

La espectroscopia Mössbauer de algunas fases en el sistema Fe-Cr-O y de capas de óxido sobre aleaciones Fe-Cr

K. VOLENÍK Y M. SEBERÍNI

Inst. Estatal de Investigaciones para la Protección de Materiales "G. V. Akimov" y Dpto. de Física y Técnica Nuclear, Universidad Técnica Eslovaca, Checoslovaquia

Recibido: 21 de febrero de 1981

ABSTRACT. Two series of solid solutions of iron and chromium oxides were studied by Mössbauer spectroscopy in order to obtain standard spectra, which could be used in the investigation of the oxide films on Fe-Cr alloys. Synthetically prepared samples of two oxide phases, rhombohedral corundum-type $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ and cubic spinel-type $\text{Fe}_{3-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$, were used in the measurements. In addition, the Mössbauer spectra of oxide films produced by oxidation of three Fe-Cr alloys at 920°C were determined. The results enabled to identify the phases present in the oxide films and, taking into account the lattice parameters of individual phases, to determine semi-quantitatively their composition.

RESUMEN. Con motivo de obtener los espectros Mössbauer standards aplicables para el estudio de capas de óxidos sobre aleaciones Fe-Cr, se investigaron dos series de soluciones sólidas de óxidos de hierro y cromo. Las probetas de trabajo eran de la fase romboédrica del tipo de corundo $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ y de la fase cúbica del tipo de espinela $\text{Fe}_{3-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$, preparadas sintéticamente. Además se midieron los espectros Mössbauer de las capas producidas por la oxidación de tres aleaciones Fe-Cr a 920°C. Los resultados dieron la posibilidad de identificar las fases presentes en las capas y, tomando en consideración los parámetros de la red de fases individuales, determinar semi-cuantitativamente su composición.

INTRODUCCION

La espectroscopia Mössbauer es capaz de proporcionar importantes informaciones sobre la estructura de varios tipos de óxidos y contribuir sustancialmente al conocimiento de los productos de la oxidación de varios metales y aleaciones, sobre todo de aceros. Por lo que se refiere a los productos de oxidación a temperaturas elevadas de Cr— y

Cr—Ni—aceros, éstos se componen en la mayoría de los casos de dos fases: la fase de estructura romboédrica del tipo de corundo y la fase de la estructura cúbica del tipo de espinela. Se trata prácticamente de soluciones sólidas de óxidos de hierro y cromo, aunque otros elementos, los cuales contiene el acero, también pueden tomar cierta parte en el proceso de la oxidación. Sin embargo, los elementos como Ni, Mn, Si, cuyas concentraciones en muchos aceros son relativamente altas, se pueden tomar por impurezas insignificantes en los productos de oxidación en algunos casos. Las soluciones solidas de óxidos de hierro y cromo de forma pura se encuentran en los productos de oxidación de aleaciones binarias Fe—Cr. Las fórmulas de las dos fases se pueden expresar como $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 2$), presentando la fase romboédrica y $\text{Fe}_{3-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 2$) — la fase cúbica.

La estructura de las dos fases se ha estudiado sobre todo por la difracción de rayos X. Los parámetros de la red se han medido no sólo en los óxidos puros de hierro y cromo, sino también en sus soluciones solidas¹⁻⁴. En la fase romboédrica, los parámetros de la red dependen de manera monótona del valor de x ¹. Al contrario, la dependencia monótona no existe en la fase cúbica²⁻⁴ y por eso la medición de la constante de la red no es suficiente para la determinación unívoca de y .

El objetivo de este trabajo fue la determinación de los espectros Mössbauer de las dos fases en todo el intervalo de los posibles valores de x , y . Para eso sirvieron las probetas preparadas sintéticamente. Además, el objetivo fue también la determinación de los espectros de algunas capas típicas reales de los productos de la oxidación de aleaciones Fe—Cr.

PARTE EXPERIMENTAL

Las probetas de las fases $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ y $\text{Fe}_{3-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$ se prepararon sintéticamente en el Instituto de Física de Sólidos (actualmente Instituto de Física, Academia de Ciencias Checoslovaca). Las probetas de la fase romboédrica se prepararon en la forma de pelets prensados de las mezclas de polvos de α — Fe_2O_3 y Cr_2O_3 en la atmósfera del ambiente a temperatura entre 1320°C (probetas ricas en hierro) y 1450°C (probetas ricas en cromo) durante 24 horas. Las probetas de la fase cúbica se prepararon de modo análogo de polvos de α —Fe, α — Fe_2O_3 y Cr_2O_3 ; el tratamiento tér-

mico se llevó a cabo 220 horas a 1000°C en una ampolla de cuarzo evacuada y sellada, excepto la magnetita pura que se preparó durante 130 horas a 960°C. Se prepararon seis probetas de la fase romboédrica y siete probetas de la fase cúbica con los siguientes valores de x , y :

$x = 0,00; 0,29; 0,61; 0,96; 1,33; 1,64$

$y = 0,00; 0,33; 0,61; 1,00; 1,25; 1,56; 1,96$

Estos valores de x , y resultaron del análisis químico después de la preparación de las probetas. La fase romboédrica no pudo ser investigada en el caso de $x = 2,00$ ya que Cr_2O_3 no contiene hierro y no exhibe un espectro Mössbauer.

Todos los reactivos utilizados en la preparación de las probetas eran analíticamente puros.

Por la difracción de rayos X no se encontraron ningunas fases ajenas en las probetas.

Para la preparación de las capas reales de óxidos sirvieron tres aleaciones Fe—Cr. Los valores de la concentración de cromo (% en peso) eran los siguientes: 7,7 (aleación I); 12,7 (II); 16,6 (III). Los valores típicos de la concentración de impurezas se determinaron en la aleación II (% en peso): Al 0,016; C 0,014; Mn < 0,01; Ni < 0,01; P 0,008; S 0,003; Si < 0,01; Ti < 0,01. Después de los tratamientos metalúrgicos, en particular la eliminación en frío y el recocido en vacío (0,1 Pa) 4 horas a 825°C, la superficie de las aleaciones se pulieron anódicamente 10 minutos a 0,4A/cm² y 60°C en el electrólito.

510 ml H_3PO_4 (85%)

355 ml H_2SO_4 (conc.)

135 ml glicerina

Por este tratamiento se disolvió una capa superficial de la aleación, cuyo espesor era aproximadamente 20 μm .

La oxidación de aleaciones Fe — Cr se llevó a cabo en la atmósfera ambiente a 920°C durante 20 minutos (aleaciones I, II) o 60 minutos (aleación III). Las capas de óxidos se separaron de la fase metálica en la solución de yodo en metanol (80 g/l)⁵.

Las probetas de óxidos sintéticos así como capas reales separadas de las aleaciones Fe—Cr se pulverizaron y mezclaron con polvo de polimetilmetacrilato. De la mezcla se prensaron pastillas a 130°C, las cuales se utilizaron para la medición de los espectros Mössbauer en transmisión. La cantidad de óxidos en cada pastilla correspondió aproximadamente a 15mg/cm² de hierro.

Las mediciones de los espectros Mössbauer se llevaron a cabo en un espectrómetro de aceleración constante, compuesto de un modificado sistema de movimiento AME-5 (ELRON ELECTRONIC INDUSTRIES) y del analizador SA 41 (INTERTECHNIQUE) con 400 canales. La fuente de la radiación era ⁵⁷Co en Cr. Por medio del detector ND—204 (KFKI) con un cristal NaI (TI) se registra la radiación γ de energía de 14,4 KeV.

Los parámetros de la red de capas separadas se determinaron por la difracción de rayos X usando el método descrito anteriormente⁶. Las probetas (pastillas de diámetro de 14 mm) para la medición de los parámetros de la red se prepararon por la misma técnica que las pastillas para la espectroscopia Mössbauer, pero su composición era diferente. Ellas contuvieron 50 mg de óxidos, 50 mg de la sustancia de calibración (NaCl) y 300 mg del polímero.

Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En la Fig. 1 se muestran los espectros Mössbauer de las probetas de la fase romboédrica ricas en hierro. Los espectros de las probetas paramagnéticas ricas en cromo, los cuales se midieron usando la velocidad máxima más baja, se muestran en la Fig. 2.

De manera semejante se obtuvieron los espectros de las probetas de la fase cúbica ricas en hierro (Fig. 3) y de las probetas paramagnéticas de la misma fase ricas en cromo (Fig. 4).

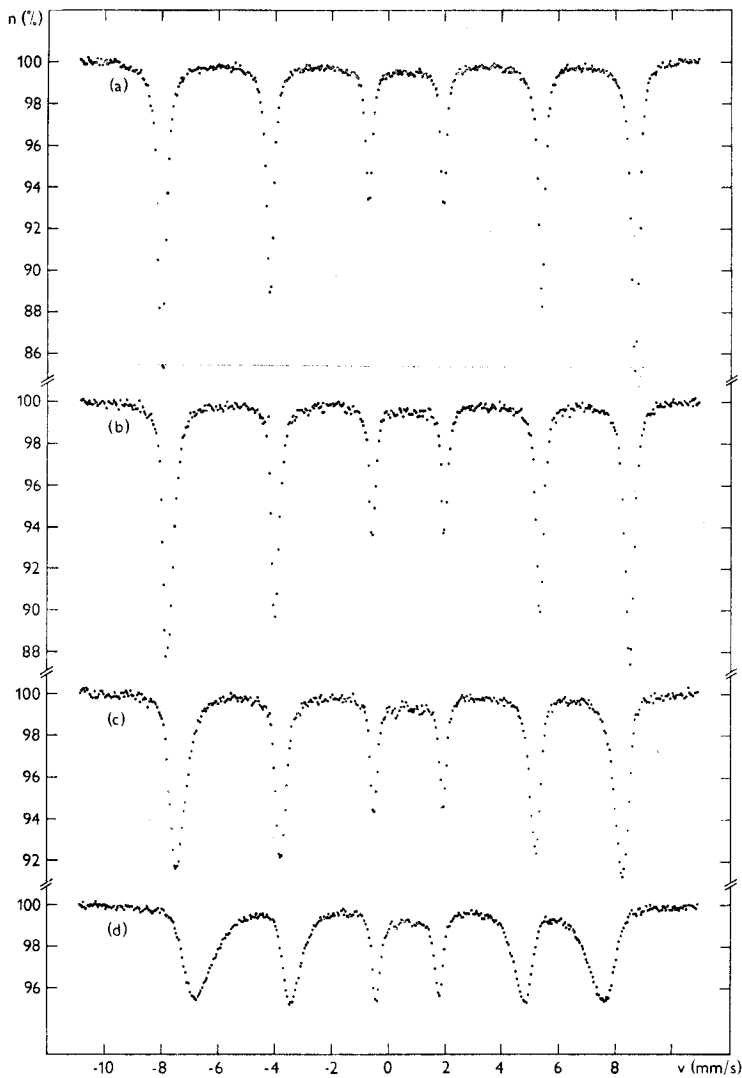


Fig. 1. Los espectros Mössbauer de probetas antiferromagnéticas de la fase $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. V..... Velocidad N..... Número (a) $X = 0,00$ (b) $X = 0,29$ (c) $X = 0,61$ (d) $X = 0,96$

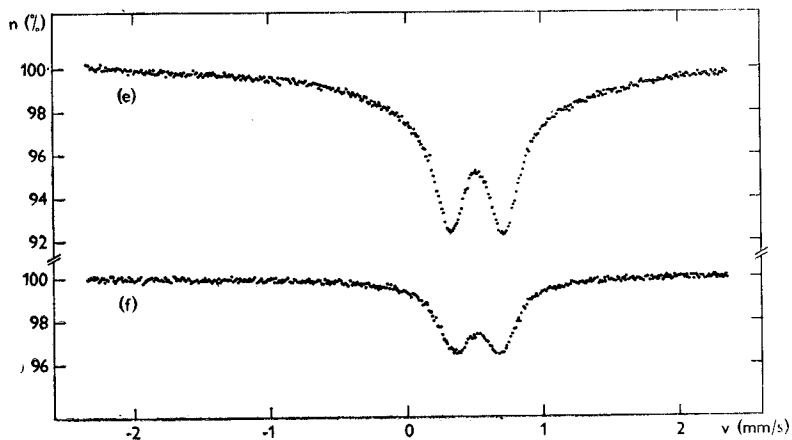


Fig. 2. Los espectros Mössbauer de probetas paramagnéticas de la fase $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. (e) $X = 1,33$ (f) $X = 1,64$

TABLA I

Parámetros de la red a, c en las capas de óxidos separadas de aleaciones Fe-Cr, y sus desviaciones estandares σ_a, σ_c

Aleación	fase	a (10^{-10}m)	σ_a (10^{-10}m)	c (10^{-10}m)	σ_c (10^{-10}m)
I (7,7% Cr)	romboédrica	5,0339	0,0017	13,7519	0,0129
	cúbica	8,3999	0,0029	—	—
II (12,7% Cr)	romboédrica	5,0336	0,0013	13,7530	0,0100
	cúbica	8,4000	0,0039	—	—
III (16,6% Cr)	romboédrica	4,9655	0,0010	13,5893	0,0083
	cúbica*				

* La intensidad de las líneas de difracción de esta fase no era suficiente para la determinación de la constante de la red.

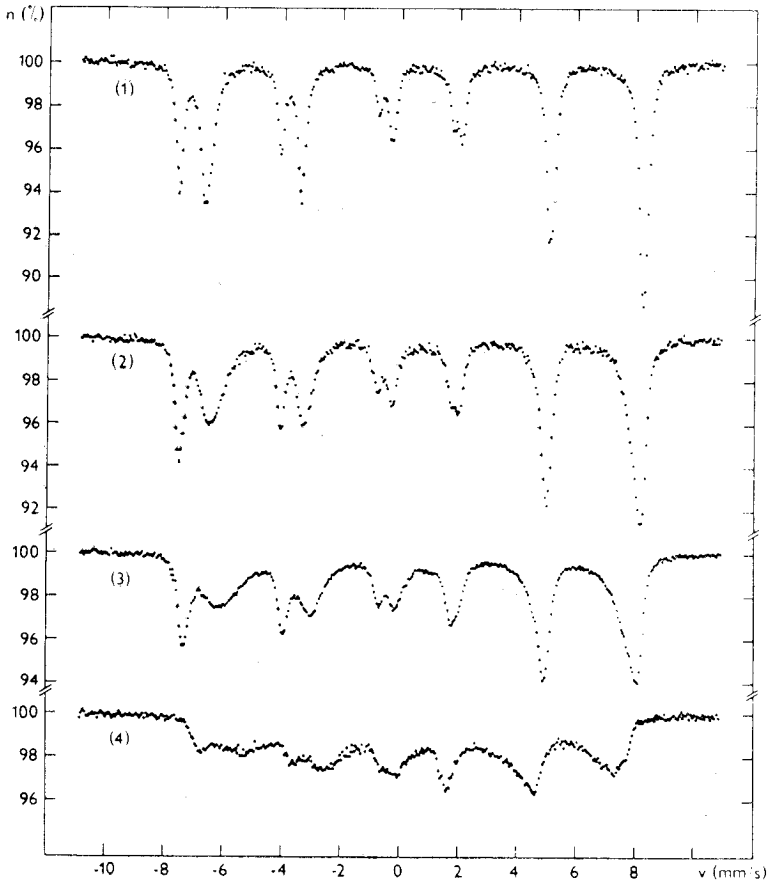


Fig. 3. Los espectros Mössbauer de probetas ferromagnéticas de la fase $\text{Fe}_{3-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$. (1) $y = 0,00$, (2) $y = 0,33$, (3) $y = 0,61$, (4) $y = 1,00$.

En la Fig. 5 se observan los espectros Mössbauer de capas de óxidos separadas de tres aleaciones Fe—Cr.

Los resultados de la medición de los parámetros de la red, referentes a capas de óxidos separadas de las aleaciones Fe—Cr, se presentan en la Tabla I. La fase romboédrica se describió por coordenadas hexagonales.

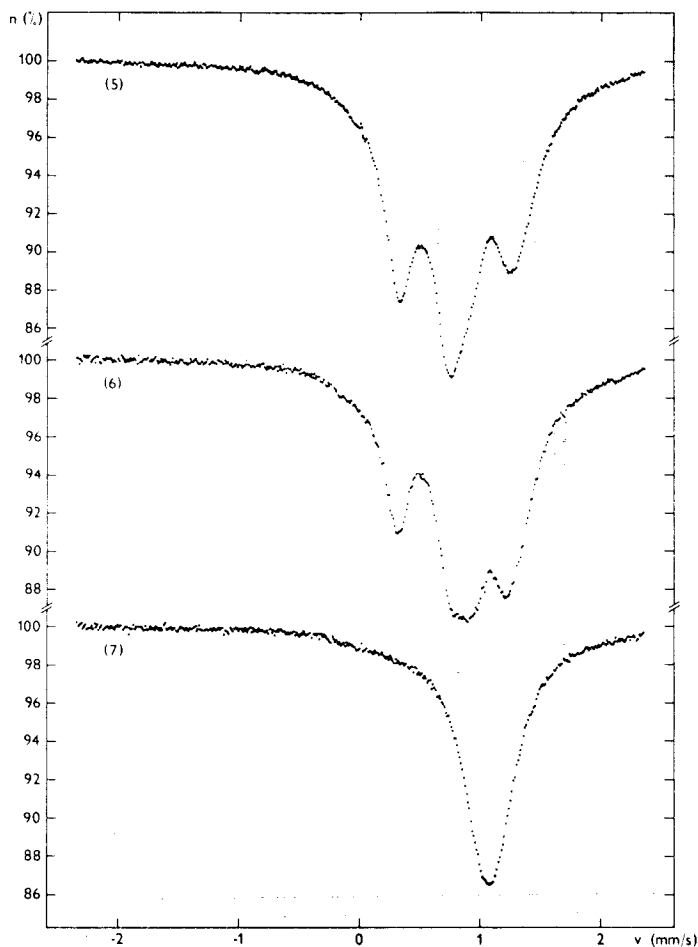


Fig. 4. Los espectros Mössbauer de probetas paramagnéticas de la fase $\text{Fe}_{3-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$.
(5) $y = 1,25$ (6) $y = 1,56$ (7) $y = 1,96$

Los parámetros de la red de la fase romboédrica (en coordenadas hexagonales) en función de la composición se muestran en la Fig. 6 comparando nuestros resultados experimentales con los datos literarios. En cuanto a la fase cúbica, la dependencia de la constante de la red con la composición se ve en la Fig. 7.

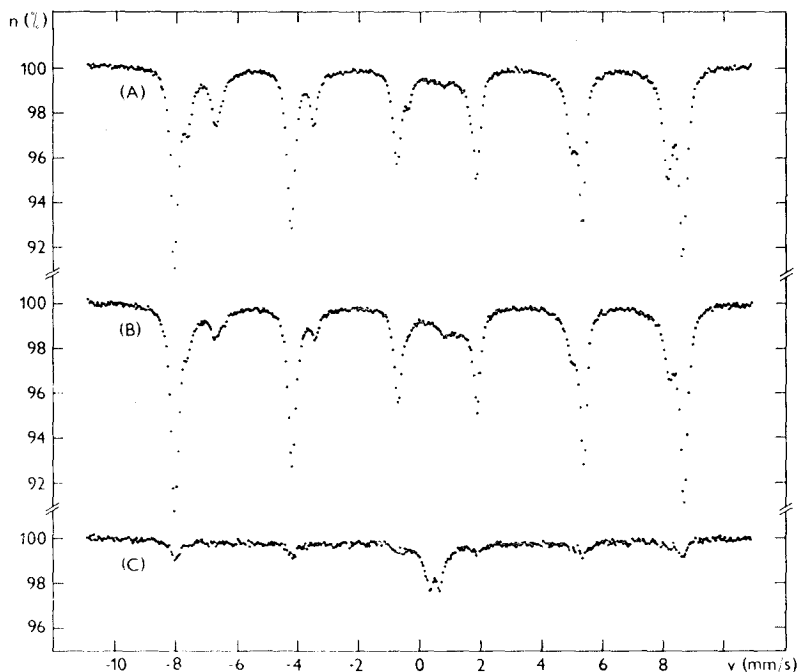


Fig. 5. Los espectros Mössbauer de las capas de óxidos separadas de aleaciones Fe-Cr. (A) aleación I (7,7 % Cr); oxidación 20 minutos 920°C en la atmósfera ambiente. (B) aleación II (12,7 % Cr); oxidación bajo las mismas condiciones. (C) aleación III (16,6 % Cr); oxidación 60 minutos 920°C en la atmósfera ambiente

DISCUSION

Algunas informaciones de los espectros Mössbauer de la fase $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ se encuentran en la literatura⁷⁻⁹. En el último de estos trabajos se menciona también la dependencia de la temperatura Néel de la composición. La temperatura Néel en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es 956 K¹⁰. La sustitución de Fe por Cr en Fe_2O_3 resulta en una disminución rápida de la temperatura Néel. Su valor es igual a la temperatura ambiente en una solución sólida con la composición aproximada de 30% Fe_2O_3 y 70% Cr_2O_3 ⁹. El mínimo de la temperatura Néel ($T_N = 149$ K) corresponde a la solución sólida de 25% Fe_2O_3 y 75% Cr_2O_3 . Si se sigue aumentando la concentración de cromo (o Cr_2O_3) en la solución sólida, la temperatura Néel vuelve

a elevarse y el valor extrapolado para Cr_2O_3 puro es 305 K. Nuestros resultados están aproximadamente de acuerdo con estos datos reportados ya que los espectros Mössbauer (medidos a la temperatura ambiente) de las probetas con $x \leq 0,96$ corresponden al material antiferromagnético, mientras que las probetas con $x \leq 1,33$ son paramagnéticas.

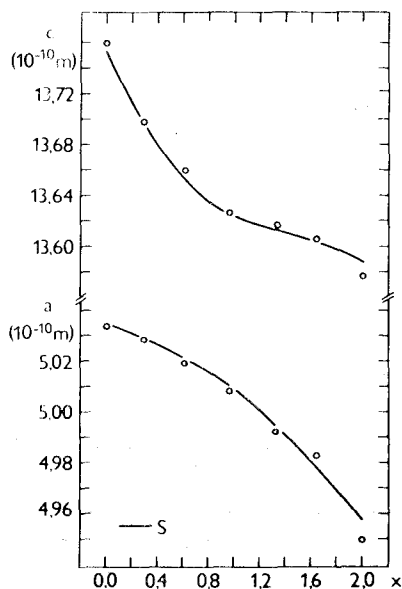


Fig. 6. Los parámetros de la red de $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ en función de x . S — Steinwehr¹ anillos..... nuestros puntos experimentales

Cualitativamente se pueden observar distintas alteraciones de la forma del espectro Mössbauer con el valor de x . Si se aumenta la concentración de cromo en la región antiferromagnética, se forman sucesivamente varios tipos de ambiente alrededor de los átomos de hierro. A cada tipo corresponde un sexteto; la superposición de todos los sextetos produce la forma final del espectro, las líneas del cual se hacen cada vez más anchas y asimétricas. Actualmente está preparándose un programa de computación que haga posible evaluar cuantitativamente los espectros de este tipo. Sin la separación exacta de sextetos individuales se podrían determinar sólo los aparentes parámetros de los espectros.

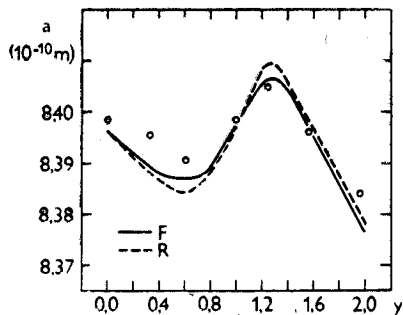


Fig. 7. La constante de la red de $\text{Fe}_{3-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$ en función de y . F — Francombe²
R --- Robbins et al.^{3,4} anillos -- nuestros puntos experimentales

Se puede ver que en la región paramagnética los espectros tienen la forma de un doblete cuyo desdoblado cuadrupolar se altera poco en función de la composición de la probeta.

Una situación símil, pero más complicada, se refiere a la fase del tipo de espinela. Según la literatura⁴, toda la región de $0 \leq y \leq 2$ puede dividirse en tres partes correspondientes a varios mecanismos de la sustitución de hierro por cromo. Los iones Cr^{3+} sustituyen los de hierro exclusivamente en las posiciones B (octaédricas), mientras que este es acompañado por la disminución del número de los iones Fe^{3+} y un aumento del número de Fe^{2+} en las posiciones A (tetraédricas). El mecanismo de la conductividad eléctrica promedio del "electron hopping" existe sólo en las dos primeras regiones (según el trabajo mencionado⁴, eso se refiere a $0,00 \leq y \leq 1,25$) que se hace posible por la presencia de los iones Fe^{2+} en las posiciones B. En la región tercera ($1,32 \leq y \leq 2,00$ según el mismo artículo⁴; $1,4 \leq y \leq 2,0$ según otro trabajo¹¹, todos los iones Fe^{2+} están situados en las posiciones A y todos los iones Fe^{3+} , cuyo número se reduce en función de y en las posiciones B. El último miembro de toda la serie, es decir, FeCr_2O_4 , no contiene Fe^{3+} ; todos los iones Fe^{2+} están situados en las posiciones A y todos los Cr^{3+} en las posiciones B.

Se puede ver que en las probetas ricas en hierro, el carácter de los espectros se modifica monótonamente en función de la concentración de cromo. Sobre todo se modifica el ancho y la forma del sexteto correspondiente a los iones de hierro en las posiciones B.

La causa, análoga como en la fase romboédrica, es la formación de varios tipos de ambiente y la superposición de los respectivos sextetos. Los iones Cr^{3+} se distribuyen sólo en las posiciones octaédricas y por eso los espectros son influidos sólo por las interacciones A-B y B-B. El espectro de la probeta de la composición intermedia ($y = 1,00$) resulta de la superposición del número de sextetos tan grande que también las líneas espectrales del sexteto A se deforman sustancialmente. En el caso de la probeta siguiente ($y = 1,25$), la temperatura Curie ya es bajo la temperatura ambiente y se puede observar una superposición de dos dobletes, uno de ellos correspondiente a Fe^{2+} en las posiciones A, otro a Fe^{3+} en las posiciones B. El desplazamiento químico y el desdoblamiento cuadrupolar están de acuerdo con los valores mencionados en la literatura⁴. El desdoblamiento cuadrupolar del espectro de Fe^{2+} se disminuye en función de y en el caso de FeCr_2O_4 puro (o casi puro, lo que se refiere a nuestra probeta), todo el espectro se reduce a un singlete. Sin embargo, un estudio más profundo¹¹ mostró que este efecto depende de la temperatura; el espectro de FeCr_2O_4 se puede tomar por un doblete muy estrecho por lo menos hasta 65°C .

La interpretación cuantitativa de los espectros de la fase del tipo de espinela necesita aplicar el método de computación usado por ejemplo en la evaluación de los espectros Mössbauer del sistema $\text{Fe}_{3-z}\text{Al}_z\text{O}_4$ ¹². La descripción general del método está referido por Nistor y cols.¹³.

Los espectros de las probetas standares de las fases del tipo de corundo y de espinela pueden ser usados para la evaluación de la composición de capas reales de óxidos junto con los resultados de la difracción de rayos X. El estudio por rayos X de las capas de óxidos separadas de las aleaciones I y II mostró que éstas contenían ambas fases. Los parámetros de la red corresponden a los óxidos de hierro casi puros ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Fe_3O_4). Los espectros de estas probetas (Fig. 5) indican también la presencia de las fases del tipo de corundo (según la intensidad relativa de los espectros parciales, esta fase predomina en ambas probetas) y del tipo de espinela. Si comparamos los espectros con los de las probetas sintéticas de la fase romboédrica, podemos ver que en las probetas de capas reales se trata de una fase con x sólo un poco más grande de 0,00. La intensidad del espectro parcial de la fase del tipo de espinela no es suficiente para la determinación bastante precisa de y , pero esta fase es también seguramente muy rica en hierro. Naturalmente, la composición de capas reales se puede alterar en función de

la profundidad en la capa también dentro del volumen de una fase. Por eso los espectros Mössbauer, así como los valores de los parámetros de la red, proporcionan sólo la información de una composición media de la fase.

El espectro de la capa de óxidos separada de la aleación III no contiene líneas espectrales de la fase de espinela, las cuales tengan una intensidad notable. Al contrario, el espectro se puede interpretar como el de la fase romboédrica, pero es bastante complicado. La única explicación posible muestra que en la capa hay dos fases romboédricas distintas, una de ellas antiferromagnética con la composición semejante a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, otra paramagnética muy rica en cromo. La concentración de

la fase paramagnética es muy grande, ya que el área de su espectro parcial es comparable al espectro parcial de la fase antiferromagnética, pero su contenido de hierro es muy pequeño. La fase paramagnética es la única que dio líneas de difracción de rayos X bastante intensas para la medición de los parámetros de la red. Si se aplica sólo la difracción de rayos X, la fase antiferromagnética no se podría identificar. Los parámetros de la red de la fase paramagnética muestran que el valor de x está entre 1,8 y 2,0.

Ni la espectroscopia Mössbauer, ni la difracción de rayos X pudieron identificar la presencia de la fase del tipo de espinela en la capa de óxidos sobre la aleación III. El crecimiento de una fase romboédrica directamente sobre la superficie de la aleación es improbable y por eso hay que suponer la presencia de la fase de espinela, pero su cantidad es evidentemente muy pequeña.

Bajo las mencionadas condiciones de oxidación, la cinética de este proceso y la estructura y composición de las capas son muy similares, si se

del espesor de $0,5 \mu\text{m}$. La formación de la fase romboédrica rica en cromo en la capa de óxidos evidentemente contribuye sustancialmente a la disminución de la rapidez del proceso de oxidación.

En general, el empleo de la espectroscopia Mössbauer junto con la medición de los parámetros de la red tiene su importancia en particular para la determinación de la composición de la fase del tipo de espinela. Como se ha señalado anteriormente, el valor de la constante de la red por si mismo no basta para la determinación unívoca de y .

CONCLUSIONES

Por la espectroscopia Mössbauer se han estudiado dos series de soluciones sólidas de óxidos de hierro y cromo: la fase romboédrica del tipo de corundo $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ y la fase cúbica del tipo de espinela $\text{Fe}_{3-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$. Los resultados han mostrado que la forma del espectro de ambas fases depende fuertemente de los valores de x , y . Eso da la posibilidad de la aplicación de la espectroscopia Mössbauer en la determinación de la composición de fases individuales en las capas de óxidos sobre aleaciones Fe-Cr.

Se han estudiado tres capas típicas que se forman durante la oxidación de aleaciones Fe-Cr. Como método suplementario se ha empleado la medición de los parámetros de la red por la difracción de rayos X. Los resultados muestran que bajo las condiciones de oxidación empleadas en este trabajo, las capas sobre aleaciones con la concentración de Cr hasta 12,7% se componen de óxidos casi puro: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Fe_3O_4 . Al contrario, sobre la aleación con 16,6% Cr se forma una capa muy delgada, compuesta de dos distintas fases romboédricas. Entre éstas, la fase predominante es paramagnética con el valor de x entre 1,8 y 2,0. La composición de otra fase romboédrica se acerca a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La concentración de la fase del tipo de espinela en esta probeta no es suficiente para producir un espectro Mössbauer distinto o identificables líneas de difracción.

Además de las capas de óxidos sobre aleaciones Fe-Cr, el mencionado procedimiento junto con el empleo de las soluciones sólidas de óxidos de hierro y cromo como probetas estándares se puede aplicar en las investigaciones de capas de óxidos sobre aceros aleados, si la concentración de otros elementos en éstas se puede tomar por insignificante.

RECONOCIMIENTOS

Los autores agradecen al Ing. P. Holba la preparación de probetas sintéticas de óxidos y al Ing. J. Neid la medición de los parámetros de la red por la difracción de rayos X; así como reconocen la corrección del lenguaje por Lic. Norma Betancourt García y Lic. Asela Abreu Sanz.

REFERENCIAS

1. STEINWEHR H. E. Z. *Kristallographie* 125, 377, 1967.
2. FRANCOMBE M. H. J. *Phys. Chem. Solids* 3, 37, 1957.
3. ROBBINS M., WERTHEIM G. K., SHERWOOD R. C. BUCHANAN D. N. E. *J. de Physique — Colloque* 32, C1 — 266, 1971.
4. ROBBINS M., WERTHEIM G. K., SHERWOOD R. C. AND BUCHANAN D. N. E. *J. Phys. Chem. Solids* 32, 717, 1971.
5. VOLENÍK K., SEBERÍNI M. Y CIRAK K. Latvijas PSR Zinatnu Akademijas Vestis, Kimijas serija (Riga), 294, 1977.
6. VOLENIK K., VOLRÁBOVÁ H., NEID J. SEBERÍNI M. AND CIRÁK J. *Powder Metallurgy*, 21, 149, 1978.
7. SHIRANE G., COX D. E. AND RUBY S. L. *Phys. Rev.* 125, 1158, 1962.
8. SRIVASTAVA J. K. AND SHARMA R. P. *Phys. Status Solidi* 35, 491, 1969.
9. BIRCHALL T. AND REID A. F. *J. Solid State Chem.* 13, 351, 1975.
10. VAN DER WOUDE F. *Phys. Status Solidi* 17, 417, 1966.
11. GERARD A. *Bull. SBP — Meded. BNV, Sér. IV*, No. 6, 379, 1965.
12. DEHE G. AND SEIDEL B. *Phys. Status Solidi (a)* 29, K 47, 1975.
13. NISTOR C. I., BOEKEMA C., VAN DER WOUDE F. AND SAWATZKY G. A. Proc. 5th Internat. Conf. on Mössbauer Spectroscopy, Bratislava 99, 1973.
14. MASLENKOV S. B. *Metalloved. i term. obrabotka metallov* No. 7, 10, 1980