



Estudio de la evolución estructural y μ estructural del cuasicristal $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ sometido a procesos de molienda mecánica

M. Pillaca*¹ y C. V. Landauro¹

¹*Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú*

Recibido 17 abril 2012 – Aceptado 18 mayo 2012

En el presente trabajo se realiza un estudio sistemático, mediante difracción de rayos X y espectroscopia Mössbauer, de la variación de los parámetros estructurales e hiperfinos durante el proceso de molienda mecánica del cuasicristal icosaédrico $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$. Para tal fin, las muestras fueron preparadas con la técnica de horno de arco voltaico y sometidos luego a un tratamiento térmico. Posteriormente, las muestras fueron nanoestructuradas en un molino vibratorio de alta energía durante 5, 10, 15, 20, 45, 50 y 60 horas. Los resultados de difracción de rayos X muestran la estabilidad de las muestras nanoestructuradas. Asimismo, los espectros Mössbauer indican el incremento de los sitios de hierro en las fronteras de grano debido al proceso de molienda.

Palabras claves: Cuasicristal, horno de arco, difracción de rayos-X, espectroscopia Mössbauer.

Study of structure and μ structure evolution of $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ quasicrystal subjected to ball milling processes

In the present work we perform the systematic study, employing X-ray diffraction and Mössbauer spectrometry, of the variation of the structural and hyperfine parameters during the milling process of the icosahedral $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ quasicrystal. For this purpose, the samples were prepared by arc-furnace technique followed by heat treatment. Then, the samples were nanostructured in a high energy ball milling equipment during 5, 10, 15, 20, 45, 50 and 60 hours. The X-ray diffraction patterns show the stability of the nanostructured samples. Furthermore, the Mössbauer spectra indicate the increase of the Fe-sites in the grain boundary during the milling process.

Keywords: Quasicrystal, arc-furnace, X-ray diffraction, Mössbauer spectrometry.

El descubrimiento de los cuasicristales, en 1984 por Shechtman [1], cambió el concepto de la cristalografía clásica debido a que estos materiales presentaban simetrías de rotación de orden cinco y orden a largo alcance sin periodicidad [2].

Estas dos características estructurales trajeron como consecuencia nuevas propiedades físicas diferentes a las esperadas en sus contrapartes cristalina y amorfa. Más aún, el descubrimiento de los cuasicristales termodinámicamente estables permitió un mejor entendimiento de estos sistemas. En particular, el cuasicristal icosaédrico Al-Cu-Fe en la composición nominal $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ descubierto por Tsai y colaboradores [3] trajo consigo mucha atención debido a sus excelentes propiedades físicas.

Algunas de estas propiedades son su bajo coeficiente de fricción, alta dureza, baja energía superficial, entre

otros [4]. Sin embargo, se ha reportado que la posibilidad de mejorar, aún más, las propiedades físicas de diversos materiales y en consecuencia repotenciar y/o ampliar sus aplicaciones tecnológicas es reduciendo su tamaño de grano a escalas nanométricas [5].

Así, para reducir el tamaño de grano existen diversas técnicas entre las cuales se encuentran la solidificación rápida, la deposición física y química de vapor, la molienda mecánica, entre otros. La técnica de la molienda mecánica se ha convertido en una de las técnicas más utilizadas debido a su versatilidad y su bajo costo de producción [6].

Por ello, este trabajo como una continuación de trabajos previos [7,8] se busca realizar un estudio sistemático de la evolución estructural y μ estructural de la fase cuasicristalina $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ obtenida mediante la técnica de molienda mecánica realizada en un rango am-

*mirthapq@gmail.com

plio rango de tiempo, desde 5 hasta aproximadamente 60 horas.

Experimento

A continuación se describe brevemente la síntesis y la nanoestructuración de la fase cuasicristalina icosaédrica del Al-Cu-Fe, la cual sigue el proceso descrito con mayor detalle en los trabajos previos publicados [7–9]. El cuasicristal icosaédrico, en la composición nominal $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$, fue sintetizado mediante la técnica de horno de arco seguido de un tratamiento térmico. Posteriormente la muestra cuasicristalina fue molida en un molino vibratorio de alta energía (SPEX 8000) por períodos de 5, 10, 15, 20, 45, 50 y 60 horas. A diferencia de los trabajos previos realizados por J. Quispe y colaboradores [7,8] y M. Taquire [9] esta vez se agregó dos gotas de etanol al inicio de la molienda así como en intervalos de cada 30 minutos con el fin de reducir la adherencia de los elementos dúctiles, en particular el aluminio, con los medios de molienda como por ejemplo, las paredes del contenedor y las billas [10].

Para la caracterización, mediante la difracción de rayos X (DRX) y la espectroscopia Mössbauer de transmisión (EMT), de las muestras cuasicristalinas a cada intervalo de tiempo, es decir, para 5, 10, 15, 20, 45, 50 y 60 horas de molienda, se extrajo aproximadamente 10 mg de la muestra del contenedor para no variar la razón inicial de masa muestra/billas (1/7). Las medidas de difracción de rayos X fueron llevadas a cabo en un difractómetro Bruker modelo D8 Focus utilizando una radiación $\text{Cu K}\alpha$ a 40 kV y 40 mA. Los espectros Mössbauer fueron tomados a temperatura ambiente en un espectrómetro con geometría de transmisión. La fuente utilizada fue el Co^{57} en una matriz de Rh. Los corrimientos isoméricos son calculados con respecto al hierro metálico ($\alpha\text{-Fe}$).

Resultados y discusión

El patrón de difracción para la muestra cuasicristalina $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ antes del proceso de la molienda muestra los picos de difracción correspondientes a la fase icosaedra, los cuales pueden ser indexados con los índices propuestos por Cahn y colaboradores [11], ver figura 1.

Asimismo, los difractogramas correspondientes a las muestras cuasicristalinas molidas a diferentes intervalos de tiempo, entre 5 a 60 horas, se muestran en la figura 2. Se puede notar que la intensidad relativa de los picos disminuye rápidamente luego de 5 horas de molienda mientras que a mayores tiempos de molienda estas intensidades disminuyen muy lentamente. Además, el aumento del ensanchamiento de los picos de difracción

comparado con el pico de difracción correspondiente a la muestra inicial, figura 1, indica una clara reducción del tamaño de grano.

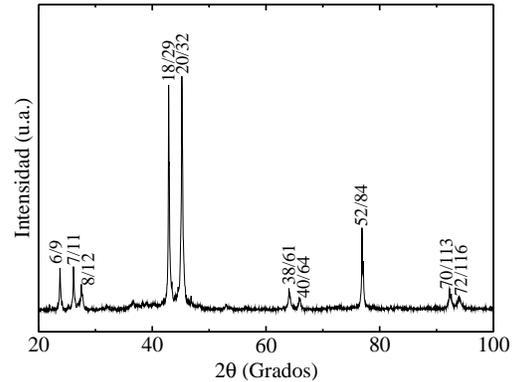


Figura 1: Difractograma de rayos X de la fase cuasicristalina del $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ antes de la molienda (muestra 0h), donde se muestra la indexación de los picos característicos de la fase cuasicristalina.

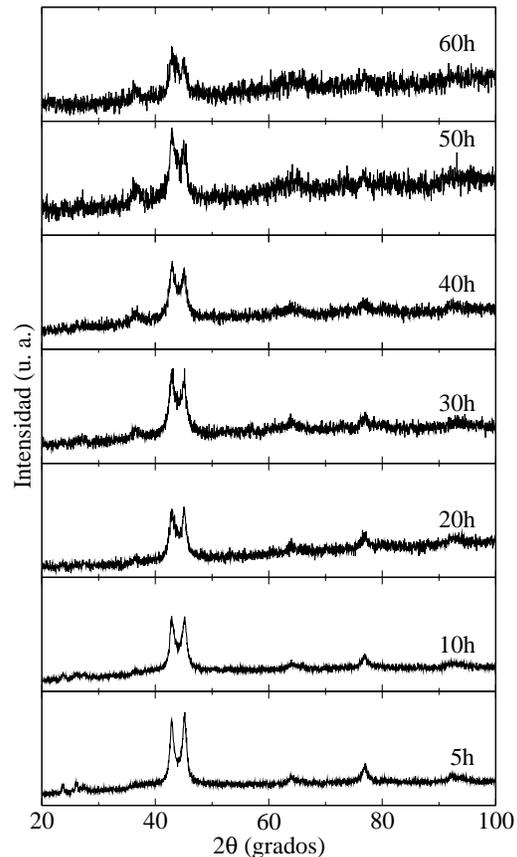


Figura 2: Difractogramas de rayos X de la aleación $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ molida a diferentes tiempos de molienda.

En trabajos previos [7, 8] se obtuvo tamaños de grano del orden de ~ 10 nm luego de 5 horas de molienda. Dicho resultado se reproduce en el presente trabajo; además, para tiempos de molienda mayores la variación del tamaño de grano es mínima, alcanzando valores de ~ 8 nm. Un análisis más detallado de los difractogramas mostrados en la figura 2 para tiempos de molienda desde 5h hasta 60h, muestra que aparentemente no hay una clara formación de nuevos picos indicando que la fase cuasicristalina $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ es estable bajo estas condiciones de molienda. Sin embargo, no se descarta la posibilidad de que a 60 horas de molienda se empiece a formar una nueva fase, esto se induce por la presencia de un pequeño pico de difracción a 43° .

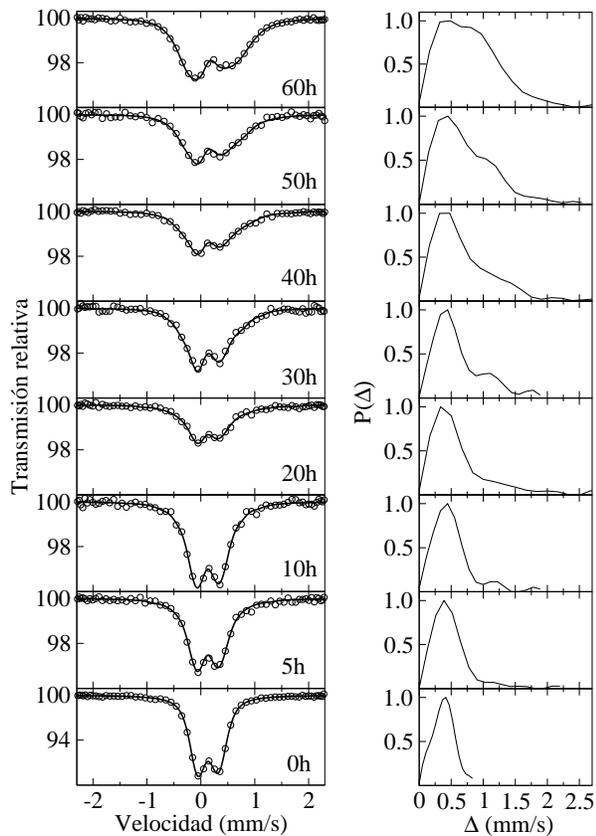


Figura 3: Espectros Mössbauer de la aleación cuasicristalina $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ molida a diferentes tiempos de molienda, la línea sólida indica el ajuste de los espectros Mössbauer. A la derecha se indican las correspondientes distribuciones de los desdoblamientos cuadrupolares $P(\Delta)$ para cada caso.

Se sabe que las fases cristalinas como $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, Al_2Cu y $\text{Al}(\text{Cu},\text{Fe})$, afines a las fases cuasicristalinas, presentan sus picos máximos de intensidad entre las posiciones angulares 42° - 45° junto a las fases cuasicristalinas y son reportadas frecuentemente en la lite-

ratura [12–14]. Asimismo, Nasu y colaboradores [15] reportaron una transición de la fase cuasicristalina $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ a una fase amorfa después de 200 horas de molienda en un molino convencional de billas. Estas diferencias de los productos finales después de un cierto período de tiempo de molienda depende muchas veces de las condiciones utilizadas durante el proceso: la relación de masa de muestra/billas, el tipo de molino y contenedor, entre otros.

Los espectros Mössbauer correspondiente a los diferentes tiempos de molienda se muestran en la figura 3. En el espectro Mössbauer de la muestra inicial, cero horas de molienda, se observa un doblete, lo cual indica un comportamiento paramagnético característico de esta fase cuasicristalina icosaedra Al-Cu-Fe [16, 17].

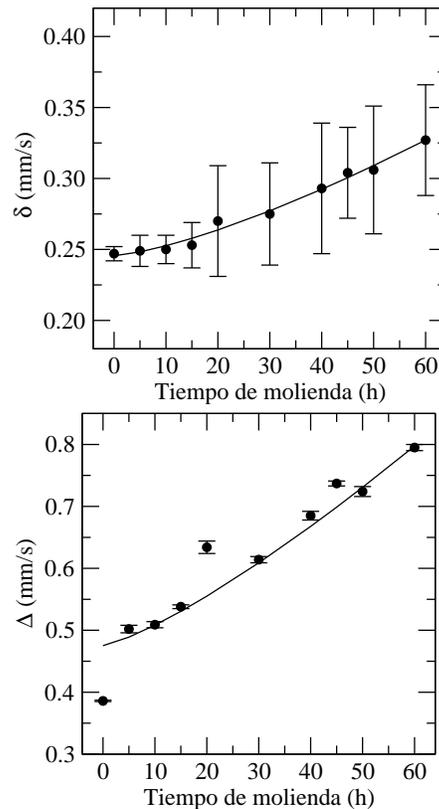


Figura 4: Variación de los parámetros hiperfinos en función del tiempo de molienda de la muestra cuasicristalina $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$. Las líneas sólidas indican un ajuste tipo ley de potencias de la relación δ , Δ con el tiempo de molienda.

A medida que se aumenta el tiempo de molienda se observa que este doblete se va haciendo más asimétrico y a la vez más ancho, sobre todo luego de 50 h de molienda. Según R. A. Dunlap y D. W. Lawther [18], la asimetría podría estar correlacionada a la posible presencia de fases afines a la fase cuasicristalina. El aumento

de los parámetros hiperfinos, corrimiento isomérico, δ , y desdoblamiento cuadrupolar, Δ , con el incremento del tiempo de molienda se muestra en la figura 4. Las líneas sólidas indican un ajuste tipo ley de potencias de la relación δ , Δ con el tiempo de molienda.

Este incremento de los parámetros hiperfinos (δ , Δ) se debería a varios factores, entre ellos: el desorden intrínseco propio de los cuasicristales, la reducción del orden cuasiperiódico de largo alcance, la reducción del tamaño de grano y, en consecuencia, el aumento de las fronteras de grano y por último el incremento de nuevos sitios de hierro, en acuerdo con trabajos similares para tiempos pequeños de molienda [8].

Este aumento de sitios de Fe se ve reflejado también en las curvas de distribución $P(\Delta)$ de la figura 3 en donde se puede diferenciar claramente que a medida que aumenta el tiempo de molienda una sub-distribución centrada en $\Delta=1.00$ mm/s, adicional a la subdistribución en $\Delta=0.45$ mm/s correspondiente a la fase cuasicristalina, se va haciendo más notoria. Esta nueva sub-distribución podría estar relacionada a los nuevos sitios de hierro que se estarían formando en las fronteras de grano.

Nasu y colaboradores [15], trabajando en el sistema cuasicristalino $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$, obtuvieron curvas de distribución similares asociando a esta nueva sub-distribución una fase amorfa formada a apartir de 40

horas de molienda.

Conclusiones

En el estudio sistemático realizado incrementando el tiempo de molienda hasta 60 horas hemos observado que la fase cuasicristalina $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$ es estable estructuralmente. Así, a pocas horas de iniciado el proceso de molienda mecánica se logra reducir el tamaño de grano promedio de la muestra al orden de 10 nm. Sin embargo, para tiempos mayores de molienda la variación del tamaño de grano promedio es mínima, alcanzando valores de 8 nm.

Asimismo, se observa que el proceso de molienda mecánica induce el incremento de sitios de hierro en las fronteras de grano.

Agradecimientos

M. P. agradece a la Asociación *Familia Zuñiga y Rivero* por el apoyo económico mediante el Programa de Becas para estudios de maestría en la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM. Asimismo, los autores agradecen el soporte financiero del Vicerrectorado de Investigación de la UNMSM a través del Proyecto de Investigación Con-Con Nro. 111301011.

Referencias

- [1] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias y J. W. Cahn; Phys. Rev. Lett. **53**, 1951 (1984).
- [2] Ch. Janot y J. M. Dubois; J. Phys. F: Met. Phys. **18**, 2303 (1988).
- [3] A. Tsai, A. Inoue y T. Masumoto; J. Mater. Sci. Lett. **6**, 194 (1987).
- [4] Elina Huttunen-Saarivirta, J. Alloys Compd. **363**, 150, (2004).
- [5] C. C. Koch, Ann. Rev. Mater. Sci. **19**, 121 (1989).
- [6] C. Suryanarayana, Progr. Mater. Sci. **46**, 1, (2001).
- [7] J. Quispe-Marcatoma, C. V. Landauro, M. Taquire, Ch. Rojas Ayala, M. Yaro y V. A. Peña Rodríguez; Hyperfine Interact. **195**, 105 (2010).
- [8] J. Quispe-Marcatoma, C. Rojas-Ayala, C. V. Landauro, M. A. de Sousa, F. Pelegrini, M. Taquire, V. A. Peña Rodríguez y E. M. Baggio-Saitovitch; Hyperfine Interact. **203**, 1, (2010).
- [9] M. Taquire, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú (2009).
- [10] S. Yin, Materials Sci. Eng. A **465**, 95 (2007).
- [11] J. W. Cahn, D. Shechtman y D. Gratias; J. Mater. Res. **1**, 13 (1986).
- [12] F. X. Zhang y W. K. Wang; J. Alloy and Compd. **240**, 256 (1996).
- [13] N. K. Mukhopadhyay, Vinod Kurup, V. C. Srivastava, P. B. Joshi y R. K. Mandal; J. Non-cryst. Solids **334-335**, 52 (2004).
- [14] F. Turquier, V. D. Cojocaru, M. Stir, R. Nicula y E. Burkel; J. Non-Cryst. Solids **353**, 3417 (2007).
- [15] S. Nasu, M. Mieglierini, K. N. Ishihara y P. H. Shingu; J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 3766 (1992).
- [16] Z. M. Stadnik y G. Stroink; Phys. Rev. B **37**, 6827 (1988).
- [17] V. Srinivas y R. A. Dunlap; Phil. Mag. B **64**, 475 (1991).
- [18] R. A. Dunlap y D. W. Lawther; Mat. Sci. Eng. **10**, 141 (1993).