

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

Edice PhD Thesis, sv. 428

ISSN 1213-4198

thesis
?
IS

Ing. Pavla Roupcová

**Příprava a vlastnosti
nanokrystalického materiálu
na bázi Fe-Zr**

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Ing. Pavla Roupcová

**PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI NANOKRYSTALICKÉHO
MATERIÁLU NA BÁZI Fe-Zr**

PREPARATION AND PROPERTIES OF NANOCRYSTALLINE
MATERIALS BASED ON Fe-Zr

ZKRÁCENÁ VERZE Ph.D. THESIS

Obor: Fyzikální a materiálové inženýrství

Školitel: Ing. Oldřich Schneeweiss, DrSc.

Oponenti: prof. RNDr. Miroslav Mašláň, CSc.
prof. Ing. Josef Sitek, DrSc.
prof. Ing. Karel Stránský, DrSc.

Datum obhajoby: 24. 10. 2007

Klíčová slova

nanokrystalický materiál, Zr-Fe, Mössbauerova spektroskopie, rentgenová prášková difrakce,

Key words

nanocrystalline material, Zr-Fe, Mössbauer spectroscopy, X-ray powder diffraction,

Disertační práce je uložena na oddělení vědy a výzkumu VUT FSI Brno, Technická 2, 616 69.

Obsah

| | |
|--|----|
| 1 ÚVOD | 5 |
| 2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY | 5 |
| 2.1 Materiály na bázi Fe-Zr-O..... | 8 |
| 3 CÍLE | 8 |
| 4 EXPERIMENTÁLNÍ METODY | 9 |
| 4.1 Mössbaerova spektroskopie | 9 |
| 4.2 Rentgenová prášková difrakce | 10 |
| 4.3 Měření elektrického odporu | 10 |
| 4.4 Měření magnetických vlastností..... | 10 |
| 4.5 Kinetika tepelně indukovaných změn v materiálu | 10 |
| 5 VÝSLEDKY A DISKUZE | 11 |
| 5.1 Příprava 1 - Krystalizace amorfního pásku | 11 |
| 5.2 Příprava 2 - Elektrojiskrová syntéza | 13 |
| 5.3 Příprava 3 - Smísení ZrH ₂ a α-Fe ₂ O ₃ | 16 |
| 5.4 Příprava 3 - Smísení ZrH ₂ a n-Fe ₂ O ₃ | 17 |
| 5.5 Příprava 3 - Smísení c-ZrO ₂ a n-Fe ₂ O ₃ | 18 |
| 5.6 Příprava 3 - Smísení m-ZrO ₂ a n-Fe ₂ O ₃ | 21 |
| 6 ZÁVĚR..... | 22 |
| 7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY | 25 |
| 8 ŽIVOTOPIS | 26 |
| 9 ABSTRACT | 27 |

1 ÚVOD

Průmyslový výzkum materiálů se v současné době zaměřuje zejména na jejich užité vlastnosti, cenu, nahraditelnost zdroje apod. Cílem je maximálně zvýšit užitnost a zároveň minimalizovat cenu popřípadě objem materiálu. Současně je pozornost věnována chemické čistotě a struktuře materiálů. Typickým případem jsou právě amorfni a nanostrukturní materiály. Oproti dříve dobře prozkoumaným klasickým materiálům (v rovnovážných stavech) se u mnoha amorfni a nanokrystalických materiálů objevují zcela nové mechanické, elektrické i magnetické vlastnosti. Změny vlastností materiálu jsou vysvětlovány rozdílnou strukturou vůči rovnovážnému stavu. V amorfni materiálech existuje atomové uspořádání pouze na krátkou vzdálenost a u nanokrystalických materiálů hraje významnou roli vysoký podíl mezikrystalového rozhraní. Pod pojmem nanokrystalické materiály se obvykle rozumí částicové nebo krystalické materiály, u nichž se velikost částic nebo koherentních oblastí pohybuje v rozmezí od 1 do 100 nm [1].

Předmětem této práce bylo připravit a analyzovat nanokrystalický materiál na bázi Fe-Zr, který by obsahoval jak podíl čistých kovů a intermetalických fází, tak i směsi s oxidy železa a zirkonu. Materiál byl připraven metodami dostupnými na pracovišti Ústavu fyziky materiálů: krystalizací amorfniho pásku, elektrojiskrovou erozí a smícháním dvou prášků a následnou homogenizací této směsi. Měření provedené na tomto materiálu se sestávaly z určení chemického složení vzorku, fázové a strukturní analýzy, určení magnetických vlastností a sledování změn materiálových charakteristik vlivem teploty.

Nejčastější jednotkou v této práci jsou procenta. V úvodní části procenta popisují podíly fází nebo chemických prvků v materiálu. Jsou rozlišeny na hmotnostní [%] a atomová [at. %] procenta. Podíl fází určených pomocí rentgenové práškové difrakce je dán v [%]. Relativní podíl plochy subspektra, vypočtený z mössbauerovských spekter je uváděn jako atomový zlomek Fe.

V práci je teplota udávána v [°C] i [K]. V stupních Celsia jsou popsány teploty během tepelných zpracování. K výpočtům izotermické transformace a popisu magnetických přechodů za nízkých teplot jsou použity teploty v Kelvinech.

2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Tato práce vychází zejména z rovnovážných diagramů binárních systémů Fe-Zr, Fe-Ni, Zr-O, Fe-O a Zr-H. V soustavě Fe-Zr se kromě čistých kovů α -Fe a α -Zr vyskytují v rovnovážném stavu intermetalické sloučeniny: Fe_2Zr , FeZr_2 a FeZr_3 [2] a [3]. Maximální rozpustnost Zr v α -Fe je 0,05 at. % při 925 °C. Rozpustnost Fe v α -Zr při 730 °C dosahuje 0,03 at. %. Tyto čisté kovy mají mřížku kubickou prostorově středěnou a hexagonální těsně uspořádanou.

Intermetalické sloučeniny mají za pokojové teploty tyto strukturální parametry: Fe_2Zr je Lavesova fáze, FeZr_2 je tetragonální (t- FeZr_2) a FeZr_3 je ortorombická. U vzorků připravených slitím čistého železa a prášku zirkonu v obloukové peci [4] byla objevena mimo výše popsaných fází i d- FeZr_2 fáze s diamantovou strukturou typu NiTi_2 .

Výrazně nejstabilnější fází v tomto systému je ZrO_2 . Je jedním z technicky nejméně využívaných keramických materiálů. V rovnovážném stavu je podle binárního diagramu [5] za pokojové teploty monoklinická (m- ZrO_2). K polymorfni přeměně dochází při 1 205 °C, kdy se struktura změní na tetragonální (t- ZrO_2). Další fázová transformace na kubickou ZrO_2 (c- ZrO_2) nastává při 2 377 °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 např. 9,5 % pro vznik kubické struktury [6]. Dále lze použít kationty Ca^{2+} nebo Mg^{2+} [7]. Kationty dalších kovů jako Fe, Ni, Co a Cu stabilizují ZrO_2 jen do určité míry, u Fe se jedná o Fe^{2+} a Fe^{3+} [8]. Směs FeO a Fe_2O_3 stabilizuje tetragonální ZrO_2 a Fe_2O_3 kubické ZrO_2 [9].

Velká pozornost byla také věnována výzkumu soustavy Fe-O [10]. Důvodem je především koroze, která je přirozeným degradačním procesem železa, stejně jako získávání železa z přírodních zdrojů – rud. Neméně významná je také role oxidů železa jako pigmentů a magnetických materiálů. Nejčastěji se vyskytující oxidy jsou wüstit (FeO), hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetit (Fe_3O_4) a maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Wüstit je metastabilní, v rovnovážném stavu se jednofázově vyskytuje mezi teplotami 570÷1 424 °C a obsahuje 51,2÷54,6 at. % kyslíku. FeO je při teplotě 570 °C a koncentraci 51,4 at. % O v eutektoidní rovnováze a transformuje se na $\alpha\text{-Fe}$ a Fe_3O_4 . Čistá fáze magnetitu se vyskytuje od pokojové teploty do 1 596 °C od 57,143 do 58,02 at. % O. Při koncentraci 57,143 at. % O je magnetit uspořádán stechiometricky. Další fází, na kterou se transformuje wüstit i magnetit, je hematit. Jeho stechiometrické složení je 60 at. % O. Tento oxid je z výše zmíněných nejstabilnější a má výrazně červenohnědou barvu. Předmětem novodobého zájmu o tyto materiály jsou jejich magnetické vlastnosti. Podle [11] jsou tranzitní teploty wüstitu: Néelova teplota (para/antiferomagnetický přechod) při -90 °C; T_C u magnetitu (para/ferimagnetický přechod) při 577 °C; a u hematitu dva přechody Curieův při 683 °C [10] a Morinův při -10,5 °C.

Pozn. Přestože je hematit antiferomagnetický, používá se pro označení teploty transformace při 683 °C název Curieova i Néelova teplota.

Dále byl během redukce hematitu na magnetit pozorován Hedvallův efekt [12], tj. anomální chování tepelně aktivovaných procesů v magnetickém poli v blízkosti tranzitní teploty magnetitu (577 °C).

Parametry hyperjemných interakcí Mössbauerovy spektroskopie jsou seřazeny v tabulce 1.

Tab. 1: Hyperjemné parametry Mössbauerovských spekter. Některé práce mluví o pokojové teplotě (RT) provádění experimentu. (- bez parametru, x parametr neuveden, A podíl subspekter)

| Fáze | T [K] | B _{hf} [T] | δ [mm/s] | ΔE _Q , ε _Q [mm/s] | Zdroj | Poznámka |
|--|----------|------------------------|-------------|--|-------|---|
| α-Fe | RT | 33 | 0,03 | 0,00 | [13] | |
| α-Fe ₂ O ₃ | 295 | 51,75 | 0,37 | -0,197 | [11] | |
| Fe ₃ O ₄ | 295 | 49 | 0,26 | -0,02 | [11] | tetraedrická pozice oktaedrická pozice |
| | „ | 46 | 0,67 | 0 | | |
| γ-Fe ₂ O ₃ | 295 | 45-52 | 0,32 | 0,02 | [11] | |
| | 4,2 | 50,2 | 0,40 | - | | |
| | „ | 51,7 | 0,48 | - | | |
| Ferihydrit | 292 | - | 0,35 | 0,71 | [11] | |
| | 4,2 | 46,5-50,0 | 0,49 | -0,02- -0,1 | | |
| FeO | 295 | - | 0,95 | 0,44 | [11] | |
| | „ | - | 0,90 | 0,79 | | |
| | | | | | | |
| Fe ₂ Zr | RT | 19,9 | -0,19 | 0,48 | [14] | A = 0,71 A = 0,29 |
| | „ | 18,6 | -0,19 | -0,27 | | |
| t-Zr ₂ Fe | RT | - | -0,32 | -0,72 | [14] | |
| t-Zr ₂ Fe | RT | - | -0,345 | 1,02 | [4] | nebo také Zr ₃ Fe |
| d-Zr ₂ Fe | RT | - | -0,152 | -0,161 | [4] | |
| Zr ₃ Fe | RT | - | -0,32 | 0,80 | [7] | |
| | | | | | | |
| Fe ²⁺ | 300 | - | 1,26 | 2,41 | [7] | stabilizuje c-ZrO ₂ |
| | 300 | - | 0,95 | 2,04 | | |
| Fe ³⁺ | 300 | - | 0,34 | 1,09 | [8] | stabilizuje t-ZrO ₂ |
| | 77 | - | 0,45 | 1,13 | | |
| α-Fe ₂ O ₃ | RT | 50,4 | x | x | [9] | stabilizuje t-ZrO ₂ |
| α-Fe ₂ O ₃ | RT | 49,9 | 0,39 | ~-0,2 | [13] | stabilizuje c-ZrO ₂ |
| | | | | | | |
| Zr ₃ FeO _{0,6} | 295 | - | -0,46 | 0,94 | [15] | |
| | „ | - | -0,11 | 0,47 | | |
| | 4,2 | - | -0,33 | 0,97 | | |
| | „ | - | 0,08 | 0,49 | | |
| Zr ₃ FeO _{0,6} H _{6,25} | 295 | - | 0,23 | 0,28 | | |
| | 4,2 | 1,26 | 0,36 | 0,00 | | |
| Zr ₃ FeO _{0,2} H _{6,52} | 295 | - | 0,14 | 0,27 | | |
| | 4,2 | 5,16 | 0,29 | 0,08 | | |
| | „ | - | 0,28 | 0,32 | | |

2.1 MATERIÁLY NA BÁZI FE-ZR-O

Na výzkum materiálů na bázi Zr-Fe a Zr-O-Fe navázal Y. Zavaliy [15÷16], který se zabýval hydrogenací materiálů připravených v obloukové peci v čistém Ar. Jedná se o materiály Zr_3FeO_x ($x = 0,2\div 1$). Kyslík byl přidáván ve formě ZrO_2 . Vzorek byl nabíjen vodíkem v peci při $300\div 400$ °C za $0,1\div 0,12$ MPa do okamžiku saturace, která nastávala v rozmezí 5÷10 hodin. Schopnost ukládání vodíku pomalu klesala s množstvím kyslíku od 6,7 do 5,35 at. %. Během oxidace se měnily rozměry atomové mřížky Zr_3Fe z původních $a = 3,32$; $b = 10,97$; $c = 8,82$ Å na $a = 3,32$; $b = 11,13$; $c = 8,72$ Å (Zr_3FeO_1). Mřížkový parametr a zůstal přibližně stejný, zatímco b rostlo a c klesalo. Hydrogenací narostly mřížkové parametry u výchozího materiálu $Zr_3FeH_{6,7}$ ($a = 3,58$; $b = 11,05$; $c = 9,64$ Å) i s obsahem kyslíku se změnil na $Zr_3FeH_{5,35}O_1$ ($a = 3,5$; $b = 11,5$; $c = 9,79$ Å). Docházelo k objemové expanzi mřížky způsobené ukládáním vodíku do intersticiálních oktaedrických mezer. U koncentrace 0,6 at. % O nastal kritický bod, kdy se začal vodík usazovat v tetraedrických mezerách. Zatímco materiál Zr_3FeO_x byl paramagnetický, hydrogenací se stal antiferomagnetickým. Neélova teplota některých těchto materiálů byla změřena při 105 a 140 K.

3 CÍLE

Cílem je připravit nanokrystalický materiál na bázi Fe-Zr s vlastnostmi, které byly pozorovány u materiálů v rovnovážném i amorfním stavu. Fáze v rovnovážném stavu $FeZr_2$ a $FeZr_3$ se využívají k ochraně při manipulaci s odpadem tritia z termojaderných fúzních reaktorů. Jsou schopny stejně jako prášky Zr-Fe-O ukládat vodík. Prášky Zr-Fe-O se v omezené míře používají v metal-hydridových akumulátorech. Známý materiál je například Fe-Zr-V, který je již v praxi používán ve vakuových zařízeních jako vysoce účinná a dlouhodobě velmi stabilní getterová ochrana. Práškové kompozity Fe- ZrO_2 s příměsí Cu jsou využívány jako katalyzátory CO. Schopnost opakovaně se elektrochemicky nabíjet vodíkem byla pozorována i u amorfních materiálů Fe-Zr s obsahem Zr ~ 10 a 40 %.

Cílem práce bylo připravit materiál na bázi Zr-Fe-O, jehož rozměry by spadaly do nanooblasti a provést analýzu jeho výchozích vlastností. Za ty lze považovat chemické a fázové (strukturní) složení, magnetické a elektrické chování. Nejprve byly zvoleny dvě metody přípravy nanomateriálů: řízená krystalizace amorfního materiálu a elektrojiskrová syntéza. Později byla rozšířena experimentální oblast o práškové vzorky vzniklé smísením dvou přesně definovaných prášků.

Cíle přípravy a analýz mohou být rozděleny takto:

- Analyzovat výchozí stav materiálu (chemické, fázové složení a magnetické vlastnosti).
- Připravit nanokrystalický materiál a popsat jeho materiálové charakteristiky.

- Sledovat tepelně indukované změny materiálu. Vliv atmosféry na tyto procesy.
- Pomocí fázové analýzy vzniklých produktů doplnit poznatky o těchto procesech.

4 EXPERIMENTÁLNÍ METODY

Při analýze vzorků byl kladen důraz na určení strukturního a fázového složení materiálu. Kvůli přesnému rozlišení dalších vlastností materiálu bylo nutné důsledně rozlišovat amorfni i krystalické fáze, stejně jako velikost částic.

K určení chemického složení byla použita energiově disperzní analýza (EDX) nebo analýza mokrou cestou. Pro analýzu strukturního a fázového složení byly použity rentgenová prášková difrakce (X-ray powder diffraction, XRD) a Mössbauerova spektroskopie (MS). XRD slouží k určení fázového složení krystalických fází a výpočtu rozměrů koherentních oblastí (mean coherent length, MCL). MS je mikroskopická metoda, kterou lze s výhodou použít k fázové analýze (tzv. mössbauerovské fázové analýze). Velmi snadno lze pomocí MS rozlišit podíl amorfni a krystalické fáze a za určitých podmínek z magnetického chování odhadnout velikost částic (krystalitů). Dále byla velikost částic a jejich strukturní a fázové složení pozorována pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM).

Krystalizaci materiálu i změny magnetických a elektrických vlastností lze sledovat přímo i nepřímo, jak během tepelného zpracování tak prostřednictvím vzniklých produktů měřením za pokojové teploty. Krystalizaci, překrystalizaci, fázové a magnetické transformace jsme sledovali přímo pomocí metody diferenční termické analýzy a termogravimetrie, měření elektrického odporu, měření magnetického momentu na vibračním magnetometru nebo měřením fázových transformací v teplotní komůrce na XRD.

4.1 MÖSSBAEROVA SPEKTROSKOPIE

Mössbauerova spektroskopie využívá Mössbauerova jevu, tj. bezdrazové jaderné fluorescenční rezonance [17, 18] pozorované poprvé v roce 1957. Tohoto jevu lze s výhodou využít, ve strukturní a fázové analýze v metalurgii, v mineralogii, biologii a chemii. Pomocí MS získáváme informaci o hyperjemných interakcích. Jemné mechanismy vazeb jsou významné pro získání informace o rozložení elektronové a spinové hustoty a magnetickém chování zkoumané látky. Rozeznáváme tři hlavní hyperjemné interakce: izomerní posuv, nukleární Zeemanův jev (magnetické štěpení) a kvadrupólové štěpení. Pro výpočet parametrů jednotlivých komponent spekter (atomový zlomek Fe, u sextetu hyperjemná magnetická indukce B_{hf} [mm/s], isomerní posuv δ [mm/s] a kvadrupólový posuv ϵ_Q [mm/s], u dubletu isomerní posuv δ a kvadrupólového rozštěpení ΔE_Q [mm/s], a u singletu už jen isomerní posuv δ) byl použit program *Confit* [19].

4.2 RENTGENOVÁ PRÁŠKOVÁ DIFRAKCE

Rentgenová difrakce práškového materiálu byla provedena na přístroji X'Pert s užitím záření $\text{CoK}\alpha$, které je doplněno detektorem X'Celerator, který zachycuje větší plochu divergovaného svazku a urychluje detekci až stokrát. Výstupní data měření jsou v podobě difraktogramu, který udává nejčastěji intenzitu pulzů v závislosti na úhlu 2θ . Roviny difrakce jsou znázorněny různě intenzivními píky v příslušných úhlech odpovídajících geometrii krystalografické mříže. Kvalitativní analýza byla provedena pomocí programu HighScorePlus (HS+) a databáze JCPDS PDF-2 a PDF-4. Pro kvantitativní výpočet byl použit program HS+, FullProf Suite a PowderCell 2.3. Tyto programy využívají data z databáze ICSD (FindIt). Programy HS+, Topas a FullProf Suite využívají pro výpočet množství fází Ritweldovu metodu. Pomocí XRD získáváme hmotnostní podíl krystalických fází C [%] a střední velikost koherentních domén MCL [nm].

4.3 MĚŘENÍ ELEKTRICKÉHO ODPORU

Elektrický odpor materiálu závisí na materiálových charakteristikách, jako jsou čistota, množství strukturních poruch, fázové složení apod. Se změnou teploty dochází k fázovým transformacím, relaxaci poruch apod. Odpor a jeho změnu jsme měřili čtyřbodovou metodou při teplotách 300÷1080 K. Bylo zvoleno několik typů atmosfér nebo vakuum. Cílem bylo objasnění chování během krystalizace v rozdílných atmosférách.

4.4 MĚŘENÍ MAGNETICKÝCH VLASTNOSTÍ

Měření hysterezních smyček (HL) a závislosti změn magnetického momentu na teplotě (termomagnetic curve, TMC) bylo provedeno pomocí vibračního magnetometru (VM). Tvar, sklon a charakteristiky HL slouží k určení saturační magnetizace, remanentní magnetizace a koercivity materiálu. Měření termomagnetických křivek umožňuje sledovat změnu velikosti magnetického momentu v závislosti na teplotě. To může být způsobeno magnetickou transformací, chemickou reakcí, krystalizací nebo rekrystalizací materiálu. VM bylo využito pro měření hysterezních smyček a změny magnetického momentu v teplotním rozsahu 300÷1100 K.

4.5 KINETIKA TEPELNĚ INDUKOVANÝCH ZMĚN V MATERIÁLU

Fázové (i jiné) transformace materiálů se podle mechanismu vzniku nové fáze dělí na difúzní a bezdifúzní. Předpokládáme, že krystalizace amorfního materiálu nebo fázové transformace směsí práškového materiálu budou difúzní. Kinetické procesy mohou být sledovány izotermicky (za konstantní teploty) i anizotermicky (s proměnnou teplotou). K získání obecné rychlosti difúzní

přeměny pomocí Arrheniovy rovnice [20] je využito izotermické krystalizace. Pro difúzní přeměnu, kterou je i krystalizace, je charakteristická doba do počátku krystalizace (nukleace), čas krystalizace (růstu fáze) a 100 % přeměna staré fáze na novou. Z této křivky lze vyčíst teplotu, čas a rychlost krystalizace (T , $t_{0,5Cr}$ a y'). Z několika křivek a souborů dat lze sestavit izotermický transformační diagram a pomocí Arrheniovy rovnice vypočítat aktivační energii krystalizace Q .

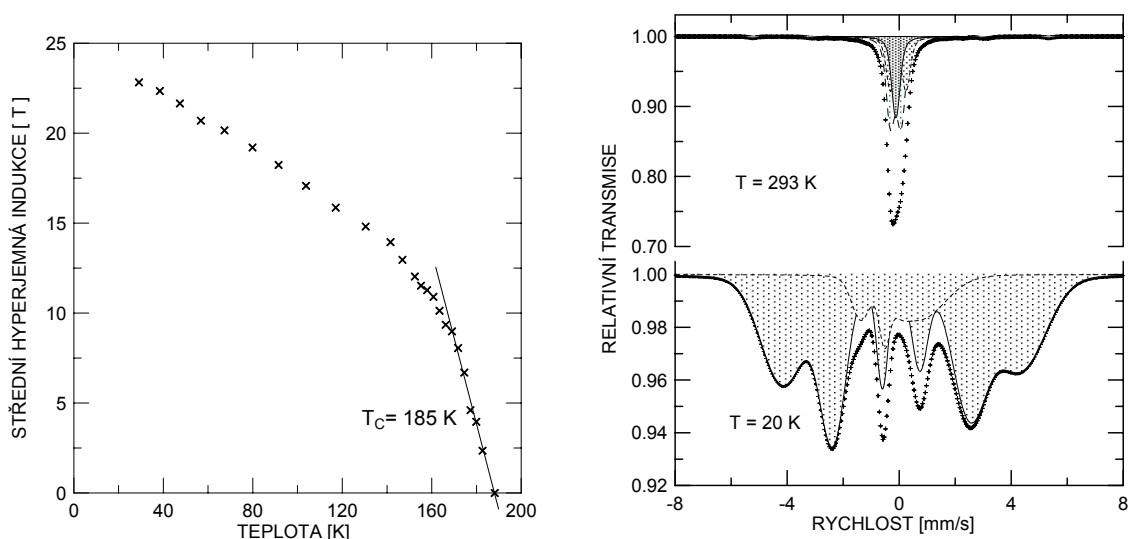
$$y' = A \cdot \exp\left(\frac{-Q}{R \cdot T}\right),$$

kde A je materiálová konstanta a R je molární plynová konstanta.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 PŘÍPRAVA 1 - KRYSTALIZACE AMORFNÍHO PÁSKU

Pomocí EDX bylo určeno chemické složení obou amorfních pásků. Pásek o tloušťce 18 μm měl chemické složení 84 % železa, 14 % zirkonu a 2 % niklu. Pásek tlustý 26 μm obsahoval menší množství zirkonu $\sim 12,5$ %, 85,5 % železa a 2 % niklu. Analýza pomocí MS v transmisním uspořádání u obou typů pásek ukazuje okolo 0,01 krystalické fáze podobné $\alpha\text{-Fe}$ a 0,99 paramagnetické složky s izomerním posuvem $\delta = -0,07$ mm/s (obr. 5.1). Tuto složku s širokou distribucí je možné vysvětlit ve shodě s publikovanými pracemi [21,22] jako amorfní fázi. Měření povrchů pomocí MS konverzních elektronů odhalilo v případě 18 μm vzorku podíl 0,04 krystalické fáze. Jako výchozí materiál pro další analýzy byl použit amorfní pásek s nepatrným množstvím krystalické fáze o tloušťce 26 μm .



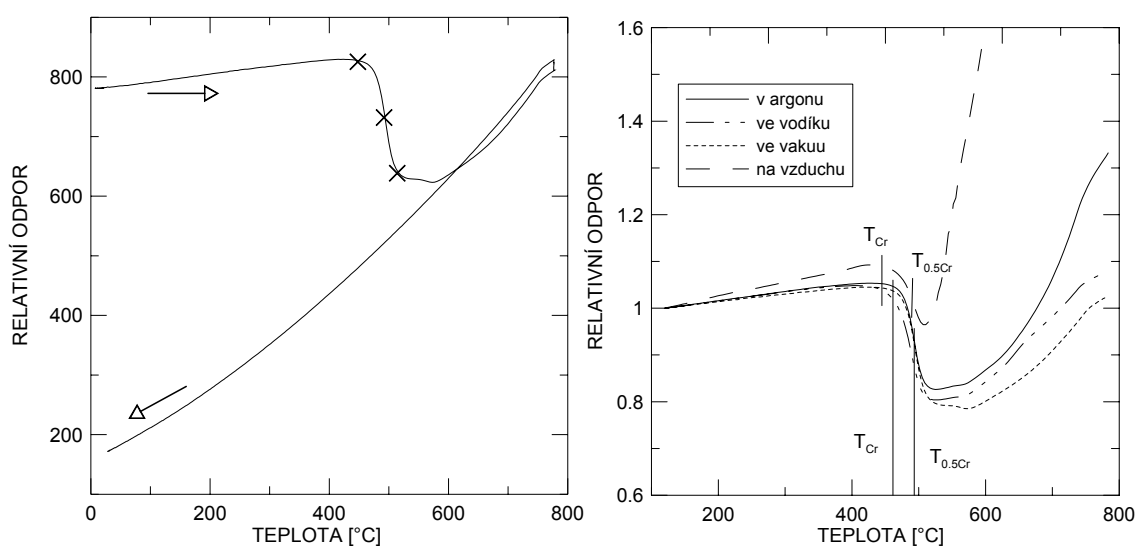
Obr. 5.1: Změna magnetického momentu v závislosti na teplotě (vlevo) určená pomocí teplotního skenu na MS. Mössbauerovská spektra amorfního pásku pod a nad Curieovou teplotou (vpravo).

Z XRD jsou patrné široké difrakce odpovídající α -Fe a takzvaný amorfní hrb u nízkých úhlů. Z rozšíření píků difrakce byla vypočtena velikost koherentních oblastí α -Fe ~ 9 nm. Z XRD není možné určit podíl amorfní fáze.

Měření pomocí skenu MS za nízkých teplot $20 \div 300$ K ukázalo tranzitní Curieův přechod u 185 K (obr. 5.1), kde dochází k uspořádání materiálu do feromagnetického stavu.

Měření elektrického odporu je prováděno v pecích, které umožňují snadnou manipulaci s různými atmosférami o různé čistotě. Vzorek byl ohříván rychlostí 2 °C/min, na 800 °C, potom následovala třicetiminutová prodleva a pokles na pokojovou teplotu 2 °C/min v atmosférách na vzduchu, ve vakuu ($10^{-2} \div 10^{-3}$ Pa), argonu (4N) a vodíku (5N). Elektrický odpor byl měřen pomocí čtyřbodové metody.

Na obrázku 5.2 vlevo je vidět měření změny elektrického odporu v závislosti na teplotě. Obrázek vlevo ukazuje celý průběh žíhání (křivku ohřevu i chladnutí). První úsek, mírný lineární nárůst odporu odpovídá kovovému charakteru vodivosti amorfního materiálu. První křížek označuje počátek krystalizace materiálu, potom následuje prudký pokles elektrického odporu až do konce krystalizace. I za tímto bodem je viditelný nepatrný schodek, který může odpovídat krystalizaci další fáze. Od tohoto schodku odpor prudce lineárně narůstá s teplotou. Fázové složení je v tabulce 2.



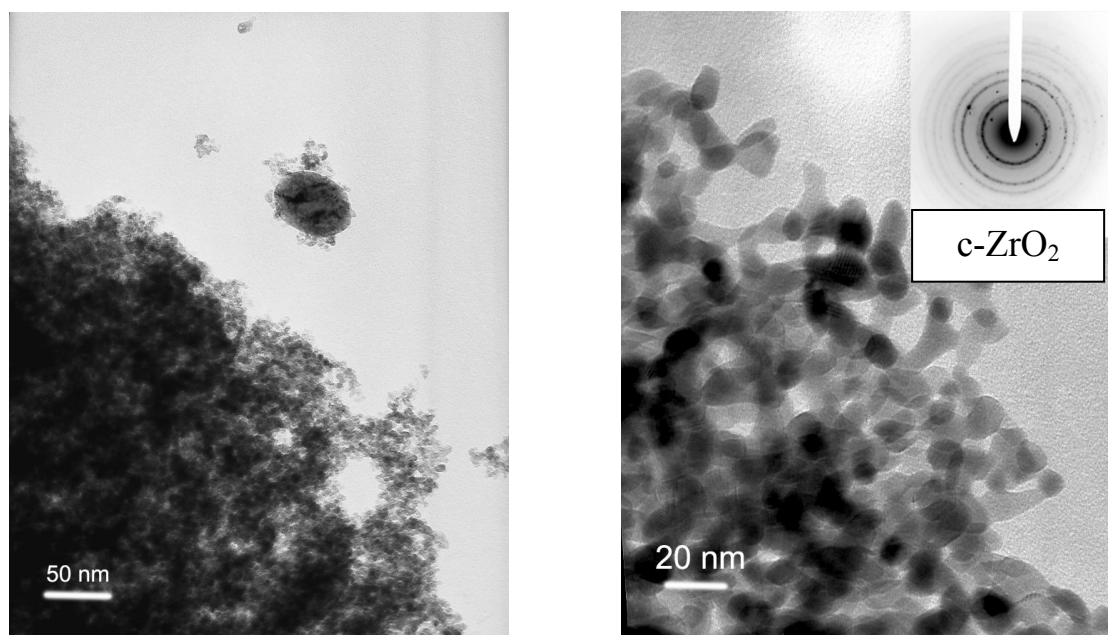
Obr. 5.2: Změna elektrického odporu v závislosti na změně teploty během žíhání ve vakuu (vlevo). Křížky označují počátek, 50 % a konec krystalizace tuhého roztoku 2%Ni v α -Fe. Pro srovnání je na obrázku vpravo ukázáno měření v dalších atmosférách a naznačeny teploty krystalizace.

Podobný průběh elektrického odporu v závislosti na teplotě u rozdílných atmosfér ukazuje obrázek 5.2 vpravo. Výrazný rozdíl byl patrný jedině u vzorku žíhaného na vzduchu atmosféře bohaté na kyslík. Teplota počátku krystalizace je sice téměř shodná s teplotami ostatních experimentů, ale během krystalizace dochází záhy k opětovnému rychlému nárůstu odporu. Předpokládáme, že nárůst

odporu je způsoben vznikem oxidů železa. Úplnou oxidaci pásku potvrdily i fázové analýzy XRD a MS. XRD analýza materiálu žíhaného ukázala: na vzduchu 75 % α -Fe₂O₃, 20 % monoklinického ZrO₂ (m-ZrO₂) a 5 % Fe₃O₄, v argonu 89 % tuhého roztoku 2%Ni v α -Fe a 11 % m-ZrO₂, ve vodíku 85% α -Fe, 5% Fe₂₃Zr₆, 5% m-ZrO₂ a 5% t-ZrO₂; a ve vakuu pouze 100% α -Fe. MS ukázala ve vzorcích žíhaných: na vzduchu 0,95 α -Fe₂O₃ a 0,05 Fe₃O₄; v argonu 0,88 α -Fe, 0,04 Fe₃O₄, 0,01 Fe₂Zr, 0,03 Fe³⁺ a 0,02 Fe²⁺; ve vodíku 0,91, 0,07. Fe₂Zr a 0,02 Fe³⁺; a ve vakuu 0,83 α -Fe, 0,09 amorfni fáze a 0,08 Fe₂Zr.

Pro měření izotermické transformace byly zvoleny dvě atmosféry: vakuum a argon. V kontextu se tyto atmosféry jeví jako slabě redukční a slabě oxidační. Pro výpočet aktivační energie jsme tak získali (T , t_s , t_f , $t_{0,5Cr}$, y') ze čtyř měření v odlišných teplotách. Hodnota aktivační energie krystalizace byla vypočtena 2,4 kJ. Krystalizace amorfniho pásku v argonu se od krystalizace ve vakuu lišila pomalou oxidací po krystalizaci, což má za následek opětovný růst elektrického odporu. Bod minima elektrického odporu jsme považovali za konec krystalizace α -Fe. Hodnota aktivační energie krystalizace byla vypočtena na 2 kJ.

5.2 PŘÍPRAVA 2 - ELEKTROJISKROVÁ SYNTÉZA



Obr. 5.3: Vzorek připravený elektrojiskrovou erozí na TEMu. Difrakce elektronů ukazuje přítomnost kubického ZrO₂ u vzorku pomalu zoxidovaném v reakční komoře.

Pro přípravu práškového materiálu byly použity elektrody z čistých kovů Fe (4N) a Zr (3N). Jako dielektrikum sloužil vodík (5N), který protékal reakční komorou. Prášek na vzduchu hořel. Pokusili jsme se reakční komoru před jejím otevřením opakovaně evakuovat a proplachovat vodíkem a inertními plyny, otevřít v rukavicovém boxu v argonové ochranné atmosféře nebo otrávit CO, ale

neúspěšně. Domníváme se, že za prudkou oxidaci může zejména nanokrystalické železo, které na vzduchu samovolně hoří [23]. Dále hořel také vodík adsorbovaný na povrchu i vodík uvolňující se termicky z hydridů. Na obrázku 5.3 je pomocí TEM znázorněn vzorek v připraveném stavu. Fázová analýza na TEM také ukázala přítomnost fází kubického ZrO_2 (c- ZrO_2) a Fe_3O_4 s velikostí částic od 10 nm do 100 nm.

Chemické složení připraveného materiálu, který měl práškový charakter, bylo detekováno mokrou cestou na 96,8 % Zr a 3,2 % Fe. Rentgenová prášková difrakce ukázala u všech typů vzorků přítomnost ZrH_2 , m- ZrO_2 a tetragonálního ZrO_2 (t- ZrO_2) nebo c- ZrO_2 . Podle MS zásadně kolísá vzájemný podíl fází Fe^0 a Fe^{3+} . Mezitím co Fe^0 reprezentuje velmi malé částice železa vzájemně izolované maticí ZrO_2 , je Fe^{3+} v matici rozpuštěno a způsobuje stabilizaci oxidu zirkonu t- ZrO_2 nebo c- ZrO_2 . Vzorky shořelé bylo možné rozlišit pomocí MS podle přítomnosti stechiometricky uspořádaných oxidů železa α - Fe_2O_3 , γ - Fe_2O_3 a Fe_3O_4 . Proč je poměr všech fází tak variabilní, není možné určit zejména z důvodu malého podílu fází bohatých na železo v prášku.

Termogravimetrická (TG, DTG) křivka byla měřena v dynamické atmosféře v teplotním rozsahu 20÷900 °C. Výsledky byly doplněny o hmotnostní spektroskopii, která zaznamenává množství plynů uvolňujících se ze vzorku. Křivky TG a DTG ukazují vodu uvolňující se při teplotě 114 °C. Desorpce dalších plynů H_2 , CO a O_2 již není tak výrazná. K jejich pohlcení došlo během manipulace na vzduchu. MS analýza ukázala ve výchozím stavu α -Fe, Fe_2Zr , Fe^{3+} a malé množství Fe^0 . XRD detekovala ve výchozím stavu přítomnost: ZrH_2 (19 %), m- ZrO_2 (7 %), t- ZrO_2 (61 %) a metastabilní Zr_3FeH_7 (13 %). MCL se pohybovala v rozsahu 5÷30 nm. XRD po termické analýze ukazuje jediné dvě fáze, z nichž dominuje m- ZrO_2 (81 %) nad t- ZrO_2 . Velikost koherentních domén narostla na 17÷24 nm.

Tab. 2: Fázová analýza pomocí MS. Fázové složení vzorku připraveného elektrojiskrovou erozí ve výchozím stavu a po žíhání při teplotách 300÷400 °C.

| l. série | α -Fe | Fe_2Zr | Fe^0 | Fe^{3+} | Fe^{2+} |
|----------------------|--------------|----------|--------|-----------|-----------|
| výchozí | 0,02 | 0,03 | 0,91 | 0,04 | - |
| 400 °C/10 hod/ H_2 | 0,26 | 0,14 | 0,11 | 0,49 | - |
| 300 °C/0 hod/vakuum | - | 0,14 | 0,47 | 0,33 | 0,06 |
| 300 °C/0 hod/ H_2 | - | 0,17 | 0,48 | 0,29 | 0,06 |
| 400 °C/1 hod/ H_2 | 0,17 | 0,07 | - | 0,72 | 0,04 |

Tento materiál obsahoval hydridy zirkonu. Aby žíháním ve vyšších teplotách nedošlo k uvolňování vodíku, bylo provedeno tepelné zpracování ve vodíkové atmosféře. Žíhání bylo provedeno v peci se skleněnou retortou v čistém vodíku (5N) v přetlaku 0,1 MPa nebo ve vakuu 10^{-3} Pa. Teplotní rozsah pece byl od pokojové teploty do 800 °C.

U první série materiálů (tabulka 2) jsme provedli žhání nad Curieovou teplotou Fe₂Zr (při 300 a 400 °C). Fázová analýza vzorku žhaného ve vodíku při teplotě 400 °C po dobu 10 hodin provedená pomocí XRD ukazuje na nárůst oxidů zirkonu na úkor ZrH₂. MCL vzrostla jen nepatrně z 6÷10 nm na 6÷14 nm. Výrazný nárůst podílu α-Fe a Fe³⁺ na úkor Fe⁰ lze vysvětlit, tak že se jemně rozptýlené velmi malé částice Fe⁰ shlukují a tvoří větší klastry α-Fe nebo se rozpouštějí v matici oxidů zirkonu a stabilizují c-ZrO₂ nebo t-ZrO₂. Stabilizaci matrice tvořené t-ZrO₂ potvrdilo také měření XRD, které ukázalo nárůst t-ZrO₂ z 33 na 57 %. Žhání ve vakuu při 300 °C bez prodlevy způsobilo transformaci α-Fe a části Fe³⁺ na Fe²⁺ a Fe⁰. Následným žháním ve vodíku opět při teplotě 300 °C se mírně zvýšil podíl Fe⁰ a Fe₂Zr na úkor Fe³⁺. Další krok žhání téhož vzorku při 400 °C ve vodíku po dobu jedné hodiny výrazně změnil fázové složení. Je patrný zejména úbytek Fe₂Zr a úplné vymizení Fe⁰.

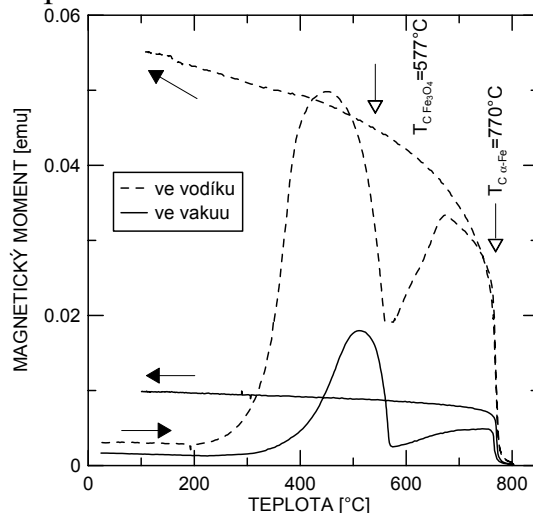
Tab. 3 Fázová analýza vzorku připraveného elektrojiskrovou erozí ve výchozím stavu a po žhání při teplotách 750÷800 °C, provedená pomocí MS.

| | α-Fe | Fe ₂ Zr | Fe ⁰ | Fe ³⁺ | Fe ₂ O ₃ a Fe ₃ O ₄ |
|------------------------------|------|--------------------|-----------------|------------------|---|
| výchozí | 0,02 | - | 0,45 | 0,44 | 0,09 |
| 750 °C/1 hod/H ₂ | 0,78 | 0,06 | 0,04 | 0,12 | - |
| 787 °C/1 hod/vakuu | 0,72 | 0,11 | 0,04 | 0,12 | - |
| 785 °C/1 hod/H ₂ | 0,91 | 0,03 | 0,02 | 0,04 | - |
| 785 °C /1 hod/vakuu | 0,88 | 0,06 | 0,03 | 0,03 | - |
| 800 °C/10 hod/H ₂ | 0,90 | 0,04 | 0,02 | 0,04 | - |

Pro žhání druhé série jsme zvolili tepelné zpracování v teplotním rozsahu 750÷800 °C (okolo teploty magnetického přechodu α-Fe), střídavě ve vodíku a ve vakuu tabulka 3. Z difraktogramů jsme získali obraz o změně fázového složení, kdy z původních 30 % m-ZrO₂ (MCL 15 nm), 58 % t-ZrO₂ (8 nm) a 12 % ZrH₂ (13 nm), vznikla směs 67 % m-ZrO₂ (15 nm), 31 % t-ZrO₂ (25 nm) a 2 % α-Fe (27 nm), ve které postupně klesá podíl tetragonálního oxidu zirkonu. V poslední kroku lze spolehlivě rozpoznat pouze 97 % (MCL 30 nm) m-ZrO₂ a zbytek železa (35 nm). MS ukazuje, že zatímco žháním ve vodíku roste podíl čistého železa, ve vakuu jeho podíl klesá na úkor Fe₂Zr. Nárůst α-Fe lze chápat jako redukci Fe³⁺, agregaci klastrů Fe⁰ nebo transformaci Fe₂Zr na čisté železo a ZrO₂. Změny parametrů a podílu Fe³⁺ je možné vysvětlit buď jako rozpuštění některé z fází Fe₂Zr a nebo α-Fe do matrice tvořené ZrO₂ a vznikem fáze Zr₃FeO_xH_y. Fe³⁺, které stabilizuje t-ZrO₂ odpovídají dvě třetiny Fe³⁺ s parametry (δ = 0,35 mm/s a ΔE_Q = 0,78 mm/s) [15] a fází na bázi Zr-Fe-O-H třetina Fe³⁺ s parametry (δ = 0,25 mm/s a ΔE_Q = 0,32 mm/s) [15].

5.3 PŘÍPRAVA 3 - SMÍSENÍ ZrH_2 A $\alpha-Fe_2O_3$

V tomto případě jsme smíchali v poměru 3:2 prášek od firmy Alfa Aesar ZrH_2 s čistotou 99,7 % a hematit o čistotě 98 %. XRD analýza smíchaného materiálu ukázala 57,1 % ZrH_2 a 42,9 % $\alpha-Fe_2O_3$ se střední velikostí koherentní domén: 62 a 65 nm. MS potvrdila přítomnost stechiometrického $\alpha-Fe_2O_3$.



Obr. 5.4: Změny magnetického momentu vzorku $ZrH_2 + \alpha-Fe_2O_3$ během žhání ve vodíku a ve vakuu. Šipky označují Curieovy teploty $\alpha-Fe$ (770 °C) [4] a magnetitu (577 °C)[11].

Tab. 5: Fázové složení a střední koherentní velikost domén materiálu smíchaného z ZrH_2 a $\alpha-Fe_2O_3$ po měření TMC pomocí XRD.

| | Atmosféra | | | |
|-------------|-----------|----------|-------|----------|
| | vakuum | | vodík | |
| Fáze | C [%] | MCL [nm] | C [%] | MCL [nm] |
| m- ZrO_2 | 56,3 | 33 | 60 | 28 |
| t- ZrO_2 | 7 | 14 | 3,5 | 16 |
| Zr_3O | 3,3 | 100 | - | - |
| ZrH_2 | - | - | 4,5 | 56 |
| $\alpha-Fe$ | 30,4 | 165 | 32 | 100 |
| FeO | 3 | 40 | - | - |

Termomagnetická křivka na obrázku 5.4 ukazuje závislost magnetického momentu na teplotě. Nárůsty a poklesy magnetického momentu jsou spojeny buď se změnou fázového složení, nebo s magnetickou tranzitní teplotou. Na nárůstu magnetického momentu tohoto vzorku se podílí jak teplota, tak i redukční prostředí vodíku i vakua. Homogenizace ve vodíku má silně redukční účinky. První výrazný nárůst magnetického momentu začíná při teplotě ~ 320 °C. Ten je způsoben redukcí hematitu na magnetit. Potvrzuje to prudký pokles kolem teploty ~ 560 °C, která odpovídá Curieově teplotě Fe_3O_4 [11]. Následný nárůst můžeme spojit s redukcí na čisté železo $\alpha-Fe$ a pokles souhlasí s Curieovou teplotou $\alpha-Fe$ [4]. Nad tuto teplotu je magnetický moment nulový.

Na křivce chladnutí je možné pozorovat změnu magnetického momentu související s Curieovou teplotou α -Fe. Velmi podobný obraz je u vzorku zpracovaného ve vakuu. Liší se tím, že redukce hematitu na magnetit začíná až za vyšších teplot. Naopak výrazné plato na křivce chladnutí ukazuje, že materiál již není během chladnutí redukován oproti materiálu zpracovanému ve vodíku.

XRD fázová analýza materiálu po měření termomagnetické křivky v obou atmosférách je vidět v tabulce 5. Množství ZrO_2 je u obou vzorků srovnatelné. Vzorek tepelně zpracovaný ve vodíku obsahuje zbytek ZrH_2 narozdíl od vzorku zpracovaného ve vakuu, ve kterém je zbytek FeO. MS detekovala většinový podíl α -Fe s parametry $B_{hf} = 33$ T, $\delta = -0,002$ mm/s, $\epsilon_Q = 0,01$ mm/s a dublety Fe^{3+} a Fe^{2+} . Vzorek zpracovaný ve vakuu obsahuje 0,855 α -Fe a dva dublety $0,075 Fe^{3+}$ ($\delta = 0,35$ mm/s, $\Delta E_Q = 0,4$ mm/s) a $0,07 Fe^{2+}$ ($\delta = 0,9$ mm/s, $\Delta E_Q = 0,5$ mm/s), který odpovídá FeO. U vzorku žíhaného ve vodíku se objevuje: 0,77 α -Fe a dublety $0,06 Fe^{3+}$ ($\delta = 0,1$ mm/s, $\Delta E_Q = 0,3$ mm/s), $0,09 Fe^{3+}$ ($\delta = 0,3$ mm/s, $\Delta E_Q = 0,33$ mm/s) a $0,08 Fe^{3+/2+}$ ($\delta = 0,48$ mm/s, $\Delta E_Q = 0,36$ mm/s).

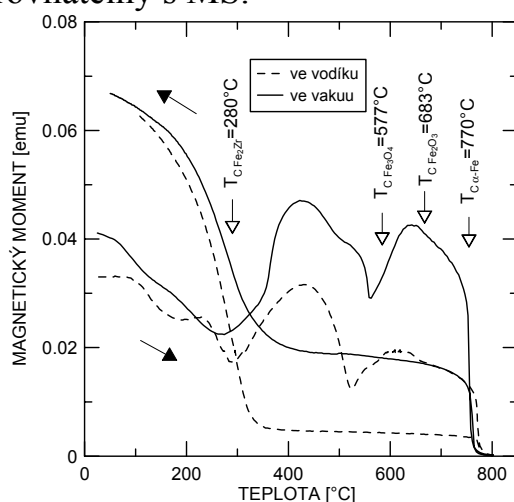
5.4 PŘÍPRAVA 3 - SMÍSENÍ ZrH_2 A $n-Fe_2O_3$

Následně jsme smíchali dva komerční prášky od firmy Alfa Aesar ZrH_2 s čistotou 99,7 % a oxid železitý s čistotou 99 % v poměru 13:4. U připraveného materiálu byly provedeny kontrolní fázové analýzy. XRD ukázala přítomnost obou fází v poměru 98 % ZrH_2 a 2 % Fe_3O_4 nebo $\gamma-Fe_2O_3$ s MCL $ZrH_2 \sim 110$ nm a Fe_3O_4 ($\gamma-Fe_2O_3$) méně než 30 nm. Mössbauerova analýza detekovala spektrum ve tvaru sextetu s velmi širokými čarami, ten by mohl být interpretován jako směs $\alpha-Fe_2O_3$ ($B_{hf} = 50,4$ T, $\delta = 0,36$ mm/s, $\epsilon_Q = -0,1$ mm/s) a Fe_3O_4 ($B_{hf} = 49,5$ T, $\delta = 0,3$ mm/s, $\epsilon_Q = -0,01$ mm/s; $B_{hf} = 47,1$ T, $\delta = 0,7$ mm/s, $\epsilon_Q = 0,0$ mm/s). Rozdíl mezi poměrem množství fází smíchaných a detekovaných pomocí XRD vysvětlujeme velmi malou velikostí částic Fe_2O_3 . Dále bude tento oxid železitý označován jako $n-Fe_2O_3$.

V grafu 5.5 jsou vyneseny teplotní závislosti magnetického momentu v různých atmosférách. Křivka ohřevu u obou případů podobná ukazuje za teploty ~ 290 °C nárůst magnetického momentu vlivem růstu Fe_3O_4 , následný pokles odpovídající jeho Curieově teplotě. Dále magnetický moment narůstá vlivem redukce oxidů železa na α -Fe a klesá na nulu při Curieově teplotě α -Fe. Na křivce chladnutí jsou vidět pouze dvě tranzitní teploty α -Fe při 770 °C a Fe_2Zr při 280 °C. Mössbauerova analýza odhalila stejné fáze u vzorků zpracovaných v obou atmosférách. Ve vakuu 0,30 α -Fe ($B_{hf} = 33$ T, $\delta = 0,0$ mm/s, $\epsilon_Q = 0,1$ mm/s), 0,67 Fe_2Zr ($B_{hf} = 19,2$ T, $\delta = -0,15$ mm/s, $\epsilon_Q = 0,05$ mm/s; $B_{hf} = 18,9$ T, $\delta = -0,2$ mm/s, $\epsilon_Q = -0,04$ mm/s) a 0,03 Fe^{3+} ($\delta = 0,16$ mm/s, $\Delta E_Q = 0,2$ mm/s), ve vodíku 0,09 α -Fe, 0,70 Fe_2Zr a 0,21 Fe^{3+} .

Z XRD difraktogramu jsou naopak patrné podstatné rozdíly ve fázovém složení. Zatímco fáze α -Fe, Fe_2Zr a monoklinické ZrO_2 jsou přítomny v obou případech, objevují se ve vzorcích také fáze bohaté na zirkon. Ve vzorku

žíhaném ve vakuu to jsou 10,6 % Zr a 9,5 % Zr_3O a ve vodíku 23,6% ZrH_2 . Střední velikost koherentních domén vzrostla na 20÷30 nm Fe_2Zr , 40÷60 nm oxidy i hydridy (Fe, Zr) a čisté kovy 90÷160 nm. Výsledný poměr fází obsahujících železo je srovnatelný s MS.



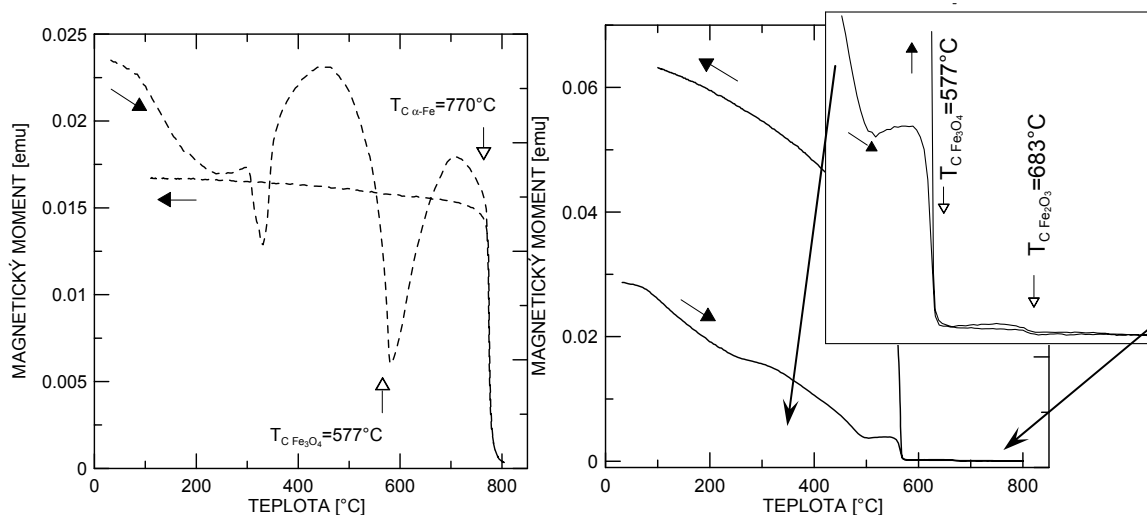
Obr. 5.5: Změny magnetického momentu vzorku $ZrH_2+n-Fe_2O_3$ ve vodíku a ve vakuu. Šipky označují Curieovy teploty hematitu (683 °C) [11], α -Fe (770 °C) [4], magnetitu (577 °C) [11] a Fe_2Zr (280 °C) [14].

Analýza TG/DTG/DTA doplněná o hmotnostní spektroskopii byla měřena v rozsahu teplot 25÷800 °C. Následovala výdrž na maximální teplotě 20 minut a chlazení rychlostí 10 °C/min. Během ohřevu vzorku (5 °C/min) dochází k postupnému úbytku jeho hmotnosti o 14,1 %. Uvolňují se H_2O , CO_2 a nad 600 °C malé množství H_2 (pod 1 %). To je zaznamenáno také výrazným píkem s vrcholem při 695 °C. Ani v následujících procesech (izoterma, chlazení) nejsou patrné žádné výrazné efekty na jednotlivých křivkách.

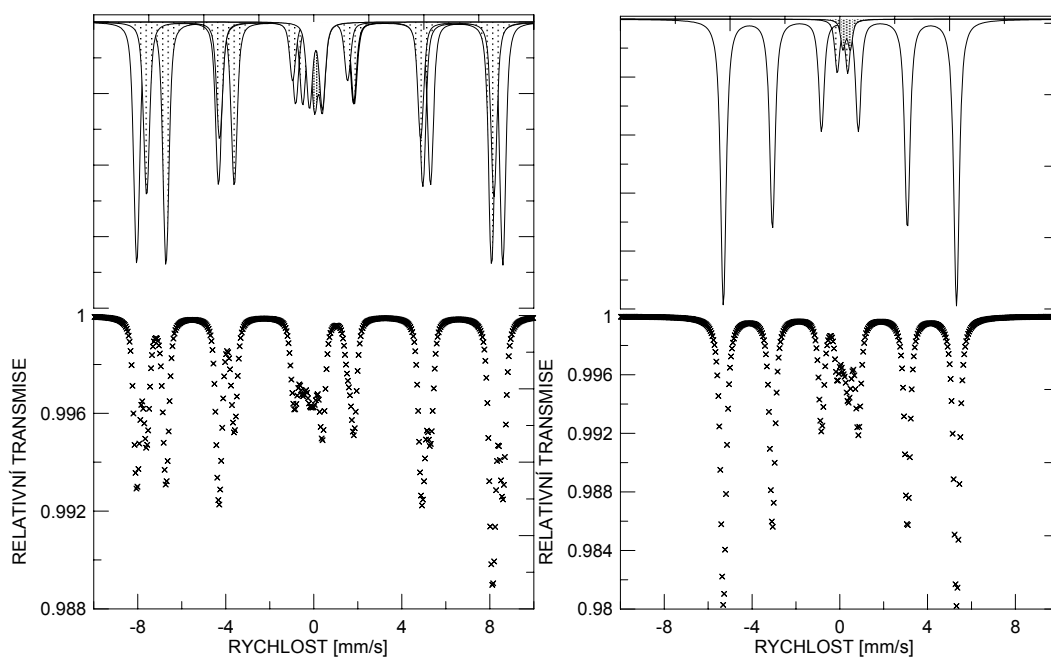
5.5 PŘÍPRAVA 3 - SMÍSENÍ c- ZrO_2 A n- Fe_2O_3

Práškové vzorky jsme připravili smísením komerčních prášků Alfa Aesar ZrO_2 s čistotou 99 %, stabilizovaného 10÷15 % Y_2O_3 (nečistoty na kovové bázi Hf s obsahem tohoto prvku v rozsahu 2÷4 %) a oxidu železitého 99 % (MCL méně než 30 nm) v poměru 13:4. XRD provedené na výchozím prášku ukazuje přítomnost kubického ZrO_2 ($a = 5,13 \text{ \AA}$, MCL 42 nm) s příměsí další fáze pod 2 %.

Termomagnetické měření (obr. 5.6) ukazuje podobný trend jako u předchozích vzorků smíchaných ze $ZrH_2+n-Fe_2O_3$. Při ohřevu ve vakuu je patrna T_C magnetitu. Nad ní je velmi nevýrazný nárůst magnetického momentu a jeho opětovný pokles na nulu v blízkosti T_C hematitu. V tomto případě je magnetická transformace dobře patrná, protože se ve vzorku nevyskytuje žádná další magnetická fáze. Nemusí se jednat jen o hematit, ale i o maghemit, u kterého se uvádí teplota magnetické transformace v rozmezí 545÷713 °C [11]. Při ohřevu ve vodíku je vidět redukce n- Fe_2O_3 na magnetit a na čisté železo a při chladnutí Curieova teplota α -Fe.



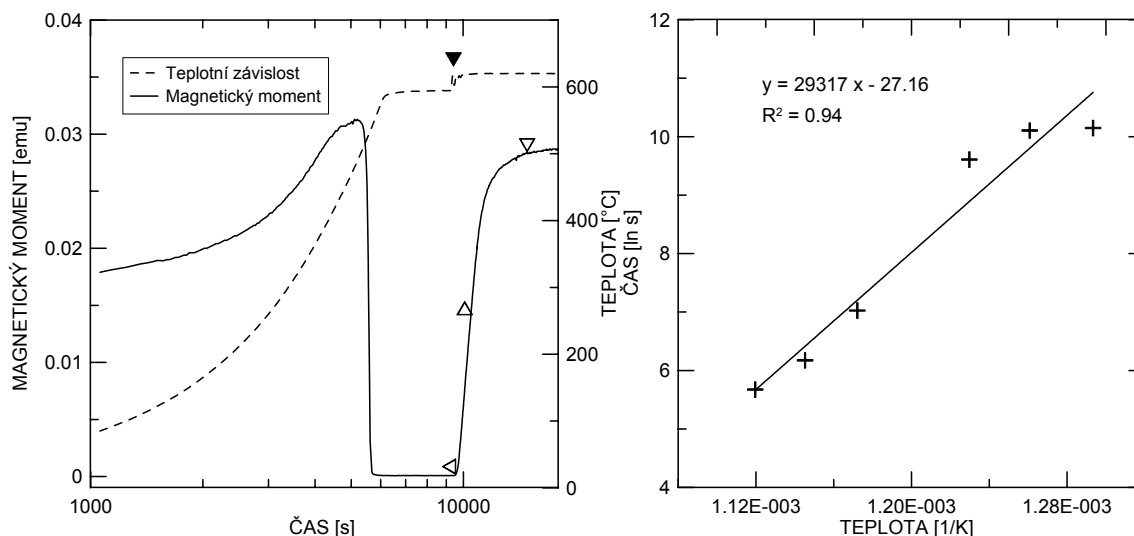
Obr. 5.6: Teplotní závislosti magnetického momentu vzorku $c\text{-ZrO}_2+n\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ve vodíku (vlevo) a ve vakuu (vpravo). Šipky ukazují Curieovy teploty hematitu ($683\text{ }^\circ\text{C}$) [11], $\alpha\text{-Fe}$ ($770\text{ }^\circ\text{C}$) [4] a magnetitu ($577\text{ }^\circ\text{C}$) [11].



Obr. 5.7: Mössbauerovská spektra prášku $c\text{-ZrO}_2+n\text{-Fe}_2\text{O}_3$ po TMC. Vlevo je materiál ve vakuu: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (sextet plná čára), Fe_3O_4 (dva sextety s výplní), Fe^{3+} (dublet) a Fe^0 (singlet), vpravo ve vodíku $\alpha\text{-Fe}$ (sextet) a Fe^{3+} (dva dublety).

XRD vzorku po TMC ve vakuu ukazuje 74 % $c\text{-ZrO}_2$ (42 nm MCL), 18 % $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nebo Fe_3O_4 (93 nm MCL) a 7 % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (90 nm MCL), to TMC a ve vodíku 57 % $t\text{-ZrO}_2$ (28 nm MCL), 25 % $c\text{-ZrO}_2$ (60 nm MCL) a 18 % $\alpha\text{-Fe}$ (180 nm MCL). MS detekce znázorněná na obrázku 5.7 vlevo ukazuje 0,33 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($B_{\text{hf}} = 51,7\text{ T}$, $\delta = 0,37\text{ mm/s}$, $\epsilon_Q = -0,1\text{ mm/s}$), 0,56 Fe_3O_4 ($B_{\text{hf}} = 49\text{ T}$, $\delta = 0,3\text{ mm/s}$, $\epsilon_Q = 0,0\text{ mm/s}$; $B_{\text{hf}} = 46\text{ T}$, $\delta = 0,67\text{ mm/s}$, $\epsilon_Q = 0,0\text{ mm/s}$), 0,05 Fe^{3+} ($\delta = 0,33\text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 0,2\text{ mm/s}$) a 0,06 Fe^0 ($\delta = 0,09\text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 0,2\text{ mm/s}$) a vpravo 0,91 $\alpha\text{-Fe}$ ($B_{\text{hf}} = 33\text{ T}$, $\delta = 0,005\text{ mm/s}$,

$\epsilon_Q = 0,0$ mm/s), $0,06$ Fe^{3+} ($\delta = 0,12$ mm/s, $\Delta E_Q = 0,23$ mm/s) a $0,03$ Fe^{3+} ($\delta = 0,31$ mm/s, $\Delta E_Q = 0,16$ mm/s).



Obr. 5.8: Teplotní závislosti magnetického momentu prášku $c\text{-ZrO}_2+n\text{-Fe}_2\text{O}_3$ během měření izotermické transformace při 620 °C ve vodíku (vlevo). (Plná šipka: okamžik napuštění vodíku; prázdné šipky: počátek, 50 % a konec transformace.) Diagram bodů 50 % transformace (vpravo). (Pomocí lineární regrese je body proložena přímka a znázorněn koeficient korelace.)

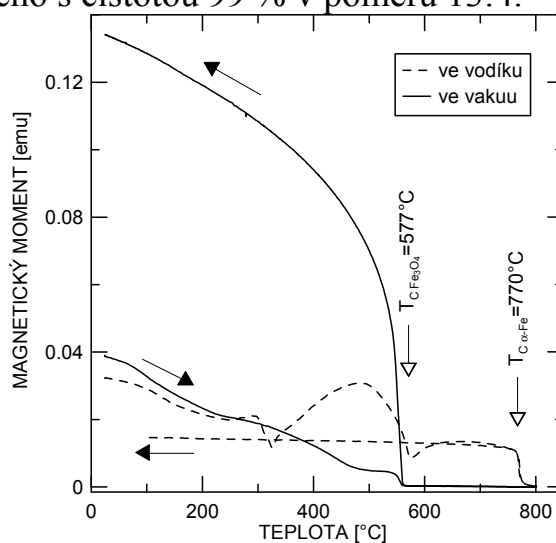
Magnetická měření byla použita k posouzení kinetiky fázové nebo magnetické transformace tohoto vzorku. Vzorek byl homogenizován ve vakuu při 800 °C a posléze izotermicky žháný ve vodíku za teplot blízkých T_C magnetitu. Na křivce teplotní závislosti (obr. 5.8) je patrný průběh měření. Při bližším zkoumání diagramu bodů 50% fázové transformace na obrázku 5.8 vpravo je zřejmá odlišná směrnice bodů nad a pod T_C , proto byla vypočtena hodnota aktivační energie zvlášť. Hodnoty aktivačních energií u všech tří případů jsou: společná $3,5$ kJ/mol, nad T_C $3,1$ kJ/mol a pod T_C 1 kJ/mol.

Fázové složení materiálu po izotermické transformaci podle XRD bylo takřka identické a pohybovalo se v rozmezí 2 % okolo poměru 80 % $t\text{-ZrO}_2$ a 20 % $\alpha\text{-Fe}$. MCL těchto fází byla vypočtena na ~ 60 nm $t\text{-ZrO}_2$ a ~ 140 nm $\alpha\text{-Fe}$. Jedinou výjimkou je 9% obsah $c\text{-ZrO}_2$ na úkor $t\text{-ZrO}_2$ při teplotě 520 °C. MS ukazuje výraznější rozdíly mezi vzorky vzniklými za různých teplot. Ve všech případech se vyskytuje $\alpha\text{-Fe}$ ($B_{hf} = 33$ T, $\delta = 0,002$ mm/s, $\epsilon_Q = 0,003$ mm/s); a více druhů nemagnetických složek. Nad T_C byly Fe^{3+} s ($\delta = 0,1$ mm/s, $\Delta E_Q = 0,23$ mm/s), a FeO s ($\delta = 0,9\div 1,05$ mm/s, $\Delta E_Q = 0,8\div 1,12$ mm/s), u nižších teplot Fe^{3+} ($\delta = 0,33$ mm/s, $\Delta E_Q = 0,6$ mm/s) a Fe^{2+} ($\delta = 0,78$ mm/s, $\Delta E_Q = 0,4$ mm/s). Přestože se u vzorků pod T_C objevuje $t\text{-ZrO}_2$ nebo dokonce v jednom případě $c\text{-ZrO}_2$ MS neukázala na přítomnost žádné z fází, které by ve shodě s předchozími pracemi [7,8,9,13] byly schopné stabilizovat $t\text{-ZrO}_2$ nebo $c\text{-ZrO}_2$. Z toho usuzujeme, že se na stabilizaci musí podílet i ionty Fe^{3+} nebo Fe^{2+} .

Je zřejmé, že aktivační energie fázové transformace i fázové složení určené pomocí MS, pod i nad T_C , se nepatrně liší. Důvody mohou být hned dva: rozdílné fázové složení na počátku fázové transformace a magnetická transformace magnetitu. U vzorků izotermicky žíhaných při teplotách nad T_C začíná přeměna po magnetickém přechodu, zatímco ve vzorcích žíhaných při teplotách pod T_C začíná přeměna před ním. Ve vzorcích žíhaných pod T_C ukázala MS větší podíl α -Fe, což nasvědčuje snazší redukci magnetitu nebo i hematitu na α -Fe. Tomu odpovídá i nižší vypočtená aktivační energie. To je možné vysvětlit Hedvallovým jevem [12], který se podílí na změně aktivační energie. Podle citované práce je jeho příspěvek malý a autor nedokáže o jeho přítomnosti rozhodnout. V našem případě je podíl Hedvallova jevu patrný. Mimo něj mohly způsobit snížení aktivační energie reakce paramagnetických fází nebo α -Fe₂O₃ během ohřevu na teplotu izotermické transformace. O podílu těchto vlivů není možné rozhodnout s ohledem na citlivost magnetického měření.

5.6 PŘÍPRAVA 3 - SMÍSENÍ m-ZrO₂ A n-Fe₂O₃

Práškový vzorek vznikl smísením komerčních prášků od firmy Alfa Aesar: monoklinického ZrO₂ 99,7 % s nečistotami na bázi Hf, s obsahem Hf méně než 75ppm a oxidu železitého s čistotou 99 % v poměru 13:4.



Obr. 5.9: Teplotní závislost magnetického momentu vzorku m-ZrO₂+n-Fe₂O₃ ve vodíku a vakuu. Šipky označují Curieovy teploty α -Fe (770 °C) [4] a magnetitu (577 °C)[11].

Termomagnetické měření na obrázku 5.9 ukazuje transformaci magnetitu (v případě zpracování ve vakuu), a redukci magnetitu a železa ve vodíku. XRD určila ve vakuu přítomnost 76 % t-ZrO₂ (MCL 47 nm), 22 % Fe₃O₄ (MCL 67 nm) a 2 % α -Fe₂O₃ (MCL 43 nm); a ve vodíku 72 % m-ZrO₂ (MCL 47 nm), 25 % α -Fe (MCL 180 nm) a 3 % t-ZrO₂ (MCL 42 nm). Na druhé straně MS jednoznačně ukazuje ve vakuu přítomnost 0,11 hematitu ($B_{hf} = 51,7$ T,

$\delta = 0,3$ mm/s, $\varepsilon_Q = 0,2$ mm/s), 0,84 magnetitu ($B_{hf} = 49$ T, $\delta = 0,2$ mm/s, $\varepsilon_Q = -0,01$ mm/s; $B_{hf} = 46$ T, $\delta = 0,42$ mm/s, $\varepsilon_Q = -0,01$ mm/s), 0,03 Fe^{3+} ($\delta = 0,15$ mm/s, $\Delta E_Q = 0,22$ mm/s) a 0,02 $Fe^{2+/3+}$ ($\delta = 0,47$ mm/s, $\Delta E_Q = 0,2$ mm/s); a ve vodíku 0,92 α -Fe ($B_{hf} = 33$ T, $\delta = 0,008$ mm/s, $\varepsilon_Q = 0,0$ mm/s) a Fe^{3+} ($\delta = 0,15$ mm/s, $\Delta E_Q = 0,22$ mm/s). Z těchto výsledků vyplývá, že na stabilizaci t-ZrO₂ se ve shodě s výsledkem předchozích prací [9] podílí hematit. Ionty označené jako Fe^{3+} a $Fe^{2+/3+}$ by schopnost stabilizovat t-ZrO₂ mít neměli.

6 ZÁVĚR

Třemi zcela odlišnými způsoby jsme připravili nanokrystalický materiál. U materiálů krystalizovaného z amorfních pásků i syntetizovaného elektrojiskrovou erozí bylo dosaženo rozměrů v jednotkách až desítkách nanometrů. Velikost částic materiálů vzniklých smísením se výrazně lišila v závislosti na fázovém složení.

Získané výsledky můžeme shrnout do následujících bodů:

Krystalizace amorfního pásku

- Chemické složení obou amorfních pásků bylo 84 % železa, 14 % zirkonu a 2 % niklu a 85,5 % železa, 12,5 % zirkonu a 2 % niklu.
- Výsledky analýzy podle MS v transmisním upořádání: 0,01 α -Fe a 0,99 paramagnetické složky odpovídající amorfní fázi. CEMS odhalilo 0,03 krystalické fáze podobné α -Fe.
- XRD ukazuje široké difrakce odpovídající α -Fe a takzvaný amorfní „halo“ u nízkých úhlů.
- Curieova teplota amorfních pásků určená pomocí MS 185 K.
- TMC do 800 °C ve vakuu ukazuje na křivce chladnutí T_C železa při 770 °C a T_C Fe₂Zr při 280 °C.
- XRD po TMC ve vakuu ukazuje přítomnost 100 % tuhého roztoku Fe-Ni s obsahem niklu do 2 % a MCL byla vypočtena ~ 40 nm.
- MS po TMC ve vakuu detekovala tři fáze 0,9 α -Fe, 0,07 špatně krystalického Fe₂Zr a 0,03 Fe^{3+} , které může odpovídat rozptýleným klastrům α -Fe₂O₃, tak i iontům železa rozpuštěným v ZrO₂.
- Hodnota aktivační energie krystalizace byla vypočtena a měření izotermické transformace ve vakuu a argonu bylo 2,4 kJ ve vakuu a 2 kJ v argonu.
- XRD ukazuje po izotermické krystalizaci ve vakuu přítomnost 80 % α -Fe s Ni (MCL 21 nm), 7 % FeZr₃, 7 % monoklinického ZrO₂ a zbytek ZrO₃. Vzorek žíhaný v argonu obsahoval 55 % magnetitu (MCL 45 nm), pouze 39 % α -Fe s Ni (MCL 13 nm) a 6 % t-ZrO₂.
- MS po izotermické krystalizaci ve vakuu ukazuje 0,55 α -Fe s Ni, 0,36 amorfní fáze, 0,04 Fe^{3+} a 0,05 fáze bohaté na zirkon (FeZr₃ nebo FeZr₂); v argonu pak 0,72 α -Fe s Ni, 0,23 amorfní fáze, 0,03 maghemitu a 0,02 Fe^{2+} .

Materiál připravený pomocí elektrojiskrové syntézy

- Pro přípravu práškového materiálu byly použity elektrody z čistých kovů Fe (4N) a Zr (3N). Jako dielektrikum sloužil vodík (5N), který protékal reakční komorou.
- Chemické složení materiálu: 96,8 % Zr a 3,2 % Fe.
- XRD ve výchozím stavu ukázala přítomnost ZrH₂, m-ZrO₂ a t-ZrO₂ nebo c-ZrO₂. MCL se pohybovala u všech fází v rozmezí 6÷30 nm.
- TMC ve vakuu do 800 °C ukazuje T_C α-Fe při 770 °C a T_C Fe₂Zr při 280 °C.
- MS analýza po TMC ukázala nárůst podílu magnetických fází α-Fe a Fe₂Zr (0,07, 0,02 a 0,14) a Fe³⁺, Fe²⁺ a Zr₂Fe (0,038; 0,20 a 0,17) na úkor Fe⁰ 0,37. Dochází k agregaci jemných částic železa Fe⁰ rozpuštěného v matici.
- XRD po TMC ukázalo transformaci majoritních fází ZrH₂ a t-ZrO₂ na 74 % m-ZrO₂, 18 % t-ZrO₂ a 8 % ZrO₃.
- Křivky TG/DTG/DTA doplněné o hmotnostní spektroskopii jednotlivých plynů v teplotním rozsahu 20÷900 °C ukazují desorpci vody při teplotě 114 °C. Desorpce dalších plynů, jako jsou H₂, CO a O₂ již není tak výrazná.

Materiály připravené smísením práškových prekursorů

- a) Směs v poměru 3:2: ZrH₂ s čistotou 99,7 % a hematit o čistotě 98 %.
- XRD ve výchozím stavu ukázala 57,1 % ZrH₂ a 42,9 % α-Fe₂O₃. MCL je 62 a 65 nm.
 - MS ve výchozím stavu ukázala stechiometrický hematit α-Fe₂O₃.
 - TMC ve vodíku i vakuu ukazuje na křivce chladnutí T_C α-Fe při 770 °C.
 - XRD po TMC našla 57 % m-ZrO₂, 30 % α-Fe a 7 % t-ZrO₂, 3% Zr₃O a 3% FeO ve vakuu a 60 % m-ZrO₂, 33 % α-Fe a 4 % t-ZrO₂ a 3 % ZrH₂ ve vodíku. MCL se pohybuje 14÷165 nm.
 - MS ukázala ~0,8 α-Fe a paramagnetické složky (Fe³⁺, Fe^{3+/2+} a Fe²⁺).
- b) Směs ZrH₂ s čistotou 99,7 % a oxid železitý 99 % v poměru 13:4.
- XRD ve výchozím stavu ukázala přítomnost obou fází v poměru 98 % ZrH₂ a 2 % Fe₃O₄ nebo γ-Fe₂O₃ s MCL ZrH₂ ~110 nm a Fe₃O₄ (γ-Fe₂O₃) < 30 nm.
 - MS detekovala sextet s velmi širokými čarami, odpovídající směsi α-Fe₂O₃ (B_{hf} = 50,4 T, δ = 0,36 mm/s, ε_Q = -0,1 mm/s) a Fe₃O₄ (B_{hf} = 49,5 T, δ = 0,3 mm/s, ε_Q = -0,01 mm/s; B_{hf} = 47,1 T, δ = 0,7 mm/s, ε_Q = 0,0 mm/s). Rozdíl mezi poměrem množství fází smíchaných a detekovaných pomocí XRD vysvětlujeme velmi malou velikostí částic Fe₂O₃.
 - Z TMC v obou atmosférách je patrná přítomnost magnetických přechodů α-Fe při 770 °C a Fe₂Zr při 280 °C.
 - XRD po TMC ukazuje 47 % m-ZrO₂, 24 % Fe₂Zr, 8% Zr, 10 % α-Fe a 11% Zr₃O ve vakuu, a 59 % m-ZrO₂, 25 % Fe₂Zr, 3 % α-Fe a 23 % ZrH₂ ve vodíku. MCL vzrostla na 30÷160 nm.

- MS detekovala $\sim 0,7$ Fe_2Zr u obou a ve vakuu $0,3$ $\alpha\text{-Fe}$ a $0,03$ Fe^{3+} , a ve vodíku $0,09$ $\alpha\text{-Fe}$ a $0,21$ Fe^{3+} .
- c) Směs ZrO_2 s čistotou 99 % stabilizovaného 10-15 % Y_2O_3 a oxidu železitého 99 % v poměru 13:4.
- XRD ukazuje ve výchozím stavu c- ZrO_2 (MCL 42 nm) a 2 % n- Fe_2O_3 (MCL 30 nm).
 - TMC ve vakuu ukazuje na křivce chladnutí T_C $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ při 683 °C a T_C Fe_3O_4 při 577 °C.
 - TMC ve vodíku ukazuje na křivce chladnutí pouze T_C $\alpha\text{-Fe}$ při 770 °C.
 - XRD po TMC ve vakuu ukazuje 74 % c- ZrO_2 (42 nm MCL), 18 % $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nebo Fe_3O_4 (93 nm MCL) a 8 % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (90 nm MCL), po TMC a ve vodíku 57 % t- ZrO_2 (28 nm MCL), 25 % c- ZrO_2 (60 nm MCL) a 18 % $\alpha\text{-Fe}$ (180 nm MCL).
 - MS po TMC určilo ve vakuu $0,33$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $0,56$ Fe_3O_4 , $0,05$ Fe^{3+} a $0,06$ Fe^0 ; ve vodíku pak $0,91$ $\alpha\text{-Fe}$, $0,06$ Fe^{3+} a $0,03$ Fe^{3+} . Ve vzorku je přítomen pouze $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
 - Teplotní závislost magnetického momentu byla použita k výpočtu aktivační energie na $\alpha\text{-Fe}$. Její hodnota je $3,5$ kJ/mol.
 - Hodnoty aktivačních energií transformace Fe_3O_4 byly nad T_C $3,1$ kJ/mol a pod T_C 1 kJ/mol.
 - XRD ukazuje velmi podobné fázové složení okolo 80 % t- ZrO_2 a 20 % $\alpha\text{-Fe}$. MCL je t- ZrO_2 (60 nm) a $\alpha\text{-Fe}$ (140 nm).
 - MS ukazuje rozdíly mezi vzorky transformovanými pod a nad T_C . Pod T_C je $0,9$ $\alpha\text{-Fe}$ a $(0,02\text{-}0,03)$ Fe^{3+} a $(0,07\text{-}0,08)$ Fe^{2+} , u vzorků nad T_C $0,85$ $\alpha\text{-Fe}$, $(0,09\text{-}0,10)$ FeO a $(0,03\text{-}0,07)$ Fe^{3+} .
 - Rozdílnému obsahu fází (odlišné fázové transformaci) i Hedvallovu jevu můžeme připsat rozdíly aktivační energie pod a nad T_C .
- d) m- ZrO_2 s čistotou 99,7 % a oxid železitý s čistotou 99 % v poměru 13:4.
- TMC ukazuje transformaci Fe_3O_4 (577 °C) ve vakuu, a $\alpha\text{-Fe}$ ve vodíku.
 - XRD určila po TMC ve vakuu: 76 % t- ZrO_2 (MCL 47 nm), 22 % Fe_3O_4 (MCL 67 nm) a 2 % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (MCL 43 nm); a ve vodíku 72 % m- ZrO_2 (MCL 47 nm), 25 % $\alpha\text{-Fe}$ (MCL 180 nm) a 3 % t- ZrO_2 (MCL 42 nm).
 - MS po TMC ukazuje $0,11$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $0,84$ Fe_3O_4 , $0,03$ Fe^{3+} a $0,02$ $\text{Fe}^{2+/3+}$ ve vakuu; a $0,92$ $\alpha\text{-Fe}$ a $0,08$ Fe^{3+} ve vodíku.
 - U tohoto vzorku je jasné, že na stabilizaci t- ZrO_2 podílí hematit i $\text{Fe}^{2+/3+}$, fáze Fe^{3+} ($\delta = 0,15$ mm/s, $\Delta E_Q = 0,22$ mm/s) však nikoliv.

U těchto materiálů se shodně objevila schopnost stabilizovat c- ZrO_2 a t- ZrO_2 pomocí iontů železa. Na stabilizaci se podílí $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a FeO , stejně jako fáze s parametry $\delta = 0,4\text{-}0,8$ mm/s.

7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] T. Prnka, K. Šperlink: Šestý rámcový program evropského výzkumu a technického rozvoje (6), Nanotechnologie, Repronis Ostrava, (2004), str. 6.
- [2] H. Okamoto, *J. Phase Equilibria* 18 (1997), No. 3., 316
- [3] H. Okamoto, *J. Phase Equilibria* 14 (1993), No. 5., 652-653
- [4] A. Otrasz, *Phys Status Solidi B*, 209 (1998), 463-469
- [5] J.P. Abriata, R. Versaci, and J. Garcés, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 7(2), Apr 1986.
- [6] A MaTecK GmbH, <http://www.mateck.com/idxe.html>
- [7] P. Ghigna, G. Spinolo a kol., *J Am Chem Soc*, (1999), 121, 301-307
- [8] V.V. Kriventsov a kol., *Nucl Instrum Meth A*, 470 (2001), 341-346
- [9] G.Štefanić, B. Gržeta, K. Nomura a kol., *J Alloys Comp*, 327 (2001) 151-160.
- [10] E. Zuzek, J.P. Abriata, A. San-Martin, and F.D. Manchester, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 11(4), Aug 1990
- [11] R. M. Cornell, U. Schwertmann: The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Use. VCH, Weinheim, 1996, str. 120-123,
- [12] A. Chakraborty, *J Magn Magn Mater*, 204 (1999), 57-60
- [13] K. Chen, Y. Fan, Z. Hu a kol., *J Mater Chem*, 6 (1996) 6, 1 041-1 045.
- [14] F. Aubertin, U. Gonser, S. J. Cambell, H. G. Wagner, *Z. Metallkde*, 76, (4) 237-244, (1985),
- [15] I. Yu. Zavaliy, R.V. Denys, R. Černý a kol., *J Alloys Comp*, 386 (2005) 26-34.
- [16] I. Yu. Zavaliy, *J Alloys Comp*, 291 (1999) 102-109.
- [17] U. Gonser a kol.: Mössbauer Spectroscopy, Topics in Applied Physics, Springer-Verlag, 1975, str. 1-51.
- [18] J. Dlouhá, Mössbauerův jev a jeho využití, SNTL, 1968, str. 15-79.
- [19] T. Žák .: *Mössbauer Spectroscopy in Materials Science. Editováno: M. Miglierini, D. Petridis*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999, str. 385.
- [20] E. Münsterová, přednášky, 2002
- [21] E. Kuzmann, M. L. Varsanui, K. Nomura a kol., *Electrochim Commun* 2 (2000) 130-134,
- [22] M. Zatroch: *Disertační práce*, Košice (1994),
- [23] K. Kleiner, *New Scientist magazine*, 2522, 2005, str. 34.

8 ŽIVOTOPIS

Jméno: Pavla Roupcová

Datum narození: 22.5.1979

Stav: svobodná

Národnost: Česká

Vzdělání

- 2002-současnosti Doktorský stupeň, VUT v Brně, FSI, Ústav
materiálových věd a inženýrství.
- 1997-2002 Magisterský stupeň. VUT v Brně, FSI, Ústav
materiálového inženýrství. Diplomová práce: Prasklý
zvon z Podolí u Brna.

Pracovní zkušenost

- 2002-současnosti Práce ve skupině Elektrických a magnetických vlasnatí,
Oddělení struktury, Ústavu fyziky materiálů AVČR
v.v.i. v Brně.

Ostatní

- 2.2004 – 6.2004 Výměnný pobyt v zahraničí v rámci mezinárodního
programu Erasmus na TU-Darmstadt v Německu.

Seznam publikací

Roupcova P, Schneeweiss O, Zhu M, Hydrogenation of nanocrystalline Zr-Fe-H powder JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS 404: 537-540 DEC 8 2005

Roupcova P, Schneeweiss O, Bezdicka P, et al. Influence of surrounding atmosphere on crystallization of as-quenched Fe-Ni-Zr ribbon KOVOVE MATERIALY-METALLIC MATERIALS 44 (3): 127-132 2006

Roupcova P, Schneeweiss O, Preparation and properties of Fe and Fe₃O₄ nanoparticles in ZrO₂ matrix, CZECHOSLOVAK JOURNAL OF PHYSICS 56 A Suppl. E: E93-99 2006

9 ABSTRACT

Zr-Fe based alloys are investigated for interesting magnetic properties and for capability of hydrogen absorption. Some properties differ substantially when these materials are prepared in nanocrystalline form. The nanoparticles of pure Zr and Zr based intermetallic phases are sensitive to oxidation and they can be used as a getter protecting iron against oxidation.

The nanopowders were prepared by spark erosion of electrodes of pure Fe (99.99%) and Zr (99.9%) in hydrogen atmosphere as dielectric, by crystallization of as-quenched ribbon $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_8\text{Ni}_2$ and by mixing of nanocrystalline Fe_2O_3 , or ferrihydrite and ZrH_2 , ZrO_2 -monoclinic, or ZrO_2 -cubic phases.

X-ray powder diffraction (XRD) was performed using $\text{CoK}\alpha$ radiation. Qualitative analysis was performed with the HighScore software and the JCPDS PDF-4 database. For a quantitative analysis of the XRD patterns we used HighScore plus with Rietveld structural models based on the ICSD database. ^{57}Fe Mössbauer spectra were collected by a standard transmission (MS) and conversion electron detected (CEMS) methods using $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ source. The computer processing of the spectra done by CONFIT package [10] yielded intensities (atomic fraction of Fe atoms) A of the components, their hyperfine inductions B_{hf} , isomer shifts δ , and quadrupole splittings Δ . Magnetic measurements were carried out using vibrating sample magnetometer at high temperature (293–1093 K), in the vacuum (10^{-2} Pa) and in the pure hydrogen (5N) atmosphere. Electrical resistivity was measured by the four-point method. The heat treatments were carried out in vacuum (10^{-2} Pa), in hydrogen (5N), argon (4N) and ambient atmosphere.

The analysis of the crystallised amorphous ribbon shown that a surrounding atmosphere influences both kinetics and final phase compositions. Presence of oxygen caused formation of iron and zirconium oxides and their amounts correspond to the oxygen concentration in the atmospheres applied during crystallisation annealing. Besides the oxides, the contents of residual amorphous and Fe_2Zr phases changed for different atmospheres. The argon atmosphere used during the isothermal crystallization decreased activation energy of crystallisation in comparison to the vacuum annealing.

The spark erosion yielded powder consisting of the mixture of ZrH_2 , monoclinic- ZrO_2 and tetragonal- ZrO_2 , or cubic- ZrO_2 phases with the mean chemical composition Zr-3.2wt.\%Fe . Heat treatment during measurement thermomagnetic curve (up to 800 °C in vacuum) induced phase changes to 58 % m- ZrO_2 , 15 % t- ZrO_2 and 7 % ZrO_3 . The results indicates that formation of Fe-rich phase (α -Fe) embedded in ZrO_2 could be possible using an appropriate heat treatment of the as-prepared powder.

The next technology of preparation of Zr-Fe based nanocomposite was based on mixing of powders of Fe_2O_3 with ZrH_2 , monoclinic- ZrO_2 , or cubic- ZrO_2 . It

was shown that nanocomposites consisting of the Fe_2Zr or $\alpha\text{-Fe}$ particles in Zr oxide matrix can be prepared from a mixture of hematite powders and zirconium hydride powder by annealing in vacuum or hydrogen, respectively. Using XRD analysis, of 59% monoclinic ZrO_2 , 23% ZrH_2 , 25% Fe_2Zr and 3% $\alpha\text{-Fe}$ phases with the mean coherent length 30-160 nm was determined in the sample annealed in hydrogen. The annealing in vacuum did not reduce the FeO and the sample consisted of 47% monoclinic ZrO_2 , 8% Zr, 11% Zr_3O , 10 % $\alpha\text{-Fe}$ and 24% Fe_2Zr phases.

The mean coherent length of Fe_2O_3 particles were determined by XRD in the as-prepared state of mixture of Fe_2O_3 and ZrO_2 -monoclinic or ZrO_2 -cubic to ~ 30 nm and ~ 45 nm. It grew during the heat treatment to $\sim 30\div 180$ nm. The samples annealed in vacuum were formed by particles of monoclinic- ZrO_2 , tetragonal- ZrO_2 and cubic- ZrO_2 and iron oxide ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Fe_3O_4) phases. The annealing in hydrogen caused reduction of iron oxides to pure iron particles and clusters in ZrO_2 . This clusters stabilised tetragonal- ZrO_2 and cubic- ZrO_2 metastables phases. The magnetic measurements confirmed full transformation of iron oxides to $\alpha\text{-Fe}$ iron.