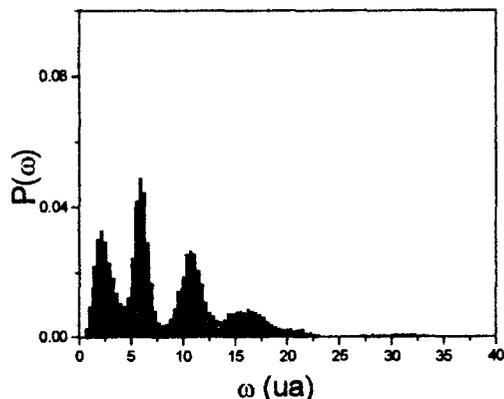


Figura 8. Espectro de Fourier calculado para un 20% de vacancias en la subred de N en el HfN

Se agregaron entonces vacancias a la subred de Hf, los resultados preliminares (figura 9) muestran que podrían ser las responsables de las distribuciones obtenidas experimentalmente. Es necesario aclarar que en equilibrio térmico el HfN se forma con un 13% de vacancias en ambas subredes. Debido a que la transformación durante la molienda ocurre fuera de equilibrio se espera que estas concentraciones sean aún mayores.

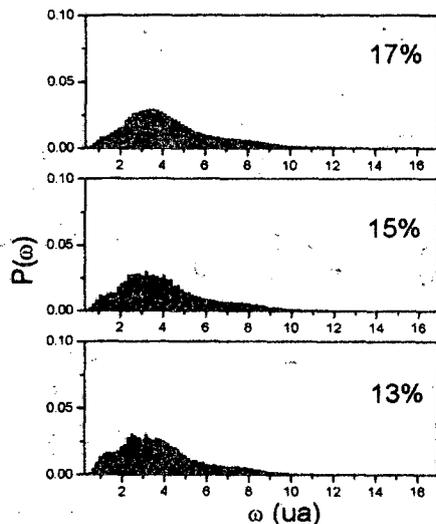


Figura 9. Espectro de Fourier calculado para distintas concentraciones de vacancias en la subred de Hf en el HfN.

CONCLUSIONES

La fuerte reducción del tamaño de grano en la primera etapa del molido sería consecuencia exclusiva de la molienda e independiente del gas presente.

El nitrógeno se disociaría en la superficie y sería absorbido por efecto del trabajo mecánico. Este promueve el cambio estructural de la red hexagonal a la cúbica, aún antes de alcanzar el límite de solubilidad.

El HfN se formaría con una gran concentración de vacancias. Los cálculos realizados indicarían que las vacancias serían las responsables de las anchas distribuciones observadas para el gradiente de campo eléctrico y de la frecuencia de interacción cuadrupolar.

REFERENCIAS

- ¹ Calka A. and Williams J., Material Science Forum, **88-90**, 787 (1992).
- ² Eskandarany M., Sumiyama K. and Suzuki K., Material Science Forum, **88-90**, 801 (1992).
- ³ L.Mendoza Zélis, M.A. Bab, L.C. Damonte and F. H. Sánchez; Mat. Sci. Forum **312-314**, pp 179(1998).
- ⁴ A. Pasquevich, F. Sanchez, A. Bibiloni, J. Desimoni and A. R. López García; Phys. Rev. B **27**, **225-227**, pp.401 (1996).
- ⁵ H. Okamoto Bulletin of Alloy Phase Diagrams **11** pp 146-149, (1990).