

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

TESIS DOCTORAL

Alcación mecánica de sistemas Fe-Sn, Fe-Ge y Fe-Si  
Evolución temporal y dependencia con la composición

ALEJANDRA FABIANA CABRERA

Director

Dr. Francisco Sánchez

Co-Director

Dr. Luis A. Mendoza Zélis

[1998]

# Contenidos

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Fundamentos de la técnica de molido</b>	<b>6</b>
2.1	Diferentes tipos de molinos . . . . .	12
2.1.1	Molino planetario . . . . .	12
2.1.2	Molino vibratorio . . . . .	13
2.1.3	Molino vibratorio horizontal . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Métodos de medida</b>	<b>16</b>
3.1	Espectroscopía Mössbauer . . . . .	16
3.1.1	Interacción monopolar eléctrica: Corrimiento isomérico . . . . .	18
3.1.2	Interacción cuadrupolar eléctrica : desdoblamiento cuadrupolar . . . . .	19
3.1.3	Interacción hiperfina magnética . . . . .	21
3.2	Difracción de rayos X . . . . .	22
3.2.1	El método de polvo . . . . .	23
3.2.2	Tamaño y deformaciones del cristal . . . . .	24
3.3	Estructura fina de la absorción de rayos X (EXAFS) . . . . .	26
3.3.1	Coefficientes de absorción y bordes de absorción . . . . .	26
3.3.2	Análisis de datos . . . . .	29
<b>4</b>	<b>Sistemas Fe-M (M=Sn, Ge, Si)</b>	<b>35</b>
4.1	Antecedentes . . . . .	35
4.2	Diagramas de fase . . . . .	37
4.2.1	Sistema Fe-Sn . . . . .	37
4.2.2	Sistema Fe-Ge . . . . .	38
4.2.3	Sistema Fe-Si . . . . .	39
<b>5</b>	<b>Sistema Fe-Sn</b>	<b>40</b>
5.0.4	Preparación de las muestras . . . . .	40

5.1	Aleaciones $\text{Fe}_{1-x}\text{Sn}_x$ ( $0.15 \leq x \leq 0.30$ ) . . . . .	42
5.1.1	Difracción de rayos X . . . . .	42
5.1.2	Medidas de espectroscopía Mössbauer con $^{57}\text{Fe}$ . . . . .	44
5.1.3	Medidas de espectroscopía Mössbauer con $^{119}\text{Sn}$ . . . . .	47
5.1.4	Dependencia con la composición del estado estacionario . . . . .	48
5.1.5	Contaminación con oxígeno . . . . .	51
5.1.6	Resumen y conclusiones . . . . .	53
5.2	Aleación mecánica en $\text{Fe}_{60}\text{Sn}_{40}$ . . . . .	54
5.2.1	Conclusiones . . . . .	58
5.3	Molido mecánico de $\text{Fe}_{33}\text{Sn}_{67}$ . . . . .	58
5.3.1	Conclusiones . . . . .	64
<b>6</b>	<b>Sistema Fe-Ge</b> . . . . .	<b>65</b>
6.1	Preparación de las muestras . . . . .	65
6.2	Evolución temporal en la composición $\text{Fe}_{75}\text{Ge}_{25}$ . . . . .	66
6.2.1	Discusión y conclusiones . . . . .	69
6.3	Transición orden desorden en $\text{Fe}_{75}\text{Ge}_{25}$ . . . . .	70
6.3.1	Conclusiones . . . . .	82
6.4	Análisis de los datos EXAFS para la transición orden-desorden de $\text{Fe}_{75}\text{Ge}_{25}$ . . . . .	82
6.4.1	Conclusiones . . . . .	90
6.5	Transición $\text{A2} \Rightarrow \text{D0}_{19} \Rightarrow \text{A2}$ . . . . .	91
6.5.1	Conclusiones . . . . .	92
6.6	Evolución con la composición . . . . .	93
6.6.1	Conclusiones . . . . .	95
6.7	Molido mecánico sobre $\text{Fe}_{60}\text{Ge}_{40}$ . . . . .	95
6.7.1	Conclusiones . . . . .	98
<b>7</b>	<b>Sistema Fe-Si</b> . . . . .	<b>100</b>
7.1	Preparación de las muestras . . . . .	100
7.2	Evolución de la aleación $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ con el tiempo de molido . . . . .	100
7.2.1	Conclusiones . . . . .	104
7.3	Evolución del estado desordenado con la composición . . . . .	104
7.3.1	Conclusiones . . . . .	109
<b>8</b>	<b>Resumen</b> . . . . .	<b>110</b>
8.1	Reacción en estado sólido inducida por trabajo mecánico en el sistema Fe-Sn . . . . .	110
8.1.1	Composición $\text{Fe}_{70}\text{Sn}_{30}$ . . . . .	110
8.1.2	Evolución con la composición . . . . .	111

8.1.3	Aleación mecánica en $\text{Fe}_{60}\text{Sn}_{40}$ . . . . .	111
8.1.4	Aleación mecánica en $\text{Fe}_{33}\text{Sn}_{67}$ . . . . .	111
8.2	Reacción en estado sólido inducida por trabajo mecánico en el sistema Fe-Ge . . . . .	112
8.2.1	Aleación en la composición $\text{Fe}_{75}\text{Ge}_{25}$ . . . . .	112
8.2.2	Transición orden-desorden en $\text{Fe}_{75}\text{Ge}_{25}$ . . . . .	112
8.2.3	Transición $\text{A2} \rightarrow \text{D0}_{19}$ en $\text{Fe}_{75}\text{Ge}_{25}$ . . . . .	113
8.2.4	Evolución de las aleaciones Fe-Ge con la composición .	113
8.2.5	Aleación mecánica de $\text{Fe}_{60}\text{Ge}_{40}$ . . . . .	113
8.3	Reacción en estado sólido inducida por trabajo mecánico en el sistema Fe-Si . . . . .	114
8.3.1	Aleación en la composición $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ . . . . .	114
8.3.2	Evolución del estado desordenado con la composición .	114
<b>9</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>115</b>
<b>A</b>	<b>Superparamagnetismo</b>	<b>119</b>
<b>B</b>	<b>Probabilidad de ocupación de las subredes <math>\gamma, \alpha, \beta</math> por Fe de la estructura <math>\text{D0}_3</math> en función del parámetro de orden <math>s</math></b>	<b>121</b>

# Capítulo 1

## Introducción

Los métodos de reacción en fase sólida en sistemas finamente divididos concitan considerable interés debido a que permiten acceder a un conjunto de estados metaestables vía la obtención de un primer estado altamente excitado del material. Las transformaciones inducidas pueden conducir a la obtención de amorfos, compuestos estequiométricos, soluciones sólidas de solubilidad extendida, materiales mixtos (compositos) y además pueden producir transiciones orden-desorden, descomposición de compuestos, etc. En este esquema juegan un rol importante las fuerzas termodinámicas que favorecen el estado de equilibrio estable, las condiciones cinéticas experimentales, las energías de activación para el transporte de átomos, y los procesos empleados para crear el estado excitado (transferencia de energía e impulso al sistema por trabajo mecánico con la consiguiente generación de defectos y desorden, producción de movimientos atómicos e interdifusión, etc.). Durante el molido se produce una competencia entre fragmentación y soldadura. Esta competencia da lugar a la creación de una gran área interfacial entre granos cristalinos. En sistemas inicialmente multifásicos el incremento de dicha área y la reducción del tamaño de grano medio conduce a un incremento notable de la interdifusividad que facilita la reacción de estado sólido. El incremento de la concentración de defectos (área intergranular, dislocaciones, vacancias, intersticiales, antisitios, etc.) lleva al sistema inicial a un estado excitado de energía libre relativamente elevada, desde el cual pueden producirse transiciones a estados metaestables. Muchas veces, éstos no pueden alcanzarse por métodos convencionales.

Los objetivos de este trabajo fueron investigar experimentalmente los aspectos termodinámicos y cinéticos que controlan la formación de fases por reacción de estado sólido en sistemas metal de transición (MT)-metal sp (Msp). Se efectuó un estudio sistemático en aleaciones poco investigadas hasta el presente con el fin de comprender las diferentes causas que

gobiernan los procesos involucrados en el molido. Se eligieron los sistemas Fe-Msp (Msp= Sn, Ge, Si), los cuales a pesar de pertenecer a una misma columna de la tabla periódica ( $s^2p^2$ ) muestran claras diferencias al pasar de un período a otro. En todos estos sistemas los diagramas de fase predicen la formación de soluciones sólidas bcc hasta concentraciones de un 10% atómico de Si y de Ge y un 8 % atómico de Sn aunque para este último a temperaturas próximas a  $900^\circ\text{C}$ . Pero es posible formar otras estructuras de base bcc con Si con concentraciones (x) menores que un 25 % y para Ge menores que 22 %. En el rango de composición estudiado  $0.15 \leq x \leq 0.40$ , en los sistemas  $\text{Fe}_{1-x}\text{Msp}_x$  mediante la técnica de molido mecánico se logró incrementar la solubilidad del metal sp en Fe. A pesar de que en dos sistemas la diferencia de radios atómicos ( $R_{\text{Fe}} = 0.126 \text{ nm}$ ,  $R_{\text{Si}} = 0.132 \text{ nm}$ ,  $R_{\text{Ge}} = 0.137 \text{ nm}$ ,  $R_{\text{Sn}} = 0.162 \text{ nm}$ ) se encuentra dentro de lo establecido por la regla empírica de Hume-Rothery para la formación de soluciones sólidas, no ocurre lo mismo para el sistema Fe-Sn, sin embargo fue posible la formación de la solución sólida con un 22 % de Sn en Fe. Estos sistemas presentan entalpías de mezcla negativas de  $-18 \text{ kJ/mol}$  y  $-3 \text{ kJ/mol}$  para Si y Ge respectivamente y de  $+11 \text{ kJ/mol}$  para el Sn. Según un estudio realizado por Yavari [1] es esperado que en aquellos sistemas que tienen entalpías de formación grandes y negativas el molido mecánico lleve al sistema a un estado amorfo, sin embargo este estado no fue obtenido en este trabajo.

Para comprender mejor los procesos involucrados es necesario caracterizar adecuadamente los productos de transformación: tanto las fases desarrolladas como los arreglos atómicos locales (órdenes de corto alcance). La investigación experimental de los arreglos atómicos locales en las aleaciones obtenidas por reacción en fase sólida en sistemas Fe-M se efectuó analizando diferentes muestras en distintos estados de aleación (evolución temporal con el molido mecánico) y estudiando las características de la aleación en estado estacionario para distintas concentraciones del metal sp. En particular para el sistema Fe-Ge se realizó una caracterización de la transición orden-desorden para la composición  $\text{Fe}_{75}\text{Ge}_{25}$ .

El estudio de la evolución de las configuraciones atómicas locales u órdenes de corto alcance, densidades locales de carga, campos hiperfinos magnéticos en los sitios de Fe y Sn, durante la reacción en estado sólido se efectuó mediante espectroscopía de efecto Mössbauer sobre  $^{57}\text{Fe}$  y  $^{119}\text{Sn}$  y se complementó con la información obtenida mediante difracción de rayos X acerca del orden de largo alcance en la aleación. En el sistema Fe-Ge estos estudios fueron complementados con medidas de estructura fina de la absorción de rayos X (extended X ray absorption fine structure (EXAFS)).

## Capítulo 2

# Fundamentos de la técnica de molido

La técnica de molido mecánico ha proporcionado una herramienta útil para la preparación de nuevas o ya conocidas estructuras estables o metaestables. Es un proceso de alta energía, lo cual la hace una técnica poderosa en el mezclado de los elementos a escala atómica. Por lo tanto el aleado mecánico aparece como un método de síntesis atractivo para toda clase de materiales desde metálicos a iónicos. Las transformaciones de estado sólido inducidas dependen fuertemente de la energía mecánica entregada, de las fuerzas termodinámicas involucradas y de la cinética del proceso quienes determinarán junto con las características del elemento o compuesto aleado los productos de reacción. El molido de alta energía es una forma más de inducir reacciones químicas (mecano-química [2]), cambiar la reactividad del sólido (activación mecánica) y producir transformaciones polimórficas de compuestos, desordenar aleaciones ordenadas, etc. El aleado mecánico involucra procesos complejos lo cual explica porqué el problema teórico-práctico de predecir transiciones de fase de no equilibrio bajo trabajo mecánico permanece aún en discusión.

La transferencia de energía y cantidad de movimiento se produce mediante impactos de las bolas sobre el polvo que queda atrapado entre las bolas o entre la pared y las bolas. La energía absorbida por el material puede producir desplazamientos atómicos, fractura de los granos de material, agregación, generación de interfaces y creación de nanoestructuras. Por ejemplo si se tiene como material de partida dos elementos puros (A y B) el aleado mecánico puede pensarse que ocurrirá en tres etapas [3]

1. *Partición*: la continua fractura, readhesión y deformación producirá la formación de una fina microestructura. Debido a la transferencia de energía el material sufre deformaciones plásticas, al romperse expone partes

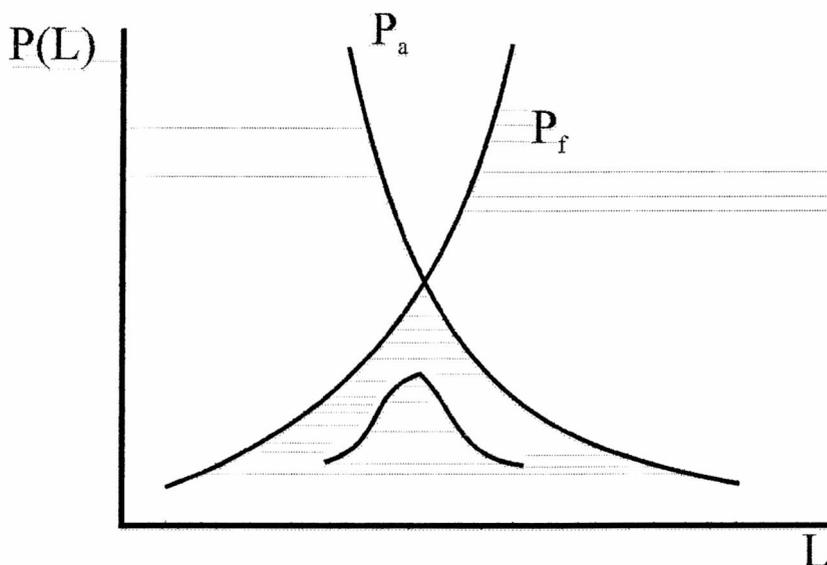


Figura 2.1: Esquema del tamaño medio de partícula

nuevas a la superficie, dando lugar a la creación de nuevos enlaces lo cual lleva a un crecimiento de partículas y a la formación de compuestos o fases. Se produce una distribución de tamaños de partículas cuyo centroide luego de un cierto tiempo de trabajo mecánico no varía apreciablemente. ¿Cómo se explica esto si la entrega de energía al sistema se realiza en forma continua? [4]. Una posible respuesta es que las partículas más pequeñas son preferentemente adheridas a otras mientras que partículas grandes tienden a fragmentarse. De estos dos procesos hay que destacar que la diferencia entre ellos es que mientras la adhesión de partículas ( $P_a$ ) ocurre durante un único impacto, la fragmentación ( $P_f$ ) puede producirse luego de varios impactos. Cada impacto produce en la partícula una distribución de grietas, una partícula grande podrá contener una mayor distribución de grietas que una pequeña, lo cual la hará más frágil. En cambio una partícula pequeña no contendrá una gran distribución de grietas por lo que será más fácil producir su coalescencia que fracturarla. Si se grafican la tensión requerida para fractura en función del tamaño de partícula y la energía necesaria para la adhesión, el punto de intersección de ambas curvas determinará un tamaño de partícula significativo. Su significado reside en el hecho de que partículas con dimensión menor que ésta tenderán a adherirse mientras que partículas mayores se fracturarán.

De lo anteriormente discutido uno podría inferir que me-

diante trabajo mecánico se produce una continua disminución del tamaño de partícula hasta llegar a un tamaño medio estacionario. Sin embargo en algunos sistemas (superaleaciones basadas en Ni) en los estados iniciales de molido se produce un incremento en el tamaño de partícula lo cual puede explicarse en referencia a la dureza. En los estados iniciales de esta aleación los polvos son dúctiles y solamente cuando se aproximan al valor de la dureza de saturación se establece una distribución de grietas lo cual incrementa la tendencia a fracturarse. Una vez que el sistema ha alcanzado los valores de la dureza de saturación tendrán lugar los procesos de coalescencia y fractura, obteniéndose un tamaño medio de partícula estacionario. Consideraciones energéticas indican que la energía requerida para producir la adhesión de las partículas es proporcional al volumen de la misma. Si esta energía es superior a la máxima suministrada por el dispositivo mecánico no se producirá la adhesión. Por lo tanto partículas grandes serán "martilladas" hasta que las distribución de grietas generadas las fragilice y reduzca su tamaño.

2. *Aleación de los constituyentes elementales*: mediante la creación de nuevas interfaces A/B, nueva superficie de material quedará expuesta favoreciendo la interdifusión de los constituyentes. Hay dos diferentes mecanismos de aleación que dependerán de las solubilidades mutuas de A y B. Si no hay solubilidad de A en B pero sí cierta solubilidad de B en A la reacción puede alcanzarse por difusión de B en A. Si hay solubilidad a la temperatura de molido mecánico la aleación se producirá por difusión de ambos componentes A en B y B en A a través de la interface.

3. *Homogeinización*: la disipación de energía cinética de las bolas por fricción y deformación plástica eleva la temperatura en la aleación ayudando a la difusión dentro de la mezcla, este efecto de molido mecánico puede asociarse con un tratamiento térmico a temperaturas moderadas. Como ya se ha mencionado la difusión es un parámetro importante en el proceso de mezclado y se ha demostrado que para Ni-Cr y Cu-Zn [4], cuplas difusoras rápidas, la homogeinización ocurre para tiempos menores que en el caso de Cu-Ta que son más lentas. La modificación del parámetro de red, la microestructura generada altamente distorsionada con altas densidades de dislocación en una aleación son todos hechos consistentes con un aumento de la capacidad de difusión.

Dependiendo de las características mecánicas de los materiales involucrados el aleado mecánico ocurrirá siguiendo o no los pasos anteriormente mencionados. Por ejemplo:

*Sistema dúctil-dúctil (Ti-Al)*: [5] En las primeras horas de molido las partículas de Al son aplastadas y adheridas a las más duras de Ti, en los siguientes estadios de molienda se forma una estructura laminar, la cual debido a las tensiones acumuladas por el molido se fractura.

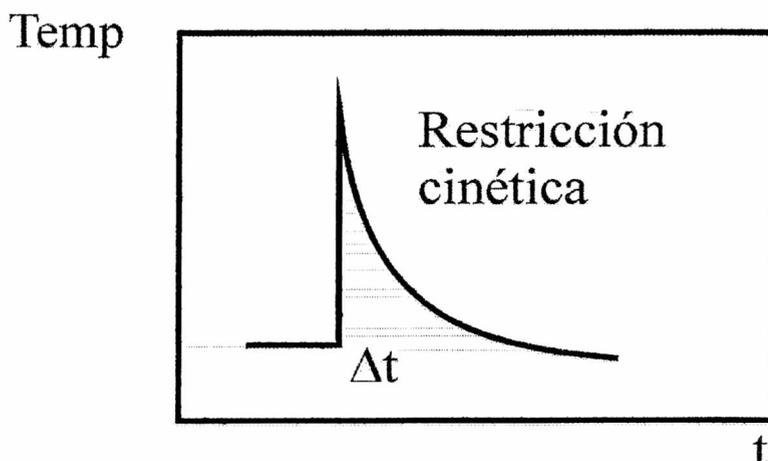


Figura 2.2: Esquema de las condiciones de restricción cinética

*Sistema dúctil-frágil (Ti-Si):*[5] En este sistema las partículas frágiles durante los primeros tiempos de molido se fracturan mientras que las dúctiles son aplastadas por deformación plástica. No observaron una estructura laminar aunque sí aglomerados de Ti y partículas de Si, los cuales se fracturan al continuar moliendo.

*Sistema frágil-frágil (Si-W):*[5] Se produce una reducción continua de tamaño de Si y W durante los primeros tiempos de molido por fractura. Para mayores tiempos de molido no hay cambio aparente en los tamaños de partícula indicando que la competencia entre fractura y adhesión de partículas alcanzó un estado estacionario. El producto final de la reacción son partículas de W inmersas en una matriz amorfa de W/Si.

Las restricciones cinéticas también desempeñan un importante rol en la formación de estados metaestables. Luego del impacto de la bola (el tiempo estimado de impacto es de  $\cong 10^{-5}$ seg [4]) la energía transferida al material, como ya fue mencionado, produce un incremento de la temperatura (Fig.2.2). Luego el material se enfriará por transferencia de calor al medio que lo rodea durante un tiempo de aproximadamente  $10^{-2}$  seg [4], la relajación del material deberá ocurrir en ese intervalo antes de que la misma fracción de material reciba nuevamente un impacto con lo cual el proceso volverá a recomenzar. A veces esto hace que el sistema no pueda alcanzar estados de equilibrio, sino que se llegue a estados metaestables.

Si el sistema aleado [6] tiene una entalpía de formación negativa, la entalpía libre inicial  $G_0$  (del estado excitado) puede reducirse por la formación de una fase metaestable (amorfa o solución sólida) de energía

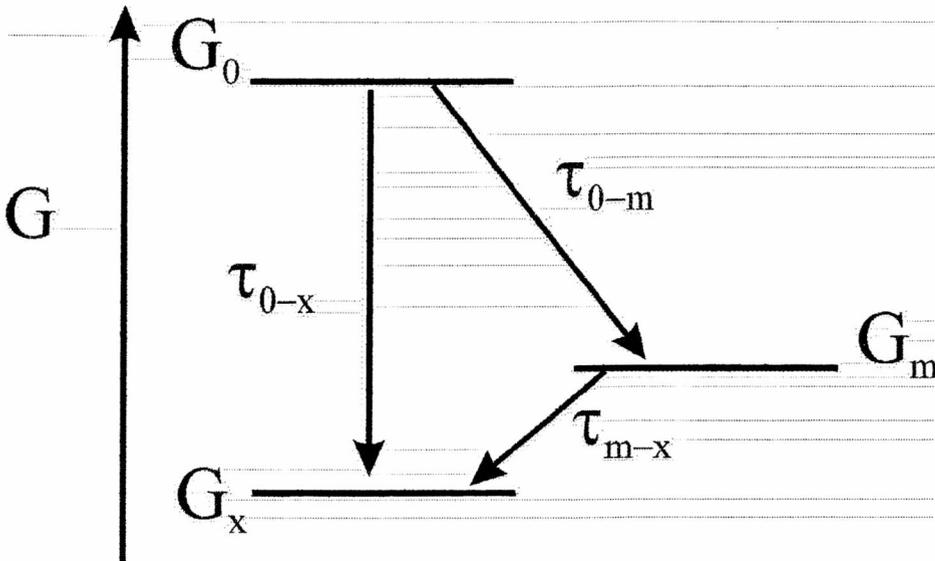


Figura 2.3: Esquema de la relación de energías libres

$G_m$  o por formación de la fase intermetálica cristalina de energía  $G_x$ . La fase cristalina es la energéticamente preferida sin embargo el factor decisivo es la cinética de la formación de fases. Por esto la escala temporal de todas las reacciones involucradas debe de tenerse en cuenta. En ocasiones a las temperaturas de reacción si  $\tau_{0 \rightarrow m} \ll \tau_{0 \rightarrow x}$  ( $\tau_{i \rightarrow j}$  tiempo característico de reacción) la formación de la fase metaestable es sustancialmente más rápida que la de la fase cristalina y de este modo se forma la fase metaestable. Al mismo tiempo la fase metaestable no cristalizará bajo las condiciones dadas si  $\tau_{0 \rightarrow m} \ll \tau_{m \rightarrow x}$  lo cual ocurre si la temperatura de reacción es inferior a la temperatura de cristalización. (Fig. 2.3)

Los materiales nanoestructurados que se obtienen tienen una fracción significativa de átomos en entornos de defectos ( bordes de grano y sus junturas, poros, defectos de red). Se ha observado que los defectos producidos por molido mecánico son análogos a los producidos por irradiación o deformación. Estos defectos deben ser los responsables del aumento de la energía libre del sistema llevándolo a un estado excitado. Si esta energía libre es más grande que la del estado amorfo o que la de la solución sólida una transición tendrá lugar ver esquema, (Fig. 2.3). En contraste si el estado excitado tiene menor energía que la del estado amorfo o desordenado no ocurrirá la transición a este estado, por lo tanto no solo se deben tener en cuenta consideraciones energéticas sino también las fuerzas termodinámicas

involucradas durante el proceso de la aleación. Cabe recordar que este proceso ocurre fuera de las condiciones de equilibrio termodinámico con lo cual hay muy poca información de lo esperable para cada sistema.

Grandes tensiones en deformaciones plásticas [7] son capaces de destruir el orden de largo alcance en mezclas ordenadas pero los estudios de tal desorden están enfocados en aleaciones ordenadas y fases las cuales exhiben ductilidad como  $\text{Cu}_3\text{Au}$  y  $\text{Ni}_3\text{Mn}$ . El molido con dispositivos de alta energía extiende la posibilidad de estudiar deformaciones que inducen desorden (químico) atómico en aleaciones ordenadas y compuestos intermetálicos frágiles. Esto ha sido encontrado en experimentos en los cuales se buscaba amorfizar. Numerosos trabajos teóricos han predicho que el desorden químico es la principal fuente de almacenamiento de energía.

Se ha encontrado que en algunos compuestos ordenados la entrega de trabajo mecánico induce un decrecimiento del orden de largo alcance, encontrándose que la mayor parte del desorden proviene del refinamiento que sufren los cristales.

Hay ciertos compuestos intermetálicos que sufren una transición a temperatura ambiente bajo continuo trabajo mecánico. Un aspecto interesante es que el compuesto con baja energía libre transforma al amorfo metaestable con alta energía. Aparentemente hay una forma de almacenar la energía mecánica del dispositivo en el material, la cual resulta en la transición de fase a una configuración metaestable.

En algunos sistemas la energía libre de la solución sólida está por debajo de la del estado amorfo, y no se espera amorfización debido a que no se puede almacenar suficiente energía para la transición ( $\text{V}_3\text{Ga}$ )[8]. Los límites de solubilidad sólida son frecuentemente excedidos por procesos fuera del equilibrio tales como la solidificación rápida, lo mismo se ha encontrado que ocurre mediante los procesos de aleación mecánica.

Cuando se realiza trabajo mecánico sobre los compuestos intermetálicos también juegan un rol importante los defectos inducidos. Generalmente se habla de desorden atómico de aleaciones ordenadas para referirse a al desorden producido por antisitios, por ejemplo en el compuesto  $\text{CuZn}$  los átomos de ambos constituyentes ocupan sitios "erróneos" en las subredes. Esto lleva a una transformación a un estado donde no hay el orden de largo alcance.

Existe amplia evidencia [9] que el molido mecánico de compuestos intermetálicos introduce desorden atómico. Hay dos posibles tipos de desorden: tipo antisitio de ambos componentes y tipo vacancia. De la experiencia se sabe que el tipo de desorden introducido por el molido es el mismo que el de alta temperatura. La relación entre las entalpías de formación de los dos tipos de defectos determinará que defecto se formará, lo

cual implica que el defecto con menor energía será generado y la facilidad con la cual se genere también dependerá de su entalpía de formación.

En general el desorden de antisitio produce un incremento del parámetro de red, mientras que el desorden de vacancia da lugar a una disminución del parámetro de red. De un desorden de vacancia mediante prolongado tiempo de molido se llega a un intermetálico nanocristalino, ya que uno de los dos constituyentes preserva su estructura original. Luego no hay una transformación de fase. Cuando los defectos inducidos son antisitios el estado final alcanzado, luego de largos tiempos de molido, dependerá de la relación entre las entalpías de formación del estado amorfo y de la solución sólida. Si bien en algunos casos la entalpía de formación de la solución sólida es levemente inferior a la del amorfo con lo cual se espera que el sistema no amorfice, la contribución de energía de superficie debido al tamaño nanoscópico del material puede aumentar la entalpía de la solución sólida y el intermetálico amorfizará.

## 2.1 Diferentes tipos de molinos

A continuación se hará una breve reseña de algunos de los diferentes dispositivos que existen actualmente para la preparación de muestras mediante molido mecánico.

Mencionaremos tres de los principalmente usados, que son: el molino planetario, el molino vibratorio vertical y el molino vibratorio horizontal.

### 2.1.1 Molino planetario

El molino planetario, usado en la preparación de algunas de las muestras que se discutirán en este trabajo, consta de una plataforma circular sobre la cual se colocan dos o cuatro contenedores en posición vertical y dentro de ellos se ponen las bolas. El movimiento es el de rotación de la plataforma con una determinada velocidad angular  $\Omega$  y los cilindros lo hacen a otra velocidad angular  $\omega$ . Ambas velocidades pueden ser variadas en forma externa y sus sentidos son opuestos. El número de bolas que se colocan dentro del contenedor está directamente relacionado con la cantidad de material colocado en el interior del mismo. Es importante también el factor de llenado para lograr una mayor reacción en un menor tiempo. Para el caso del molino utilizado en esta tesis la relación óptima usada fue de cuatro bolas y 1 g de material. La velocidad angular de la plataforma  $\Omega$  es de 700 rpm y la de los cilindros  $\omega$  es de 1400 rpm.

La transferencia de energía está esencialmente gobernada por el golpe de las bolas sobre el polvo atrapado entre las partes de la herramienta. En la figura 2.4 se ha esquematizado la plataforma conjuntamente con los cilindros y dentro de uno de ellos una posible trayectoria de la bola.

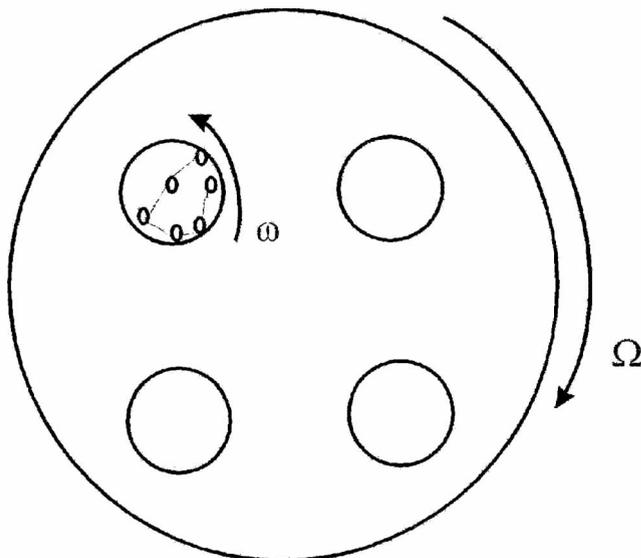


Figura 2.4: Esquema del molino planetario

La cantidad de energía disponible por impacto es una cantidad importante para la caracterización de los molinos. Se ha estimado para este tipo de molino [10] la energía media por impacto como

$$\bar{E} \propto m_b R^2 \Omega^2$$

con  $m_b$  masa de la bola,  $R$  radio de la plataforma circular y  $\Omega$  frecuencia de giro de la plataforma. La potencia máxima transferida se calcula como el producto de la energía por impacto por el número de impactos que se producen por unidad de tiempo, esto último para el molino planetario es proporcional a  $\varpi$  (frecuencia de giro de los cilindros).

$$\bar{P} \propto m_b R^2 \Omega^2 \varpi$$

### 2.1.2 Molino vibratorio

El molino vibratorio vertical consiste en una plataforma cóncava que vibra a una frecuencia  $\varpi$  y con una amplitud  $A$ . Se usa una sola bola de gran tamaño. El material queda en la parte inferior de la plataforma como se puede ver en la figura 2.5. La bola se desprende de la plataforma cuando el

molino cambia el sentido de la aceleración, luego del despegue el movimiento de la bola puede describirse mediante las ecuaciones de tiro vertical ya que la única fuerza actuante es el peso de la bola, al impactar nuevamente le transfiere su energía al material.

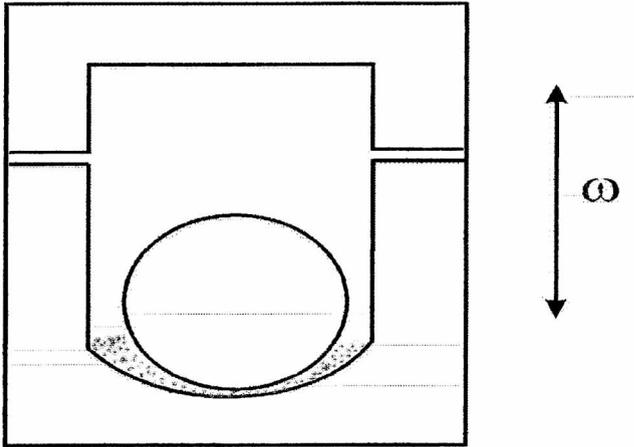


Figura 2.5: Esquema del cilindro del molino vibratorio

Para esta clase de molino la energía media por impacto [8] es:

$$\bar{E} \propto \frac{3}{4} m_b A^2 \omega^2$$

El número de impactos por unidad de tiempo está dado por:

$$\nu \propto \frac{g}{2A\omega}$$

donde  $\nu$  es la frecuencia y  $g$  la aceleración de la gravedad. Por lo cual la potencia específica por impacto es

$$\bar{P} \propto \frac{m_b}{m_p} g A \omega$$

con  $m_p$  la masa de material a moler.

### 2.1.3 Molino vibratorio horizontal

Por último el molino vibratorio horizontal fue nuestra principal herramienta de trabajo. En este molino se colocan dos contenedores en posición horizontal, se pueden utilizar cilindros de volúmenes de  $1,5 \text{ cm}^3$ ,

5cm<sup>3</sup> y 10 cm<sup>3</sup> colocándose dentro de ellos bolas de diferentes tamaños. Estos cilindros oscilan a una frecuencia  $\nu$  en nuestro caso fue de aproximadamente de  $\cong 30$  Hz. En el esquema está señalado el movimiento de la o las bolas dentro del contenedor. Estas no están sometidas a ninguna fuerza por lo que su velocidad antes de impactar nuevamente contra la pared del contenedor será la misma que adquirió al despegarse de la pared. La transferencia de energía ocurre mediante estos impactos. La energía media por impacto depende de

$$\bar{E} = \frac{1}{4} m_b A^2 \omega^2$$

donde A es la amplitud del movimiento y  $\omega$  la frecuencia del mismo.

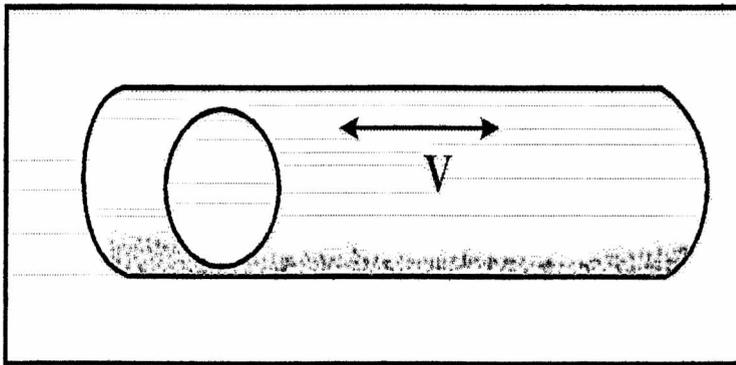


Figura 2.6: Esquema del cilindro del molino horizontal

La potencia máxima entregada será:

$$\bar{P} = \frac{1}{4} m_b A^2 \omega^3$$

# Capítulo 3

## Métodos de medida

### 3.1 Espectroscopía Mössbauer

En 1957 Rudolf L. Mössbauer descubrió que la radiación  $\gamma$  puede ser emitida y absorbida resonantemente por núcleos en los sólidos sin pérdida de energía en la red ( efecto Mössbauer). Esta técnica es sensible a cambios de energía del orden de  $10^{-8}$  eV.

La espectroscopía Mössbauer es principalmente usada para el estudio de interacciones magnéticas y eléctricas del núcleo con su entorno. Mediante esta técnica se puede deducir información acerca de propiedades magnéticas, electrónicas y cristalográficas del sólido que contenga la sonda Mössbauer. Además permite caracterizar los sitios ocupados por las sondas del isótopo resonante, detectar y cuantificar el contenido de diferentes compuestos, estudiar soluciones sólidas cristalinas, materiales amorfos, etc., con la única condición de que haya una cantidad suficiente del isótopo Mössbauer en esas fases. En algunos casos, la selectividad de la técnica permite estudiar materiales de difícil y hasta imposible caracterización por otros métodos.

Experimentalmente se utiliza una fuente cristalina conteniendo el isótopo radiactivo adecuado para obtener la radiación Mössbauer deseada ( para el caso del  $^{57}\text{Fe}$  puede ser  $^{57}\text{CoRh}$  y para el  $^{119}\text{Sn}$ ,  $\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$ ) la cual se mueve cíclicamente. A raíz de este movimiento cuando la fuente emite un rayo  $\gamma$  la línea de emisión se corre debido al efecto Doppler, cuando esta energía emitida coincide con una energía de transición en el absorbente se produce absorción resonante. Cuando el isótopo Mössbauer está inmerso en el sólido su núcleo interactuará con campos eléctricos y magnéticos produciéndose la perturbación de los niveles de energía nucleares. Las perturbaciones son llamadas interacciones hiperfinas nucleares. Estas perturbaciones pueden correr los niveles de energía nucleares (interacción monopolar

eléctrica) y también producir el desdoblamiento de los niveles nucleares (interacción cuadrupolar eléctrica e interacción dipolar magnética)

Se consideran solamente tres perturbaciones en espectroscopía Mössbauer debido a que la interacción dipolar eléctrica no existe por consideraciones de simetría nuclear e interacciones de alto orden son despreciables ya que sus efectos de energía son pequeños y no pueden ser resueltos en un espectro Mössbauer.

Las interacciones hiperfinas [13] nucleares dan lugar a tres figuras características en un espectro. La interacción monopolar eléctrica se observa como una única línea que se encuentra desplazada del origen del espectro (velocidad Doppler cero), este corrimiento es llamado corrimiento isomérico  $\delta$ . Las otras perturbaciones, interacción cuadrupolar eléctrica e interacción dipolar magnética, que producen el desdoblamiento de los niveles nucleares dan lugar a dos líneas y seis líneas respectivamente. Los parámetros que caracterizan a estas interacciones se denominan desdoblamiento cuadrupolar eléctrico  $\Delta$  y campo magnético hiperfino  $H$ . Cada sitio de la sonda estará caracterizado por un espectro diferente dependiendo de la estructura local y del tipo de átomos en su entorno. Es decir, si suponemos por ejemplo que el átomo sonda tiene un entorno de simetría cúbica formado con átomos idénticos que no poseen momento magnético entonces esto se manifestará en un espectro Mössbauer como una única línea, si en cambio el arreglo tuviera simetría menor que la cúbica la perturbación dará lugar a dos líneas (desdoblamiento cuadrupolar) cuyo centroide estaría también desplazado del centro del espectro. Un espectro de seis líneas simétricamente espaciadas y corrido respecto del origen (interacción magnética) indica que el entorno de la sonda contiene átomos con momento magnético no nulo y ordenados en simetría cúbica, para simetrías menores las líneas no están simétricamente espaciadas, en este caso se habla de una interacción combinada (cuadrupolar y magnética) caracterizada por los parámetros  $H$ ,  $\Delta$ , y  $\delta$ . En algunos casos la sonda no presenta un único sitio magnético sino una distribución de ellos, o sea cada sitio tiene un diferente arreglo atómico, por lo tanto estará caracterizado por un conjunto diferente de parámetros hiperfinos. Esto da lugar a espectros altamente complejos los cuales requieren para su ajuste del empleo de distribuciones de sitios. En nuestro caso se ha recurrido a distribuciones de campos magnéticos hiperfinos. Estas distribuciones permiten establecer una serie de interacciones magnéticas con campos igualmente espaciados y con una correlación lineal entre el campo y el corrimiento isomérico.

### 3.1.1 Interacción monopolar eléctrica: Corrimiento isomérico

La interacción monopolar eléctrica es la interacción electrostática entre la carga nuclear, esparcida en un volumen finito, y los electrones dentro de la región nuclear. La energía de interacción puede expresarse como:

$$E = \frac{2}{3}\pi Ze^2 |\Psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle + V(0)Z = \delta E$$

$e |\Psi(0)|^2$ : densidad de carga electrónica en el sitio nuclear ( $r=0$ )

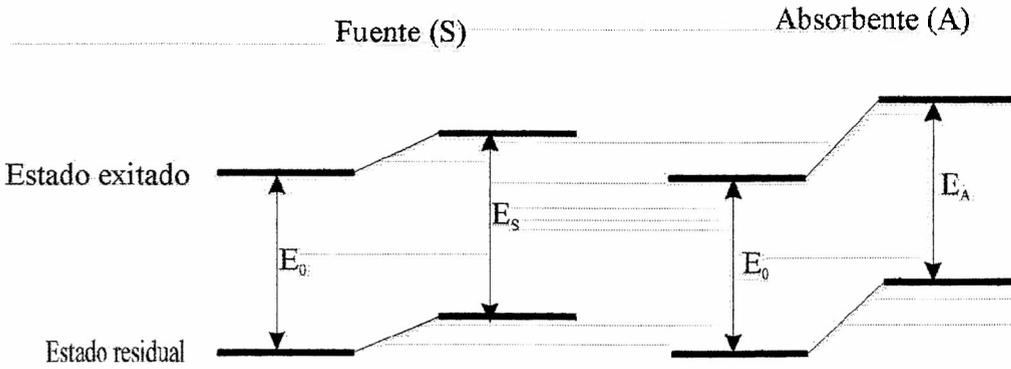
Como el volumen nuclear, y por lo tanto  $\langle r^2 \rangle$ , es diferente en cada estado de excitación, el corrimiento  $\delta E$  será diferente para cada estado nuclear. Luego en una transición nuclear entre un estado fundamental (g) y el estado excitado (e) el cambio de energía del rayo  $\gamma$  será:

$$\Delta E = (\delta E)_e - (\delta E)_g = \frac{2}{3}\pi Ze^2 |\Psi(0)|^2 \left[ \langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_g \right]$$

En un experimento Mössbauer donde se aplica una determinada velocidad Doppler a la fuente (S) o al absorbente (A) para llevar la línea de emisión a coincidir con la correspondiente línea de absorción, no se observan por separado  $(\Delta E)_A$  y  $(\Delta E)_S$  sino la diferencia entre los corrimientos en la fuente y en el absorbente.

$$\delta = (\Delta E)_A - (\Delta E)_S = \frac{2}{3}\pi Ze^2 \left[ |\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_S^2 \right] \left[ \langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_g \right]$$

Este corrimiento se debe a cambios en la densidad electrónica en los núcleos debidos a diferencias en la configuración electrónica, estructura, temperatura, presión, etc. entre la fuente y el absorbente.



Esquema del corrimiento de los niveles de energía nucleares

### 3.1.2 Interacción cuadrupolar eléctrica : desdoblamiento cuadrupolar

Si la distribución de carga es esféricamente simétrica (electrones y carga de la red están arreglados en simetría cúbica) el desdoblamiento cuadrupolar nuclear es cero. La interacción cuadrupolar eléctrica sólo ocurre si hay momento cuadrupolar nuclear y gradiente de campo eléctrico (EFG) no nulo en el núcleo.

Una medida de la desviación de la distribución de cargas nucleares de la simetría esférica está dada por el momento cuadrupolar  $eQ$ , el cual es un tensor 3x3 con elementos:

$$Q_{ij} = \int \rho_n(r) (3x_i x_j - \delta_{ij} r^2) d\tau$$

$\rho_n(r)$ : carga nuclear

$x_i, x_j$ : coordenadas cartesianas de  $r$

$\delta_{ij}$ : delta de Kronecker

Si se elige  $x_i, x_j$  en el sistema de ejes principales para el cual los elementos fuera de la diagonal son cero, y se elige el eje  $z$  como eje de orientación preferencial, se define al momento cuadrupolar para una distribución nuclear de carga de simetría cilíndrica.

$$Q = 1/e \int \rho_n(r) (3z^2 - r^2) d\tau = \int \rho_n(r) r^2 (3 \cos^2 \theta - 1) d\tau$$

$\theta$  = ángulo entre el eje de simetría y el vector  $r$

Estados con  $I \leq 1/2$  no tienen momento cuadrupolar observable, pero si  $I > 1/2$  poseen momento distinto de cero y pueden interactuar con el gradiente de campo eléctrico en el núcleo. Como  $Q$  es constante para un dado núcleo Mössbauer cambios en la energía de la interacción cuadrupolar observados en distintos compuestos provienen del gradiente de campo eléctrico en el núcleo. Información acerca de la estructura electrónica de un átomo Mössbauer puede extraerse de en el EFG.

El gradiente de campo eléctrico es un tensor 3x3 de la forma:

$$\text{EFG} = \nabla E = -\nabla \nabla V = \begin{bmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{bmatrix}$$

donde para una carga  $q$  en  $r$ :

$$V_{ij} = \partial^2 V / \partial x_i \partial x_j = q(3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) / r^5$$

Solo cargas electrónicas (y nucleares) que satisfacen  $\rho(0) = 0$  producen  $V_{ij} \neq 0$ . Solamente cinco de estas componentes son independientes, debido a la simetría del tensor  $V_{ij} = V_{ji}$  y por la ecuación de Laplace  $\sum V_{ii} = 0$ .

En el sistema de ejes principales los elementos fuera de la diagonal se anulan. Si se eligen los ejes principales tal que:

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$$

Se puede especificar el gradiente de campo eléctrico mediante dos parámetros independientes:  $V_{zz}$  y el parámetro de asimetría  $\eta$  definido por:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}, \quad 0 \leq \eta \leq 1$$

Se puede pensar en dos fuentes que contribuyan al EFG:

1. Cargas iónicas que rodean al núcleo Mössbauer en simetría menor a la cúbica
2. Distribución electrónica no esférica en la capa de valencia del átomo Mössbauer

La interacción entre el momento cuadrupolar y el gradiente de campo eléctrico en el núcleo descrito por  $V_{zz}$  y  $\eta$  puede ser expresado por el hamiltoniano:

$$\widehat{H}_Q = eQV_{zz}/4I(2I-1) \left[ 3\widehat{I}_z^2 - \widehat{I}^2 + \eta(\widehat{I}_+^2 + \widehat{I}_-^2)/2 \right]$$

$I$ : número cuántico de espín nuclear

$\widehat{I}$ : operador nuclear de espín

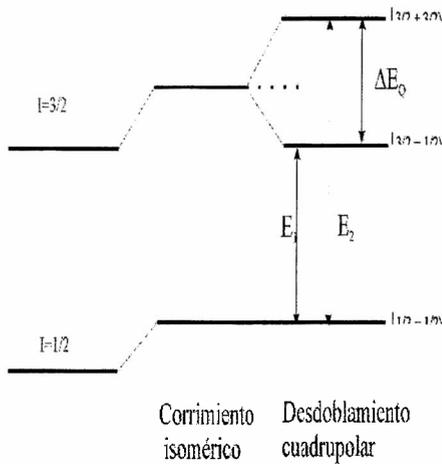
$$\widehat{I}_\pm = \widehat{I}_x \pm i \widehat{I}_y$$

Los autovalores serán:

$$E_Q = eQV_{zz}/4I(2I-1) \left[ 3m_I^2 - I(I+1) \right] (1+\eta^2/3)^{1/2}$$

$$m_I = I, I-1, \dots, -I$$

La interacción cuadrupolar eléctrica causa un desdoblamiento de los  $(2I+1)$  niveles de energía degenerados con  $I > 1/2$  en subestados  $|I, \pm m_I\rangle$ , sin correr el baricentro del nivel. Los subestados están caracterizados por la magnitud del número cuántico de espín  $|m_I|$  pero no pueden ser distinguidos por el signo. A continuación se presenta un esquema de esta interacción.

Esquema del desdoblamiento cuadrupolar en  $^{57}\text{Fe}$ 

### 3.1.3 Interacción hiperfina magnética

Un núcleo atómico en un estado de energía  $E$  con número cuántico de espín  $I > 0$  posee un momento dipolar magnético  $\vec{\mu}$  que puede interactuar con un campo magnético  $H$  en el núcleo. La interacción se llama "interacción dipolar magnética" puede describirse mediante el hamiltoniano

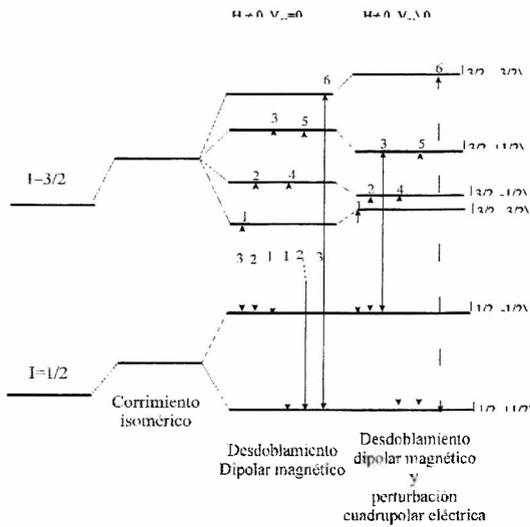
$$\hat{H}_m = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{H} = -g_N \beta_N \hat{I} \cdot \vec{H}$$

donde  $g_N$  es el factor de Landé y  $\beta_N$  es el magnetón nuclear.

Si se diagonaliza la matriz de perturbación a primer orden los autovalores serán:

$$E_M(m_I) = -\mu H m_I / I = -g_N \beta_N H m_I$$

Este efecto desdobra los niveles nucleares con número cuántico de espín  $I$  en  $2I+1$  niveles igualmente espaciados y no degenerados caracterizados por el signo del número cuántico magnético de espín nuclear. Las transiciones permitidas entre los subniveles del estado excitado y los del estado residual se determinan por las reglas de selección  $\Delta I = \pm 1$ ,  $\Delta m = 0, \pm 1$ . El desdoblamiento magnético hiperfino permite determinar el campo magnético hiperfino actuando sobre el núcleo. En el esquema se representa el desdoblamiento de los niveles de energía con  $H \neq 0$  y EFG nulo y además está mostrado el efecto de EFG no nulo pero lo suficientemente pequeño para que el tratamiento con teoría de perturbaciones siga siendo válido.



Esquema del desdoblamiento dipolar magnético para  $^{57}\text{Fe}$

## 3.2 Difracción de rayos X

La radiación electromagnética con longitudes de onda entre  $\lambda=0.01\text{\AA}-100\text{\AA}$  se denomina rayos X. Estos suelen producirse de dos formas: por la conversión de la aceleración de partículas cargadas en radiación (espectro continuo de rayos X o radiación blanca) o bien por la excitación de átomos en un blanco por proyectiles de alta energía (líneas características de rayos X casi monocromáticas). Estas líneas características se usan para difracción de rayos X y otras aplicaciones. La radiación blanca es la utilizada para experimentos EXAFS.

La difracción ocurre cuando las ondas interactúan con una estructura regular cuya distancia repetida es del orden de la longitud de onda. Los rayos X, empleados para este fin, tienen longitudes de onda aproximadamente de unos pocos angstroms del orden de las distancias entre planos atómicos en los sólidos cristalinos. Cuando ciertos requerimientos de geometría se cumplen, los rayos X dispersados desde el sólido cristalino pueden interferir constructivamente produciendo un rayo difractado. W. L. Bragg descubrió que entre varios factores:

1. La distancia entre similares planos atómicos (el espaciado interatómico),  $d$ .
  2. El ángulo de difracción  $\theta$ .
  3. La longitud de onda de la radiación incidente  $\lambda$ .
- existe la relación:

$$\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (3.1)$$

Un espectro de difracción es un registro de la intensidad del rayo X dispersado como una función del ángulo.

### 3.2.1 El método de polvo

En este método la muestra [14] consiste de un número grande de cristales los cuales tienen orientaciones completamente al azar. Para un conjunto de planos con espaciado  $d(hkl)$  habrá una fracción de cristales orientados de modo tal que sus planos  $hkl$  formen el ángulo  $\theta$  correcto con el rayo incidente para permitir una reflexión de Bragg. Como los cristales correctamente orientados tienen todas las orientaciones respecto del rayo incidente, los rayos difractados formarán un cono de "centro"  $2\theta$ , por lo tanto para cada espaciado interplanar  $d(hkl)$ , habrá un cono de ángulo  $2\theta(hkl)$ .

Consideremos un rayo monocromático incidiendo sobre un pequeño cristal orientado tal que el rayo forma el ángulo correcto  $\theta$  para el conjunto de planos  $hkl$ . Se quiere saber el número de cristales que presentan un conjunto  $\{hkl\}$  que forman ángulos  $\theta + \alpha$  y  $\theta + \alpha + d\alpha$  con el rayo incidente. Sean los vectores  $\vec{H}_{hkl}$  construidos para cada cristal normales a los planos  $hkl$ , para la muestra en polvo el número de vectores será  $Mm_{hkl}$ , donde  $M$  es el número de cristales en la muestra y  $m_{hkl}$  es la multiplicidad del plano  $hkl$ . Esta multiplicidad se evalúa calculando el número de variaciones en posición y signo las cuales están dadas por  $\pm h$ ,  $\pm k$ ,  $\pm l$  y dan planos con los mismos valores de  $d$  y factor de estructura ( $F^2$ ). Esto obviamente depende de la simetría del cristal y de los valores de  $hkl$ . Por ejemplo para el sistema cúbico el valor más alto de multiplicidad es 48, en el sistema tetragonal es 16 y en el ortorrómbico es 8.

Los puntos extremos de los  $Mm_{hkl}$  vectores cubren una esfera uniforme de radio  $H$ . El número de cristales que presentan planos  $hkl$  entre  $\theta + \alpha$  y  $\theta + \alpha + d\alpha$  con respecto al rayo incidente está dado por

$$dM = \frac{Mm}{2} \cos \theta d\alpha \quad (3.2)$$

Para una reflexión  $hkl$ , la potencia total difractada desde la muestra de polvo se obtiene multiplicando la intensidad difractada de un cristal por el número de cristales en la orientación  $\theta d\alpha$  y por el elemento de área  $dA$  e integrando sobre todas las orientaciones y sobre toda la esfera

$$P = \int \int \int I_p \frac{Mm}{2} \cos \theta d\alpha R^2 d\beta d\gamma \quad (3.3)$$

donde  $\beta$  y  $\gamma$  son los ángulos formados por una dirección cualquiera de difracción con respecto a la dirección que tiene el vector que cumple con la ley de Bragg. Llevando a cabo la triple integración y llamando  $V$  al volumen efectivo del material cristalino en la muestra en polvo, la potencia total difractada en la reflexión  $hkl$  está dada por:

$$P = I_0 \left( \frac{e^4}{m^2 c^4} \right) \frac{V \lambda^3 m F_T^2}{4v_a^2} \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \operatorname{sen} \theta} \right) \quad (3.4)$$

Esta es la potencia total perteneciente a una reflexión, la cual está dispersa uniformemente sobre un cono centrado en el ángulo  $2\theta$ .

Cuando se realiza una medida de difracción de una muestra en polvo se utiliza una cantidad del mismo compactada sobre un sustrato, la cual se mantiene en una posición tal que el rayo difractado y el incidente forman un ángulo  $2\theta$ , con lo cual la potencia por unidad de longitud de círculo de difracción a una distancia  $R$  del polvo está dada por

$$P' = \frac{P_0}{16\pi R} \left( \frac{e^4}{m^2 c^4} \right) \frac{\lambda^3 m F_T^2}{2\mu v_a^2} \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} 2\theta} \right) \quad (3.5)$$

Si la muestra presenta una orientación completamente al azar las áreas de los picos del difractograma son directamente proporcionales a  $P'$ .

### 3.2.2 Tamaño y deformaciones del cristal

Para un material policristalino con cristales libres de tensiones y suficientemente grandes la teoría de la difracción predice que las líneas de difracción deben ser extremadamente delgadas. En general cuando se tiene una muestra policristalina la forma y ancho del perfil de la línea están determinados por el tamaño o distribución de tamaños del cristal y por las imperfecciones que puede llegar a tener el cristal. Por lo cual un apropiado análisis del perfil de la línea de difracción puede dar información acerca de estos dos factores.

Existen diversos métodos para determinar el tamaño de grano y las tensiones a partir de un difractograma, uno de ellos es el método del ancho integrado. La separación de las contribuciones al ensanchamiento de la línea de difracción provenientes del tamaño y de las tensiones depende del perfil de línea elegido para cada efecto.

Se ha demostrado que el ensanchamiento generado por distorsiones en el cristal puede ser expresado como

$$(\delta k)_i^D = 4e \frac{\operatorname{sen} \theta}{\lambda} = 2ek = \frac{2e}{d_{hkl}} \quad (3.6)$$

donde  $k$  es el vector de difracción,  $d_{hkl}$  el espaciado interplanar,  $e = \frac{\Delta d}{d_{hkl}}$  es una aproximación para la mayor distorsión de la red. Esta ecuación, a partir de la relación  $k = \frac{2\text{sen}\theta}{\lambda}$  se puede expresar en función del ángulo

$$(\delta 2\theta)_i^D = 4e \tan \theta \quad (3.7)$$

A partir de  $e$  es posible estimar la tensión media cuadrática  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  mediante la relación

$$e = 1.25 \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} \quad (3.8)$$

En relación con el tamaño del cristal, recordemos la relación de Scherrer

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.9)$$

donde  $L$  es el tamaño del cristal,  $K$  una constante y  $\beta$  el ancho a mitad de altura del perfil de difracción expresado en radianes.

Como se mencionó anteriormente, cuando el ensanchamiento de la línea por tamaño y tensiones está presente es necesario elegir la forma de línea para las contribuciones de los dos perfiles. Comúnmente se supone a ambos perfiles Lorentzianos o Gaussianos, sin embargo se ha encontrado, a partir de consideraciones teóricas y experimentales, que una mejor aproximación es suponer para el ensanchamiento debido a las deformaciones un perfil Gaussiano mientras que un perfil de Lorentz describe mejor el ensanchamiento de la línea debido al tamaño o a una distribución de tamaños de grano. Ahora bien el ancho integrado de la convolución de una función Gaussiana de ancho  $\beta_G$  y una función de Lorentz con ancho  $\beta_L$  requiere una evaluación numérica muy compleja, por lo cual se usa una aproximación más sencilla que es:

$$\frac{\beta_L}{\beta} = 1 - \left(\frac{\beta_G}{\beta}\right)^2 \quad (3.10)$$

Donde  $\beta$  es el ancho de la función convolución. Sustituyendo en la ecuación anterior,  $\delta 2\theta = \beta$ , las ecuaciones 3.7 y 3.9 tenemos:

$$\frac{K\lambda}{(\delta 2\theta)L \cos \theta_0} = 1 - \frac{16e^2 \tan^2 \theta_0}{(\delta 2\theta)^2} \quad (3.11)$$

con  $\theta_0$  y  $\delta 2\theta$  centro y ensanchamiento de la línea de difracción respectivamente. Acomodando la ecuación anterior a la forma

$$\frac{(\delta 2\theta)^2}{\tan^2 \theta_0} = \frac{K\lambda}{L} \left( \frac{\delta 2\theta}{\tan \theta_0 \text{sen} \theta_0} \right) + 16e^2 \quad (3.12)$$

se puede construir un dibujo lineal de  $\frac{(\delta 2\theta)^2}{\tan^2 \theta_0}$  en función de  $(\frac{\delta 2\theta}{\tan \theta_0 \text{sen} \theta_0})$  con lo cual de la pendiente  $(\frac{KL}{\lambda})$  y la ordenada al origen  $16e^2$  se pueden estimar el tamaño de grano y las deformaciones en una dirección normal a los planos de difracción.

El método descrito anteriormente es el utilizado para el cálculo de los resultados que se presentan en esta tesis. Los difractogramas fueron tomados en geometría de reflexión usando un difractómetro Philips PW1710 con radiación  $K\alpha$  del Cu ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) LANADI.

### 3.3 Estructura fina de la absorción de rayos X (EXAFS)

#### 3.3.1 Coeficientes de absorción y bordes de absorción

Cuando un rayo X viaja a través de la materia hay una pérdida de intensidad vía la interacción con el material. La intensidad transmitida  $I$  es proporcional a la intensidad original  $I_0$ , al espesor del material  $x$  y al coeficiente de absorción  $\mu$  [15]

$$dI = -\mu I dx \quad (3.13)$$

$$\frac{I}{I_0} = \exp^{-\mu x} \quad (3.14)$$

Cuando la energía del rayo X, ( $E$ ), aumenta hasta un valor igual a la energía de enlace de algún nivel electrónico de carozo del átomo sonda en el material, ocurre un abrupto incremento en el coeficiente de absorción, la energía a la cual esto sucede es conocida como energía de absorción. Para átomos aislados el coeficiente de absorción decrece monótonamente como una función de la energía más allá del borde, sin embargo para átomos en una molécula o embebidos en una fase condensada la variación del coeficiente de absorción con la energía por encima del borde de absorción muestra una estructura fina llamada EXAFS. Desde un punto de vista cualitativo, la probabilidad de que un rayo X sea absorbido por un electrón de carozo depende del estado inicial y final del electrón. El estado inicial es el nivel de carozo localizado y corresponde al borde de absorción. El estado final es el del fotoelectrón saliente. Si el átomo absorbente tiene átomos vecinos, los fotoelectrones salientes serán dispersados por los átomos vecinos, luego producirán un onda entrante. El estado final será la suma de todas las ondas salientes y entrantes, una de

cada átomo vecino. La interferencia entre las ondas salientes y entrantes es lo que da lugar a la variación de  $\mu$  vs  $E$  conocida como EXAFS (Fig.3.4).

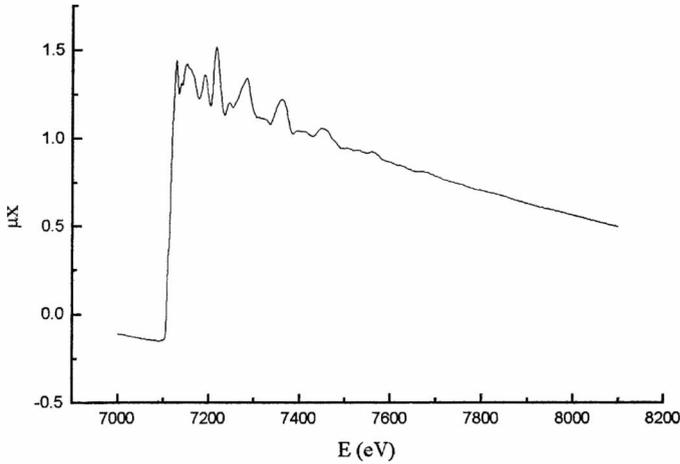


Figura 3.4: Espectro EXAFS para el borde de absorción K del Fe

La amplitud y la frecuencia de esta modulación sinusoidal dependen del tipo ( y enlace) del átomo vecino y su distancia al absorbente. Para un gas monoatómico (Kr) sin átomos vecinos, un fotoelectrón eyectado por la absorción de un rayo X viajará como una onda esférica de longitud de onda

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} \quad (3.15)$$

donde

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)} \quad (3.16)$$

Aquí  $E$  es la energía del fotón incidente y  $E_0$  es el umbral de energía del borde de absorción. Para razonablemente alta energía ( $> 60\text{eV}$ ) y moderado desorden térmico o estático, el cambio de absorción normalizado a la absorción del fondo  $\mu_0$  está dada por:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (3.17)$$

Para relacionar  $\chi(E)$  con parámetros estructurales, es necesario convertir la dependencia en energía  $E$  a una dependencia en  $k$ , lo cual lleva a :

$$\chi(k) = \sum_j N_j S_i(k) F_j(k) \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \exp\left(\frac{-2r_j}{\lambda_j(k)}\right) \frac{\sin(2kr_j + \Phi_{ij}(k))}{kr_j^2} \quad (3.18)$$

Aquí  $F_j(k)$  es la amplitud de retrodispersión para cada uno de los  $N_j$  átomos vecinos del átomo tipo  $j$  con una amplitud cuadrática media de vibración (relativa)  $\sigma_j^2$ , en adelante nos referiremos a este parámetro como el factor de Debye-Waller (que tiene en cuenta vibraciones térmicas y desorden estático),  $\Phi_{ij}(k)$  es el corrimiento total de fase experimentado por el fotoelectrón. El término  $\exp\left(\frac{-2r_j}{\lambda_j(k)}\right)$  tiene en cuenta pérdidas inelásticas en el proceso de dispersión (debido a los átomos vecinos y al medio entre ellos) con  $\lambda_j$  el camino libre medio del electrón entre ellos.  $S_i(k)$  es el factor de reducción de amplitud debido a efectos de muchos cuerpos. Como el corrimiento de fase experimentado por el electrón depende de  $k$  esto no solamente cambia el origen sino la frecuencia de la onda sinusoidal. Mientras que la amplitud depende solamente del tipo de retrodispersor, la función de fase contiene contribuciones del absorbente y del retrodispersor :

$$\Phi_{ij}(k) = \Phi_i^l(k) + \Phi_j(k) - l\pi \quad (3.19)$$

donde  $l=1$  para bordes  $K$  y  $L_I$  y  $l=2$  para  $L_{II}, III$ .

El factor de Debye-Waller tiene dos componentes un  $\sigma_{estático}$  y un  $\sigma_{vibracional}$  referidas al desorden estático y a las vibraciones térmicas respectivamente como ya ha sido mencionado. Otros factores que reducen la señal EXAFS son debido a excitaciones múltiples en el átomo central y también a excitaciones del entorno ( átomos vecinos y medio entre ellos). Las pérdidas inelásticas debidas a múltiples excitaciones y a la excitación de los átomos vecinos se tienen en cuenta mediante los términos  $S_i(k) < 1$  y  $\exp\left(\frac{-2r_j}{\lambda_j(k)}\right)$  respectivamente.

El análisis de espectros EXAFS se puede realizar teniendo en cuenta dispersión simple o dispersión múltiple, la diferencia entre ambos análisis es considerar que la onda saliente del átomo absorbente interactúa con un único átomo vecino o con varios átomos antes de regresar al absorbente. La teoría de la dispersión simple es ampliamente usada debido a que en muchos casos la dispersión múltiple no es importante. Es decir, si se considera la dispersión múltiple se deben sumar todas las sendas posibles que se originen y terminen en el átomo central (absorbente) cada uno de éstos procesos luego dará contribuciones del tipo  $\sin(2kr_{eff})$  donde  $2r_{eff}$  es la longitud total de dispersión la cual es mucho mayor que la retrodispersión desde átomos vecinos. Esto da una contribución rápidamente oscilante de las ondas en el espacio  $k$  la cual tenderá a cancelarse. Además la amplitud de

éstas ondas se atenuará significativamente debido a las longitudes de camino mayores y será casi sin importancia respecto de la dispersión directa o simple.

### 3.3.2 Análisis de datos

La señal EXAFS es la suma de ondas individuales debido a diferentes tipos de vecinos y/o a diferentes distancias del mismo tipo de vecinos. En el espacio  $k$  cada onda está caracterizada por una amplitud

$$A_j(k) = \frac{N_j S_i(k) F_j(k) \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \exp(\frac{-2r_j}{\lambda_j(k)})}{kr_j^2} \quad (3.20)$$

con una frecuencia  $2r_j$  y un corrimiento de fase  $\Phi_{ij}(k)$ . La frecuencia de cada onda depende de la distancia entre cada átomo absorbente y los átomos vecinos mientras que la amplitud depende del número y la potencia retrodispersora de los átomos vecinos. Por lo tanto de un análisis de los perfiles de dispersión se puede determinar cuantitativamente el tipo, número y distancia de átomos que rodean al absorbente.

El primer paso en el análisis de datos EXAFS es convertir los datos experimentales medidos de la absorción total  $\mu(E)$  en el espacio de energía a la función de interferencia  $\chi(k)$  en el espacio de los momentos  $k$ . Esta reducción de datos involucra varios pasos, a saber:

- \* Conversión de las variables experimentales
- \* Remoción del fondo
- \* Normalización
- \* Conversión de  $E$  a  $k$
- \* Corrección por  $\mu_0$
- \* Esquema de peso

Hay básicamente dos aproximaciones al análisis de datos EXAFS: la transformada de Fourier (TF) y técnicas para el ajuste de la curva (AC). Cada una de estas técnicas tiene sus ventajas y desventajas, un compromiso entre estos dos métodos es el filtrado de Fourier o antitransformada de Fourier (FF) seguido por un ajuste de la curva, este método será el usado en esta tesis para el ajuste de los datos.

### Reducción de los datos

**Conversión de las variables experimentales** El primer paso en la reducción de los datos es convertir las variables experimentales. Las variables experimentales son las intensidades incidente y la transmitida y la energía del fotón. El nuevo espectro tendrá como ordenada al coeficiente de absorción lineal  $\mu(E) = \frac{1}{x} \ln \frac{I_0}{I}$  y como abscisa a la energía  $E$ .

**Remoción del fondo**  
 define como

La función de interferencia se de-

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (3.21)$$

$\mu(E)$  es el coeficiente de absorción debido al particular borde de absorción del elemento de interés en la muestra y  $\mu_0(E)$  es el coeficiente de absorción de un átomo aislado. Puesto que  $\mu_0(E)$  es generalmente desconocido se supone que la parte suave de  $\mu(E)$  (sin oscilaciones) se aproxima a  $\mu_0(E)$ . Con esta suposición el fondo puede removerse calculando  $\Delta\mu(E) = \mu(E) - \mu_0(E)$ .

La curva de absorción anterior al salto de absorción  $\mu_E'$  (pre-borde) (Fig. 3.5) puede ajustarse con un polinomio, luego al ajuste se lo extrapola más allá del borde y se lo sustrae de todo el espectro obteniéndose el "coeficiente de absorción elemental".

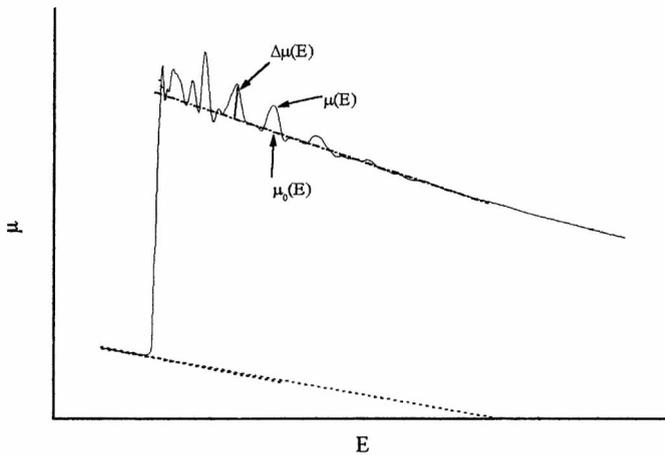


Figura 3.5: Esquema de la remoción del fondo

**Normalización y corrección por  $\mu_0$**  La función de interferencia (3.21) está definida como  $\Delta\mu(E)/\mu_0(E)$  por lo tanto debe ser normalizada con respecto a  $\mu_0(E)$ . Idealmente se podría calcular o medir  $\mu_0(E)$  en ausencia de átomos vecinos, sin embargo en la práctica éste debe ser ajustado de la curva experimental  $\mu(E)$ . El ajuste de la curva es muy complicado debido a muchos factores los cuales incluyen desbalance en la eficiencia de conteo de los detectores, absorción residual debido a otros elementos o a otros bordes de absorción del mismo elemento bajo consideración, espesor de la muestra, etc.

Un método comúnmente usado es normalizar  $\Delta\mu(E)$  dividiendo por un coeficiente de absorción teórico calculado mediante la expresión descrita en 3.22 llamado polinomio de Victoreen

$$\mu_0^{\text{teo}}(E) = C\left(\frac{hc}{E}\right)^3 - D\left(\frac{hc}{E}\right)^4 \quad (3.22)$$

Una forma simple de realizar esto es un ajuste de la curva  $\mu(E)$  (línea sólida en la figura) con una curva suave de absorción de fondo  $\mu_0(E)$  (curva ---) la cual posteriormente se sustrae a  $\mu(E)$  obteniéndose  $\Delta\mu(E)$ . Posteriormente dividiendo por el salto de absorción  $\mu_{E'}$  en el borde de absorción se normaliza el espectro. La energía  $E'$  se elige como una energía que esté próxima y por encima del borde de absorción. En nuestro caso en cada espectro EXAFS se ajustó  $\mu_0(E)$  usando un polinomio "spline" de grado siete y luego se normalizó dividiendo por el salto de absorción  $\mu_{E'}$ .

### Conversión de E a k

El siguiente paso es convertir la energía del fotón  $E$  al vector de onda del fotoelectrón  $k$  la expresión usada es la siguiente:

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0^{\text{ex}})} \quad (3.23)$$

donde  $E_0^{\text{ex}}$  es el borde de energía determinado experimentalmente. En nuestro caso se eligió en cada espectro la energía a la cual la  $\frac{\partial^2 \mu}{\partial E^2} = 0$ . La exacta determinación de  $E_0^{\text{exp}}$  no es muy importante ya que es una de las variables que se puede ajustar.

### Esquema de peso

Para compensar la atenuación de la señal  $\chi(k)$  para altos valores de  $k$  es frecuente multiplicar por alguna potencia de  $k$  para obtener  $k^n \chi(k)$ . Esto es equivalente a aplicar un esquema de peso el cual va como  $k^n$  (o sea a la región de altos valores de  $k$  le aplica pesos más altos). Esto es importante para prevenir que las mayores amplitudes de oscilación dominen a las pequeñas en la determinación de las distancias interatómicas las cuales dependen solamente de la frecuencia y no de la amplitud. Esquemas de peso con  $n=1,2$  y  $3$  son sugeridos. A continuación (Fig. 3.6) se presenta la señal a la cual se le ha restado el fondo y se la ha multiplicado con un esquema de peso de dos.

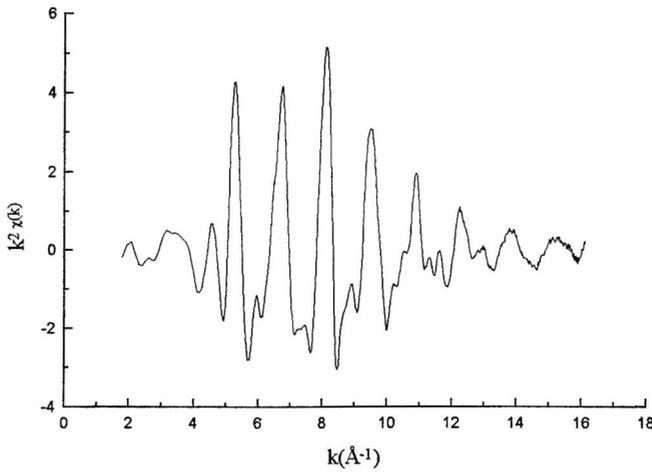


Figura 3.6: Señal EXAFS de Fe

### Transformada de Fourier (TF)

La transformada de Fourier de  $k^n \chi(k)$  sobre un rango finito de  $k$  da lugar a la función de distribución radial modificada  $\rho_n(r')$  en el espacio  $r'$ , como lo muestra la figura 3.7.

$$\rho_n(r') = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} w(k) k^n \chi(k) e^{i2kr'} dk \quad (3.24)$$

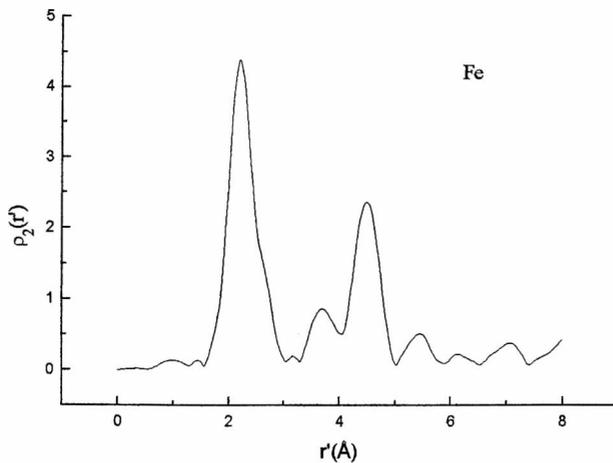


Figura 3.7: Transformada de Fourier en el espacio  $r$

Cada pico en  $\rho_n(r')$  está corrido de su distancia real una cantidad  $\alpha = r - r'$ , la cual depende de los elementos involucrados, la elección de  $E_0$  y el esquema de peso utilizado.

Incluida en la expresión de la transformada de Fourier hay una función  $w(k)$  la cual suaviza efectos de borde.

En general este método funciona bien para sistemas con picos bien separados. La falencia es que puesto que la amplitud  $F(k)$  y la fase  $\Phi(k)$  tienen diferentes dependencias con  $k$  (es decir  $F(k)$  tiene picos y valles en el espacio  $k$  y  $\Phi(k)$  es una función no lineal de  $k$ ), la amplitud del pico en la transformada de Fourier dependerá del corrimiento  $\alpha$ , de  $E$ , del esquema de peso utilizado, del rango del espacio  $k$  y de los factores de Debye-Waller.

### Filtrado de Fourier(FF)

El filtrado de Fourier involucra la transformada de  $k^n\chi(k)$  en el espacio de las distancias, la selección del rango de distancias de interés con una ventana apropiada, y su transformada al espacio  $k$  nuevamente. En la Fig.3.8 se puede ver la transformada de Fourier del espacio  $r$  al  $k$  donde se ha seleccionado para antitransformar las dos primeras distancias de vecinos.

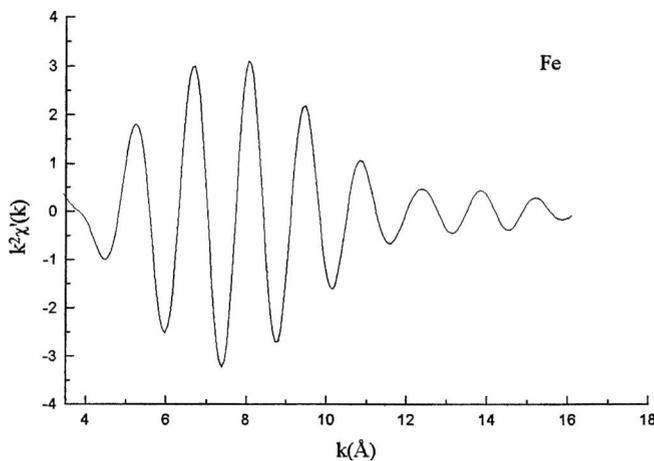


Figura 3.8: Antitransformada de Fourier

El resultante espectro filtrado EXAFS  $k^n\chi'(k)$  puede ser ajustado con modelos simples conteniendo pocas distancias. Generalmente para sistemas con distancias diferentes en aproximadamente  $0.4\text{Å}$  en la transformada de Fourier cada capa individual puede aislarse de esta forma y analizarse separadamente.

Aunque se puede usar el método de ajuste de curva para extraer información de los datos sin filtrar, esto es dificultoso debido al "ruido" en los datos, al gran número de parámetros que es necesario variar y a sus correlaciones, lo cual puede llevar a un falso mínimo y a una mal interpretación

de los resultados. Las ventajas del filtrado de Fourier son que remueve el fondo residual y elimina el ruido de alta frecuencia.

**Ajuste de la curva** El método del ajuste de la curva (AC) intenta obtener la mejor reproducción del espectro  $k^n \chi'(k)$  en el espacio  $k$  mediante algún modelo fenomenológico. Hay diversas variantes para realizar este método. El proceso de refinamiento puede basarse en un ajuste por cuadrados mínimos, el cual es el más comúnmente usado, u algún otro criterio.

A continuación se describirá brevemente el método utilizado en este trabajo.

Las funciones de amplitud y de fase, como así también la señal EXAFS teórica usadas para la simulación y posterior ajuste de los espectros fueron calculados usando el programa FEFF [16]

La reducción de los datos y el refinamiento de los mismos se realizó con el programa WinXAS [17], el mismo permite leer los archivos teóricos y funciones de fase y amplitud del programa FEFF y usarlos en la simulación de los datos experimentales. Todos los resultados mencionados en este trabajo fueron obtenidos mediante el uso de estos programas.

# Capítulo 4

## Sistemas Fe-M (M=Sn, Ge, Si)

### 4.1 Antecedentes

Aunque se han producido avances significativos en el estudio de aleaciones microcristalinas magnéticamente blandas de metal de transición-metal sp, continúan siendo de importante interés científico los sistemas desordenados. El estudio de sus propiedades magnéticas, de la influencia del tipo y concentración del elemento sp, del carácter de enlace interatómico y de los desordenes topológicos y químicos de estas aleaciones tiene especial significado. Sin embargo no han sido obtenidas respuestas claras que expliquen el rol que cada uno de los factores mencionados juega en la obtención de sus propiedades magnéticas. El problema de encontrar respuestas radica en que no es posible establecer una comparación entre los parámetros magnéticos de muestras cristalinas desordenadas y los de muestras amorfas. Además existe la dificultad en la interpretación de los resultados obtenidos de muestras cristalinas desordenadas. Todo esto hace necesario llevar a cabo estudios sistemáticos de sistemas binarios los cuales pueden ser producidos en estados cristalinos desordenados, mediante métodos de trabajo mecánico, en un amplio rango de concentración. Se han efectuado numerosos estudios teóricos y experimentales de aleaciones desordenadas con metales de transición tal como Fe-V, tanto como de aleaciones ordenadas de Fe-Al y de Fe-Si, en los cuales los parámetros magnéticos de las aleaciones fueron interpretados en términos de los entornos locales característicos [18].

La formación y caracterización de compuestos intermetálicos y de fases amorfas ha sido extensamente investigada en los sistemas Fe-Sn, Ge, Si. Ha sido a partir de la técnica de aleación mecánica, desarrollada en forma más intensa en los últimos años, que se han obtenido fases metaestables de metal de transición-metal sp las cuales están actualmente

siendo estudiadas. A continuación se hará una breve reseña de lo publicado hasta el momento acerca de estos sistemas obtenidos por molido mecánico. Cabe señalar que las publicaciones que se mencionarán a continuación se han ido desarrollando en forma paralela a esta tesis y algunas de ellas han corroborado resultados que se presentarán aquí.

En estudios realizados en función de la composición en sistemas Fe-Sn [19] usando como técnicas de análisis espectrometría Mössbauer y difracción de rayos X se ha encontrado la formación de una solución sólida hasta concentraciones de 32% atómico de Sn cuyo parámetro de red crece con el contenido de Sn hasta 0.2995 nm, lo opuesto ocurre para el sistema Fe-Si [20] en el cual el parámetro de red decrece a valores de 0.2814 nm para 33% atómico de Si. El tamaño de grano en estas aleaciones es de aproximadamente 6 nm y depende de la concentración de Sn. Para concentraciones entre 0-15 % atómico de Sn los campos magnéticos hiperfinos medidos en el sitio de cada sonda  $H_{Fe}(x)$  y  $H_{Sn}(x)$  decrecen linealmente cuando crece  $x$ , para concentraciones entre 15 y 50 %  $H_{Sn}(x)$  permanece constante mientras que  $H_{Fe}(x)$  decrece en forma más pronunciada. Se determinó [19] que las mezclas con concentraciones de Sn menores que 42 % atómico son aleaciones desordenadas monofásicas y para concentraciones mayores a 42 % según difracción de rayos X son multifásicas. La diferencia entre los radios atómicos de Sn y Si da lugar a los diferentes comportamientos con la concentración en los sistemas Fe-Sn y Fe-Si.

La solución sólida bcc de Sn en Fe fue obtenida por Nasu [21] a partir del molido mecánico de Fe con 25 % atómico de Sn. Han sido investigados [22] los estados estacionarios alcanzados por aleación mecánica de los constituyentes elementales en las proporciones  $Fe_{68}Sn_{32}$  y de una mezcla multifásica con la misma composición. A pesar de que los estados iniciales son diferentes, el estado final alcanzado es el mismo en ambos experimentos: la formación de la solución sólida de Sn en Fe. El grupo de Le Caer [23] ha efectuado numerosos estudios en el sistema Fe-Sn principalmente trabajaron en el rango de concentraciones de  $0.04 \leq x \leq 0.124$  obteniendo soluciones sólidas nanométricas encontrando que el campo hiperfino de los átomos sonda dentro del borde de grano es menor que sobre él.

Durante el tratamiento mecánico efectuado sobre  $Fe_{33}Sn_{67}$  [24] se detectó la formación de una fase amorfa en la interfaz de las partículas de Fe y Sn en la cual se observaron pequeñas partículas del compuesto  $FeSn_2$  (precursores). Al aumentar el tiempo de molido la reacción avanzó hasta completarse dando lugar a un compuesto que presenta un comportamiento superparamagnético. Debido a la menor difusión de Sn en Fe, la reacción se produce principalmente por la difusión de Fe en Sn.

Por otra parte se han investigado los efectos del molido

mecánico sobre los compuestos del tipo  $T_3X_2$  ( $T=MT$  y  $X= M_{sp}$ ) [25] los cuales presentan estructura hexagonal, en estos sistemas se ha encontrado que el compuesto  $Ni_3Sn_2$  experimenta una transición de la fase de baja temperatura (hexagonal) a la de alta (ortorrómbica) con el tiempo de molido. En cambio en los compuestos  $Fe_3Ge_2$  y  $Mn_3Sn_2$  los materiales permanecen en la estructura hexagonal *tipo*  $B\delta_2$  generando el molido mecánico un desorden del tipo redistribución de intersticiales produciendo un incremento en la magnetización para el  $Fe_3Ge_2$  y un decrecimiento para el  $Mn_3Sn_2$ .

Existe abundante literatura acerca de compuestos Fe-Ge y de la formación de amorfos en este sistema pero es muy poco lo estudiado acerca de los procesos que ocurren durante el molido mecánico.

Se ha reportado recientemente [26] la obtención de la solución sólida supersaturada  $Fe_{75}Ge_{25}$  por aleación mecánica y su transformación mediante tratamiento térmico a  $600^\circ C$  a una mezcla de fases:  $L1_2+bcc$ .

Se ha estudiado el estado estacionario alcanzado en sistemas  $Fe_{75}M_{25}$  [27] ( $M=Al, As, Ge, In, Sb, Si, Sn$  y  $Zn$ ) encontrándose la tendencia de estas aleaciones a formar la solución sólida bcc. Transiciones al estado ordenado fueron estudiadas en  $Fe_3Ge$  y  $Fe_3Sn$  encontrándose la formación de las fases  $D0_3$  y  $B2$  respectivamente.

## 4.2 Diagramas de fase

### 4.2.1 Sistema Fe-Sn

Las fases de equilibrio predichas por el diagrama de fase [28] en el rango de temperatura por debajo de  $500^\circ C$  son: (ver Figura 4.1):

Solución sólida bcc  $\alpha$ -Fe (cúbica centrada en el cuerpo),  $x_{m\acute{a}x}^{Sn} \cong 2\%$ .

$FeSn$ , hexagonal tipo  $CoSn$ .

$FeSn_2$ , tetragonal tipo  $Al_2Cu$ .

Solución sólida tetragonal  $\beta$ -Sn,  $x_{m\acute{a}x}^{Fe} \ll 1\%$

Se puede observar del diagrama que la solubilidad de Sn en Fe es prácticamente nula a bajas temperaturas, la máxima solubilidad de 8 % atómico se alcanza a aproximadamente  $900^\circ C$ . En esta presentación se mostrará la formación de la solución sólida de Sn en Fe producida a temperatura ambiente para concentraciones atómicas de hasta aproximadamente 22 % atómico.

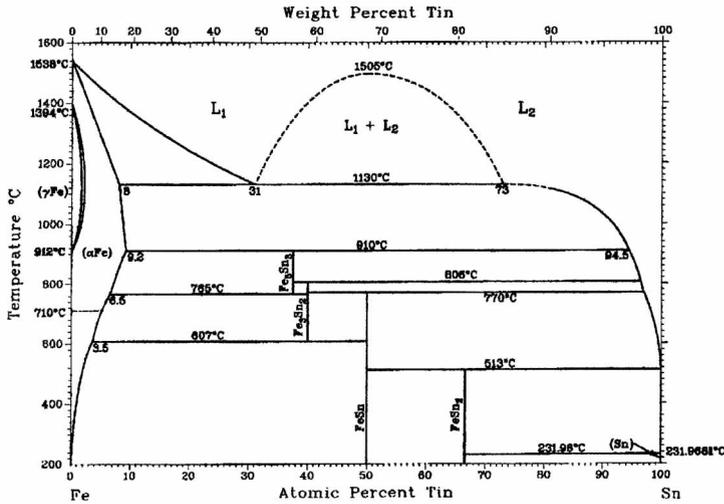


Figura 4.1: Diagrama de fase del sistema Fe-Sn

## 4.2.2 Sistema Fe-Ge

Las fases de nuestro interés para temperaturas por debajo de 500°C son: La solución sólida bcc rica en Fe, la fase desordenada A2 ( $\alpha$ -Fe), la fase ordenada B2 ( $\alpha_2$ ) y la fase ordenada D0<sub>3</sub>, ( $\alpha_1$ ). También se analizará en este trabajo de la fase dimórfica intermedia Fe<sub>3</sub>Ge con la modificación de alta temperatura  $\varepsilon$  (> 700°C) de estructura hexagonal D0<sub>19</sub> y la fase de baja temperatura  $\varepsilon'$  (< 700°C) de estructura L1<sub>2</sub>.

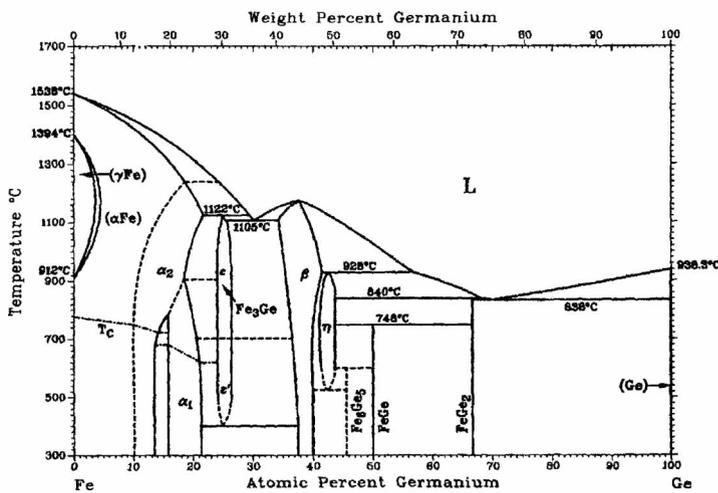


Figura 4.2: Diagrama de fase del sistema Fe-Ge



# Capítulo 5

## Sistema Fe-Sn

### 5.0.4 Preparación de las muestras

Para la preparación de las muestras se usaron materiales comerciales: Fe Fluka de pureza 99,5 % y con un tamaño de partícula de 2-3  $\mu\text{m}$ . La presencia de óxido en las muestras preparadas con Fe en polvo, posiblemente debido a oxígeno ocluido o adsorbido en las partículas de polvo requirió un cambio de material de partida usándose en algunos casos Fe en lámina de pureza 99,9 %. Para el Sn se usó material en polvo y en lámina del laboratorio Aldrich con una pureza 99,8 %. La elaboración de las muestras se efectuaba en los siguientes pasos:

- \* Pesada de 0,300 g  $\pm$  0.0001 g de material en las proporciones requeridas para la composición que se deseaba obtener.

- \* Colocación del material dentro de un cilindro de 5 cm<sup>3</sup> junto con una bola de 9 mm de diámetro ambos de acero al cromo. La relación de peso de bolas a peso del material fue de  $\cong$  10.

- \* Realización de lavados en atmósfera Ar (99,98 %), finalmente el sellado del contenedor.

- \* Ubicación del contenedor en el molino vibratorio horizontal (Retsch MM2) a frecuencia máxima  $f \cong$  30 Hz durante el tiempo seleccionado.

Para cada tiempo de molido era preparada una nueva muestra. Para el sistema Fe<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> se prepararon cinco composiciones diferentes a saber: x= 15, 20, 25, 30, 40, 67 % atómico. La preparación del material varió para la mayor concentración de Sn, como éste es un elemento muy dúctil, se adicionaron pequeñas cantidades de solventes orgánicos para evitar la adherencia del material a las paredes del cilindro y a las bolas. Los tamaños de las partículas de la mezcla de partida fueron caracterizadas por SEM (scanning electron microscopy) observándose para el Sn y el Fe partículas de 4-5  $\mu\text{m}$  y 1-2  $\mu\text{m}$  respectivamente. Las fotos con aumentos de 400 y 3100 veces

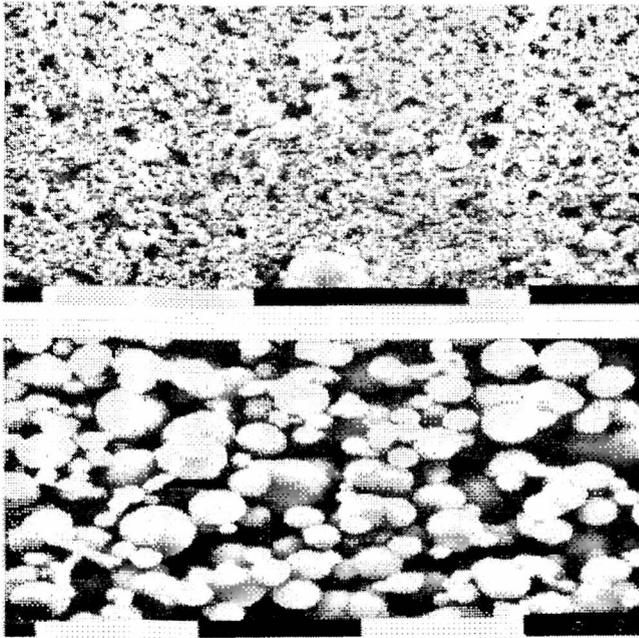


Figura 5.1: Fotos SEM de la aleación de partida Fe-30% atómico de Sn

se muestran en la Fig. 5.1.

Cabe señalar que todas las moliendas efectuadas se controlaron cada 10 o 15 minutos para evitar que la aglomeración de material trabara la bola y se interrumpiera la transferencia de energía.

Las investigaciones realizadas en este sistema se centraron en un estudio sistemático de la evolución con el tiempo de molido en la composición  $\text{Fe}_{70}\text{Sn}_{30}$  y posteriormente se realizó un estudio de los diferentes estados estacionarios bajo trabajo mecánico de la aleación cuando se varía la concentración ( $x$ ) de Sn, eligiendo  $x=15, 20, 25$  y  $30\%$  atómico.

Mencionaremos algunos aspectos generales de los componentes utilizados antes de comenzar con la descripción de los resultados. La estructura cristalina del Fe es cúbica centrada en el cuerpo (bcc) con un parámetro de red  $a=2.867 \text{ \AA}$ , el Sn tiene estructura tetragonal centrada en el cuerpo con relación  $\frac{c}{a} = 1/2$ , otra característica a remarcar es su diferencia en los radios atómicos los cuales son  $1.26 \text{ \AA}$  y  $1.62 \text{ \AA}$  para el Fe y Sn respectivamente. Ambos elementos constituyentes de la aleación son isótopos Mössbauer, por lo tanto las muestras se pudieron caracterizar analizando cada entorno atómico. El  $\alpha$ -Fe como ya se ha mencionado está caracterizado por un espectro magnético de seis líneas totalmente desdobladas mientras que la

señal correspondiente al  $\beta$ -Sn es una única línea con corrimiento isomérico  $\delta = 2.56$  mm/s con respecto al SnBaO<sub>3</sub>.

Debido a la gran diversidad de configuraciones atómicas encontradas en los sitios ocupados por las sondas Fe y Sn, en los análisis de espectros Mössbauer se emplearon distribuciones de interacciones hiperfinas. Es decir, los espectros fueron interpretados en términos de un número grande de subespectros con un pequeño paso incremental en las interacciones hiperfinas que caracterizan a dos subespectros consecutivos. De esta manera se obtuvieron distribuciones del campo magnético hiperfino y del corrimiento isomérico (densidad electrónica en los sitios nucleares) dos cantidades altamente sensibles a la coordinación atómica local.

A continuación se describirán y discutirán los resultados.

## 5.1 Aleaciones Fe<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> (0.15 ≤ x ≤ 0.30)

### 5.1.1 Difracción de rayos X

Los espectros de difracción de rayos X, para algunos tiempos seleccionados se observan en la Fig.5.2.

Para t= 3h (no se muestra en la figura) aparecen líneas de difracción correspondientes al compuesto FeSn<sub>2</sub> las cuales alcanzan su máxima intensidad después de 5h de molido, simultáneamente con la extinción de las reflexiones correspondientes al  $\beta$ -Sn. El estado del material entre 3 y 5h es dúctil y se aglomera fácilmente produciendo partículas grandes que traban el desplazamiento de la bola dentro del cilindro. Las líneas de difracción del  $\alpha$ -Fe se ensanchan debido probablemente a la reducción del tamaño de grano y a deformaciones, sin embargo sus centroides no se corren notablemente de su posición original lo cual indica que hay poca o ninguna difusión de Sn en las partículas de Fe. Para tiempos entre 5 y 15h la reacción continúa con la desaparición de las líneas de FeSn<sub>2</sub> y el ensanchamiento asimétrico y corrimiento hacia la izquierda de las reflexiones de la estructura bcc. Esto último a consecuencia de una significativa difusión de Sn dentro de la red bcc. Para t ≥ 15 h la ancha reflexión que aparece en la región de  $2\theta \cong 30^\circ$  y las reflexiones (ahora simétricas) de la estructura bcc permanecen, estas últimas corridas hacia la izquierda ( $\Delta 2\theta \cong -2^\circ$  para el plano {110}) relativas a aquellas del  $\alpha$ -Fe. Los espectros de difracción para tiempos de molido de hasta 50 h permanecen sin cambio. El nuevo difractograma bcc corresponde a un parámetro de red  $a \cong 3.00 \pm 0.02$  Å, recordemos que el parámetro de red del  $\alpha$ -Fe puro es  $a = 2.866$  Å. Las tres líneas pertenecientes a esta estructura se pueden asociar con una solución sólida de Sn en  $\alpha$ -Fe. Basándonos en cálculos realizados

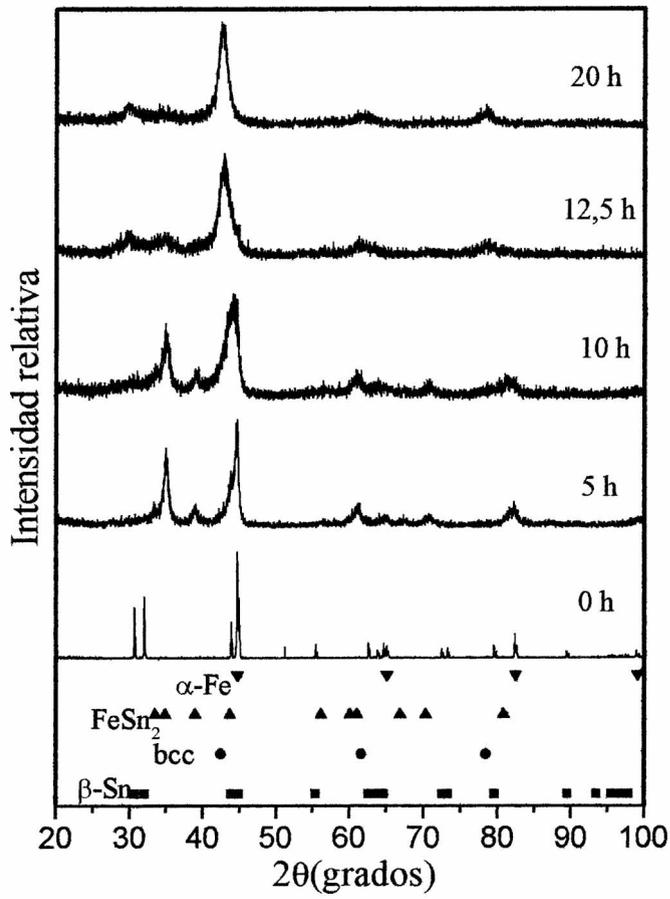


Figura 5.2: Difractogramas correspondientes a la evolución temporal del sistema Fe<sub>70</sub>Sn<sub>30</sub>

por Trumphy [29] el cual establece que el parámetro de red para Fe con un contenido de Sn de 9% atómico es 2.92 Å estimamos mediante extrapolación lineal que el contenido de Sn en nuestro caso fue de aproximadamente 22,5 % atómico. El contenido de Sn en la solución sólida puede también estimarse usando la ley de Vegard a la cual se le hacen correcciones por deformaciones elásticas [30]

$$\bar{v}_{AB} = (1 - x)v_A^0 + xv_B^0 + \left(\frac{C}{C'} - 1\right)(v_B^0 - v_A^0)$$

donde  $v_A$  y  $v_B$  son los volúmenes de la celda unidad de Fe y Sn respectivamente y las constantes  $C$  y  $C'$  están relacionadas con la energía elástica. El valor hallado fue de 21,2 % atómico para un contenido nominal de Sn de 30%.

La reflexión en  $2\theta \cong 30^\circ$  podría tener diferentes orígenes : i) una solución sólida basada en Sn, o aglomerados de átomos con la estructura del  $\beta$ -Sn puesto que las principales líneas del Sn se hallan en esa región de ángulos; ii) SnO, el cual presenta intensas reflexiones en  $2\theta = 30^\circ$  y  $2\theta = 33^\circ$  y iii) efectos de superestructura en la solución sólida bcc Fe(Sn). Se ha descartado iii) debido a que no se han observado otras líneas de superestructura y también ii) por razones que se detallarán más adelante.

Los anchos de las líneas de difracción de las fases mayoritarias se usaron para estimar el tamaño medio del cristal y las tensiones . El tamaño de cristal de FeSn<sub>2</sub> decrece inicialmente muy rápidamente; los tamaños de grano para la fase bcc permanecen en valores de aproximadamente 10 nm en el estado estacionario ( $t \geq 15$ h). La evolución del tamaño de grano se muestra en la Fig.5.3.

### 5.1.2 Medidas de espectroscopía Mössbauer con <sup>57</sup>Fe

Los espectros obtenidos luego de las primeras horas de molido ( $3 \leq t \leq 5$ h) fueron descritos usando dos sitios de red para la sonda <sup>57</sup>Fe (ver Fig 5.4(a) 5h). Un sitio corresponde a entornos tipo  $\alpha$ -Fe ( $\delta \cong 0$ mm/s,  $H \cong 330$  kOe) y el otro a FeSn<sub>2</sub>- antiferromagnético a temperatura ambiente- en estado superparamagnético (ver apéndice I) ( $\delta \cong 0.5$  mm/s, campo magnético hiperfino efectivo  $H_{ef} \cong 0$ ). La existencia de dos sitios es claramente visible en las distribuciones de  $H$  y  $\delta$  mostradas en las figuras 5.4(b) y 5.4(c). En la interpretación de estas distribuciones (como en las obtenidas con <sup>119</sup>Sn) solamente la estructura general es tenida en cuenta pues mucha de la estructura fina podría no tener un origen físico. Para  $t=5$  h el ensanchamiento de las líneas de absorción del espectro Mössbauer (EM) se vuelve más evidente.

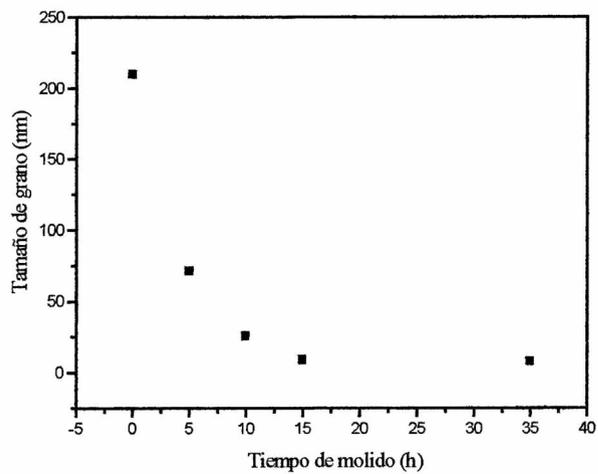


Figura 5.3: Evolución del tamaño de grano con el tiempo de molido

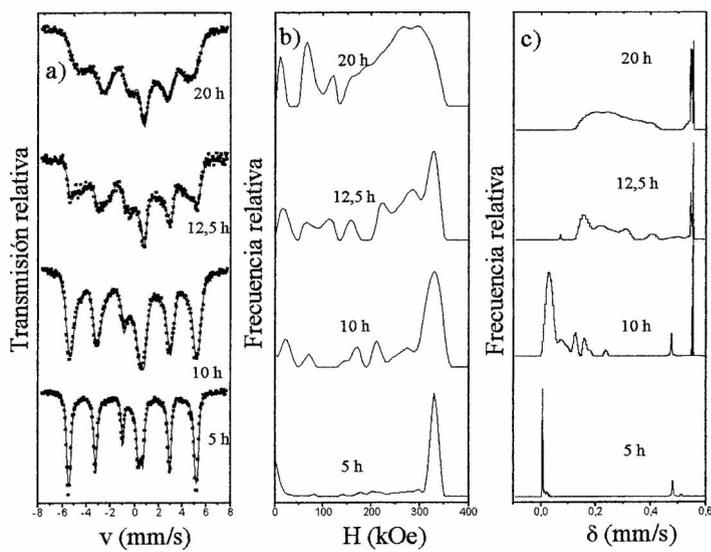


Figura 5.4: Espectros Mössbauer con  $^{57}\text{Fe}$



los datos obtenidos en este trabajo se comportan como una extensión de los resultados de Vincze y Aldred [31] especialmente con la distribución asociada con la fase bcc. Además el decrecimiento de  $\delta$  con H concuerda con lo esperado para el sistema Fe-Sn, mientras la no linealidad de la correlación explica porque como mínimo son necesarias dos distribuciones independientes con correlación lineal entre  $\delta$  y H para describir el espectro Mössbauer.

Para tiempos de molido de 12.5 h hay un importante corrimiento de las distribuciones de bajos  $\delta$  (altos H) hacia la derecha (Fig. 5.4(c)). Este cambio coincide con el incremento en el parámetro de red de 2.87 a 3.0 Å. el incremento global de  $\delta$  corresponde a una reducción de la densidad de electrones  $s$  en el sitio nuclear del Fe, probablemente como consecuencia de la hibridización  $sp$  y la expansión de red derivada de la incorporación de estaño en la estructura bcc. No hay más sitios de Fe no perturbados.

Finalmente, para  $t \geq 15$  h la distribución asociada con la fase bcc se vuelve menos estructurada indicando un incremento en la homogeneidad de la aleación.

### 5.1.3 Medidas de espectroscopía Mössbauer con $^{119}\text{Sn}$

Algunos de los espectros Mössbauer usando  $^{119}\text{Sn}$  se muestran en la Fig.5.6(a) hay una contribución con  $\delta \cong 0$  mm/s y  $\Delta \cong 0.5$  mm/s asignada a  $\text{SnO}_2$ , presente en el material de partida en cantidades del orden de 5 % del área espectral. Usando valores estimados para los diferentes factores de Mössbauer-Lamb se ha calculado que la cantidad relativa de dióxido de estaño en Sn es del orden de 1% atómico para todas las moliendas ( la señal del  $\text{SnO}_2$  no está incluida en las distribuciones mostradas en la Fig 5.6(b) y (c). Para  $t = 3$  h solamente se observan contribuciones de  $\beta\text{-Sn}$  y  $\text{FeSn}_2$  (superparamagnético  $\Delta \cong 0.86$  mm/s y  $\delta \cong 2.2$  mm/s). Después de 5 h la señal de  $\beta\text{-Sn}$  no es más visible, pero aparece un pico con un corrimiento isomérico de 2.36 mm/s. Esto podría resultar de la difusión de hierro en estaño o de la existencia de una cierta cantidad de  $\text{FeSn}_2$  deficiente en hierro. El continuo ensanchamiento de la distribución de campo hiperfino es debido a la gradual incorporación de estaño en la fase magnética bcc.

Debido a la menor resolución experimental de la sonda  $^{119}\text{Sn}$ , solamente una distribución de interacciones hiperfinas fue usada en el análisis espectral. Puede verse que la distribución de H en el estado estacionario ( $t = 20$  h) se extiende hacia campos magnéticos hiperfinos más altos mientras que la distribución de  $\delta$  gradualmente se corre hacia menores valores de corrimiento isomérico. Estos dos resultados constituyen otra evidencia de la continua difusión de Sn en la fase basada en hierro bcc. Después de 20h

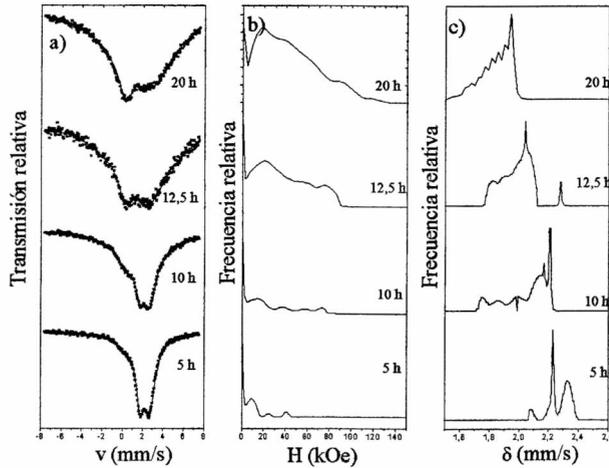


Figura 5.6: Espectros Mössbauer con  $^{119}\text{Sn}$

de molido, los sitios de la red asociados con interacciones hiperfinas con corrientes isoméricas  $\delta \leq 1.6$  mm/s, un valor comparable con el de Sn en Fe puro ( $\delta = 1.4$  mm/s) [33], tienen probabilidad finita. Para tiempos superiores a 15 h las distribuciones de H y  $\delta$  se vuelven más suaves como en el caso del  $^{57}\text{Fe}$ . Es notable que su asimetría es opuesta a la de las distribuciones obtenidas con  $^{57}\text{Fe}$  (fase bcc) lo que será discutido más adelante.

#### 5.1.4 Dependencia con la composición del estado estacionario

En la figura 5.7 se muestran los difractogramas correspondientes al estado estacionario (20h) de aleaciones con concentración nominal en el rango de  $0.15 \leq x \leq 0.30$ .

No hay reflexiones en el rango de  $2\theta \leq 40^\circ$ , para  $x=0.15$  y  $0.20$  sugiriendo que una única fase bcc se forma para estas composiciones. Esta observación está de acuerdo con los espectros Mössbauer obtenidos con  $^{57}\text{Fe}$  (Fig.5.8).

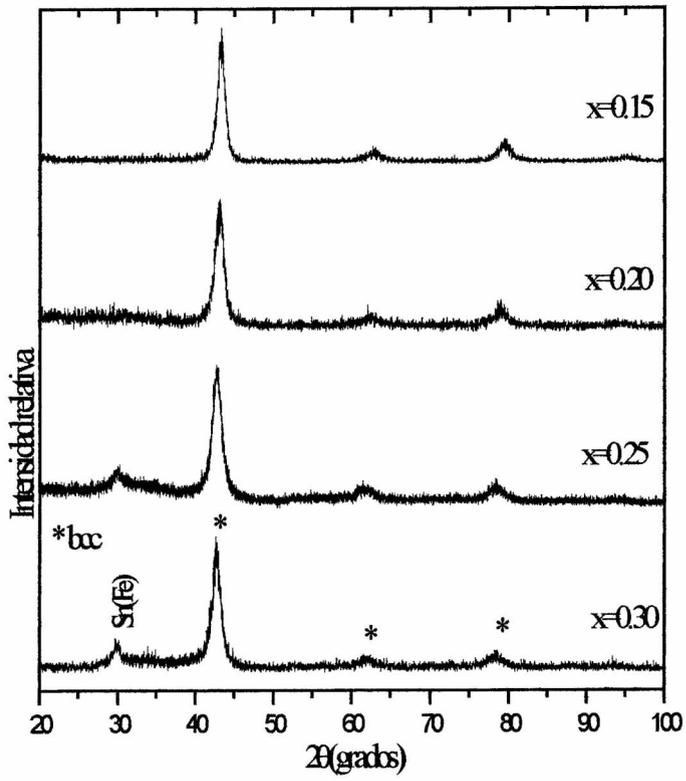


Figura 5.7: Difractogramas en función de la composición

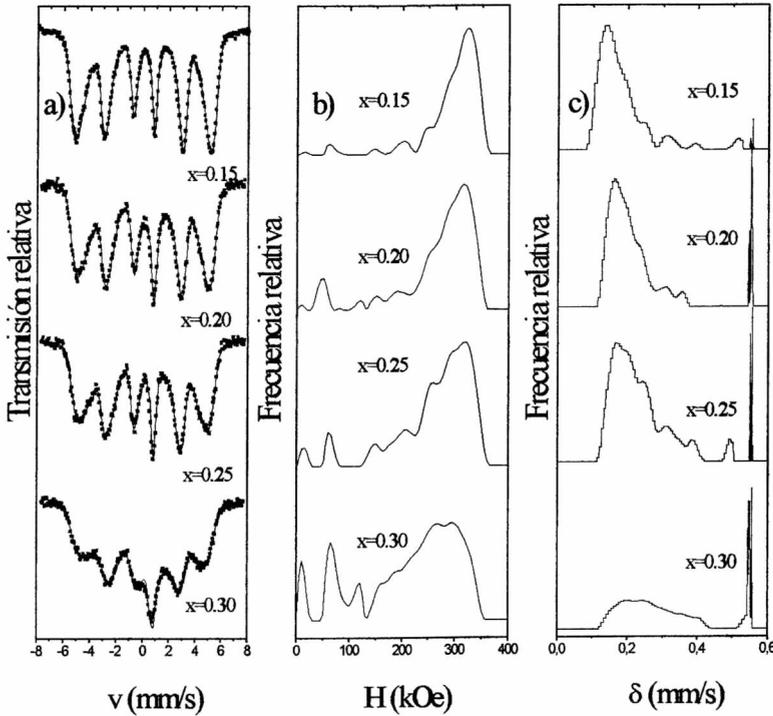


Figura 5.8: Espectros Mössbauer con  $^{57}\text{Fe}$  en función de la composición

Los EM se vuelven mejor definidos y el campo hiperfino medio crece cuando el contenido de Sn se reduce. Además los espectros correspondientes a  $x=0.15$  y  $0.20$  pueden ser descriptos por medio de una única distribución de interacciones hiperfinas (la cual ha sido asociada con la solución sólida bcc). Conjuntamente las distribuciones de  $\delta$  se corren hacia la izquierda como es esperado para entornos de la sonda  $^{57}\text{Fe}$  más ricos en Fe .

El ancho de la distribución de corrimientos isoméricos asociada con la fase bcc es consistente con la dependencia de  $\delta$  con el número  $N$  de vecinos próximos (NN) Sn observado en mezclas menos concentradas [26,27]

$$\frac{d\delta(^{57}\text{Fe})}{dN} \cong 0.04\text{mm/s}$$

Similares consideraciones pueden hacerse en el caso de los espectros Mössbauer con  $^{119}\text{Sn}$  (Fig.5.9). Por ejemplo la probabilidad para  $\delta = 1.4 \text{ mm/s}$  (Sn en  $\alpha\text{-Fe}$ ) presenta un valor finito para  $x=0.15$ .

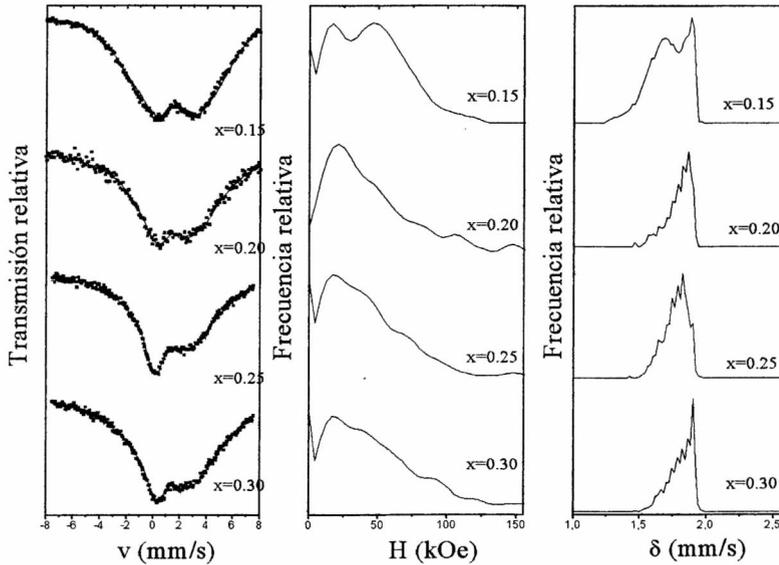


Figura 5.9: Espectros Mössbauer con  $^{119}\text{Sn}$  en función de la composición

Cabe señalar que las distribuciones obtenidas en los EM con  $^{57}\text{Fe}$  y  $^{119}\text{Sn}$  presentan picos a altos números de coordinación de hierros y a altos números de coordinación de estaño respectivamente, indicando la existencia de importantes fluctuaciones en la composición. Las distribuciones sugieren que el Fe y Sn tienden a permanecer tan separados como sea posible en la solución sólida bcc, un hecho que es esperado para un sistema con entalpía de mezcla positiva.

### 5.1.5 Contaminación con oxígeno

La posibilidad de la contaminación con oxígeno durante el molido mecánico es de gran importancia debido al hecho de que el alto grado de fragmentación del material crea una gran superficie reactiva. Para investigar la posible influencia del oxígeno sobre los resultados discutidos se efectuaron experimentos adicionales. En particular ellos fueron hechos especialmente para elucidar el origen de la línea de difracción en  $2\theta \cong 30^\circ$ .

Una nueva muestra con 30 % atómico de Sn ( $n\text{-Fe}_{70}\text{Sn}_{30}$ ) fue preparada usando estaño de alta pureza en forma de lámina y hierro (Fluka de pureza 99,5 %). Los espectros Mössbauer de los materiales de partida no mostraron evidencias de óxido. La mezcla de metales fue encerrada dentro del contenedor bajo atmósfera de Ar y molida durante 20 h a frecuencia máxima.

Los espectros con  $^{57}\text{Fe}$  y  $^{119}\text{Sn}$  de estas muestra fueron obtenidos a 4.2K y temperatura ambiente, los cuales lucen como los espectros anteriores de la misma composición ( $\alpha\text{-Fe}_{70}\text{Sn}_{30}$ ) molidos durante 20 h; la Fig.5.10 muestra los espectros con  $^{119}\text{Sn}$  y sus respectivas distribuciones de H.

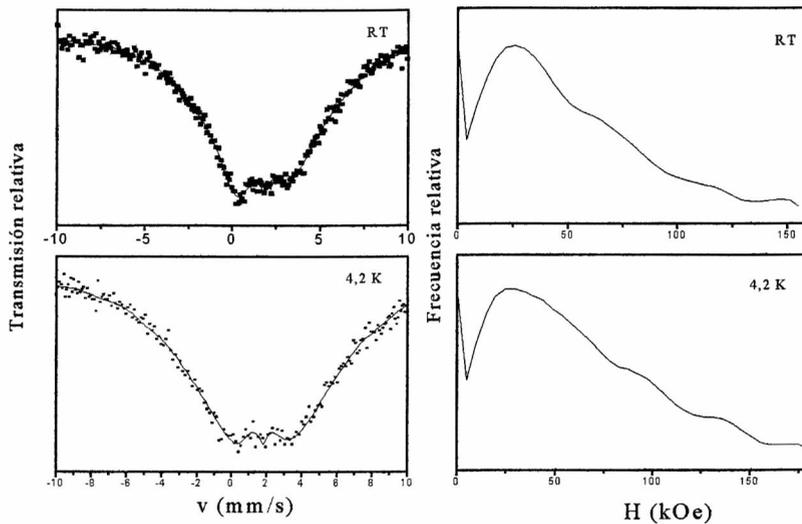


Figura 5.10: Espectros Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  (izquierda) y distribuciones de campo magnético hiperfino (derecha) medidas a RT y 4,2 K

Además del ensanchamiento en el rango de absorción a 4.2 K, la principal diferencia entre los dos espectros es el pico en  $v \cong 0$  mm/s. Este pico se origina en pequeñas cantidades de  $\text{SnO}_2$  y contribuye alrededor de un 2 % del área espectral a temperatura ambiente pero solamente un 0.5 % a 4.2 K. Usando esta diferencia y los conocidos valores del factor de Mössbauer-Lamb para  $^{119}\text{Sn}$  en  $\beta\text{-Sn}$  y  $\text{SnO}_2$  0.067 y 0.461 respectivamente, el factor efectivo para el resto de la muestra  $f_r$  y la fracción de Sn en  $\text{SnO}_2$ ,  $F_{\text{Sn}}(\text{SnO}_2)$ , fueron estimados. Así obtuvimos  $f_r(\text{RT}) \cong 0.1$ ,  $f_r(4.2\text{K}) \cong 0.74$ , y  $F_{\text{Sn}}(\text{SnO}_2) \cong 0.005$ . La consistencia en la forma de los espectros y formas de las distribuciones indica que la cantidad de  $\text{SnO}$ , es despreciable en el producto molido.

Se realizaron experimentos Raman a temperatura ambiente sobre muestras de  $\text{SnO}$  y de  $\text{Fe}_{70}\text{Sn}_{30}$  molida durante 20h. Ninguno de los espectros de la muestra mostró la banda vibracional centrada cerca de  $207\text{ cm}^{-1}$  características del monóxido de estaño. De acuerdo a estos

resultados no hay SnO en las muestras caracterizadas dentro del margen de error experimental ( $\cong 1\%$ ).

El tercer experimento consistió en moler 0.300g de estaño puro en lámina, sellado siguiendo el mismo procedimiento de sellado. Ni difracción de rayos X ni el espectro Mössbauer con  $^{119}\text{Sn}$  mostraron trazas de SnO o SnO<sub>2</sub>. La ausencia de trazas de óxido en este caso sugiere que, la más probable fuente para la formación de óxidos en n-Fe<sub>70</sub>Sn<sub>30</sub> fue oxígeno adsorbido dentro de las partículas de Fe.

### 5.1.6 Resumen y conclusiones

El mezclado en el sistema Fe-Sn ocurre en dos pasos separados. Durante el primero se forma FeSn<sub>2</sub> y crece hasta que todo el estaño presente en la muestra se agota, la marcada adhesión de las partículas observada durante esta etapa puede indicar que inicialmente el estaño cubre las partículas más duras de hierro. El proceso de molido del compuesto lleva a una microestructura donde el hierro y el estaño están alternados, por la combinación de dos procesos: fragmentación la cual reduce partículas y tamaños de cristal y la adhesión la cual da lugar a la agregación de cristales de las dos especies en cada partícula. Este proceso conduciría a una gran interface donde la reacción  $\text{Sn} + \text{Fe} \rightarrow \text{FeSn}_2$  ocurre, probablemente manejada por la difusión de Fe a través del ya formado FeSn<sub>2</sub> [24]. Cuando todo el estaño elemental ha reaccionado el segundo estado comienza. El diestagnuro de hierro se descompone y ocurre una masiva difusión de Sn en hierro. La descomposición del FeSn<sub>2</sub> seguramente está manejada por la estequiometría general. Nosotros hemos observado que el FeSn<sub>2</sub> puro es muy estable bajo trabajo mecánico en similares condiciones [25]. Las distribuciones de campo magnético hiperfino y corrimientos isoméricos determinados para los sitios de Fe y Sn revelan que la solución sólida se vuelve más homogénea para largos tiempos de molido. Sin embargo después que el estado estacionario es alcanzado, se encuentra que los entornos de Fe son ricos en hierro mientras que los de Sn son ricos en estaño. Esta situación puede solamente suceder en presencia de fluctuaciones en la composición. Nosotros suponemos que los arreglos atómicos caracterizados por  $\delta_{\text{Fe}} \cong 0.55$  mm/s se desarrollan en lugares donde la concentración de hierro es demasiado baja para preservar la estructura bcc. Puesto que la única evidencia para esto es la línea  $2\theta \cong 30^\circ$  presente en los difractogramas, ello probablemente constituye una solución sólida altamente distorsionada y de corto alcance basada en Sn.

De acuerdo a estos resultados, bajo las condiciones experimentales presentes la solución sólida presenta una máxima concentración de Sn  $x_m$  de aproximadamente entre 20 y 25 % atómico. Por encima de esta

concentración las zonas ricas con estructura basada en la de  $\beta$ -Sn aparecen. Los resultados de difracción de rayos X muestran una variación del parámetro de red de la solución sólida bcc con la composición global  $x$ . También se observa una dependencia con  $x$  del campo magnético hiperfino promedio de  $^{57}\text{Fe}$  asociado con esta fase para  $x > x_m$  (ver Fig.5.11, izquierda).

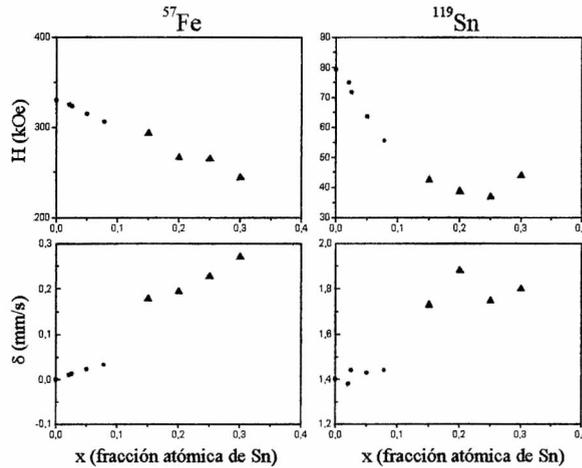


Figura 5.11: Campos hiperfinos y corrimientos isoméricos medios para la solución sólida bcc

Elsukov [22] afirma haber extendido la solubilidad hasta un 32 % atómico de Sn, aunque sus resultados de difracción son muy similares a los que se presentan aquí, el no hace ninguna interpretación de las reflexiones que aparecen a bajos ángulos ( $\cong 30^\circ$ ). Nosotros discrepamos con esta interpretación por las mismas razones que ya han sido enumeradas anteriormente en la identificación de estas líneas.

## 5.2 Aleación mecánica en $\text{Fe}_{60}\text{Sn}_{40}$

Se realizó un estudio de la evolución con el tiempo de molido mecánico en la composición  $\text{Fe}_{60}\text{Sn}_{40}$ . La preparación de la muestra se efectuó de la manera descrita anteriormente.

En la Fig.5.12 se presentan los difractogramas correspondientes a diferentes muestras molidas durante 10, 20, 40 y 80 h. A partir de las primeras diez horas de molido las reflexiones observadas corresponden al intermetálico  $\text{FeSn}$ . Todas las líneas se encuentran ensanchadas indicando un tamaño de grano nanoscópico. A medida que se aumenta el tiempo de

molido la línea correspondiente a aproximadamente  $44^\circ$  se corre levemente hacia ángulos más bajos lo que indicaría que el estaño ocupa sitios de la red bcc del Fe dando lugar a la formación de una solución sólida Fe(Sn). A partir de la posición angular de esta línea se estimó el parámetro de red de la solución en  $2.995 \text{ \AA}$  y por interpolación de la curva a vs x se calculó que la solución sólida tiene un contenido de aproximadamente 22 % atómico de Sn. Las restantes líneas continúan presentes detectándose el ensanchamiento de las mismas. La diferencia en las alturas relativas de las líneas ubicadas en la región entre  $26$  y  $36^\circ$  que existe entre el difractograma correspondiente a 40h y el de 80 h de molido podría deberse a tres razones: a la presencia de dióxido de estaño en la aleación, la formación de una fase metaestable no caracterizada aún por difracción de rayos X o bien a la presencia de óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Cabe señalar que para partículas pequeñas la superficie expuesta de las mismas a la atmósfera es mayor conjuntamente con largos tiempos de molido podría favorecer la formación de óxidos.

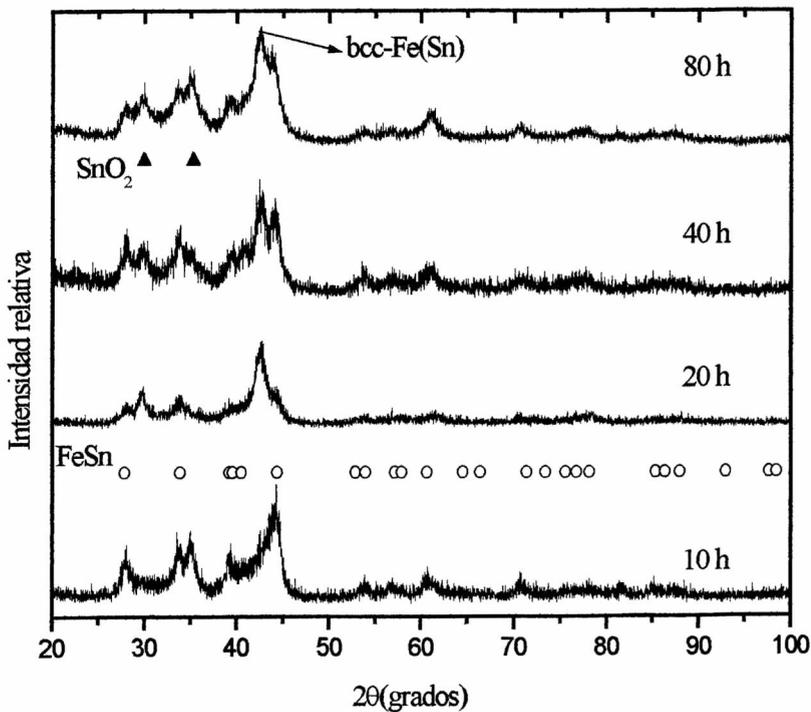


Figura 5.12: Evolución con el tiempo de molido de la aleación Fe-60 % atómico de Sn

Los espectros Mössbauer correspondientes a estas muestras

(Fig.5.13 ) son complicados de ajustar. El intermetálico FeSn es un compuesto que presenta estructura hexagonal y orden antiferromagnético. El espectro Mössbauer a temperatura ambiente correspondiente a la sonda  $^{57}\text{Fe}$  ha sido ajustado según la literatura con diferentes criterios; por ejemplo con seis sitios magnéticos inequivalentes [35], con tres sitios magnéticos [36] o bien con dos sitios [37] en todos estos ajustes el momento cuadrupolar no se puede considerar como una perturbación del campo hiperfino sino que debe resolverse el hamiltoniano completo. Los campos magnéticos hiperfinos que corresponden al intermetálico van aproximadamente de 100 a 120 kOe con corrimientos isoméricos de 0.4 mm/s. En este trabajo no realizaremos un análisis detallado de este intermetálico ya que nuestro objetivo primario radicó en acotar el rango para la formación de la solución sólida bcc extendida por molido mecánico y secundariamente el estudio de la evolución de esta fase con el tiempo de molido. El espectro Mössbauer con  $^{119}\text{Sn}$  está caracterizado por una componente magnética ( $H \cong 14$  kOe,  $\delta \cong 2.14$  mm/s) con un gran desdoblamiento cuadrupolar como en el caso de  $^{57}\text{Fe}$ .

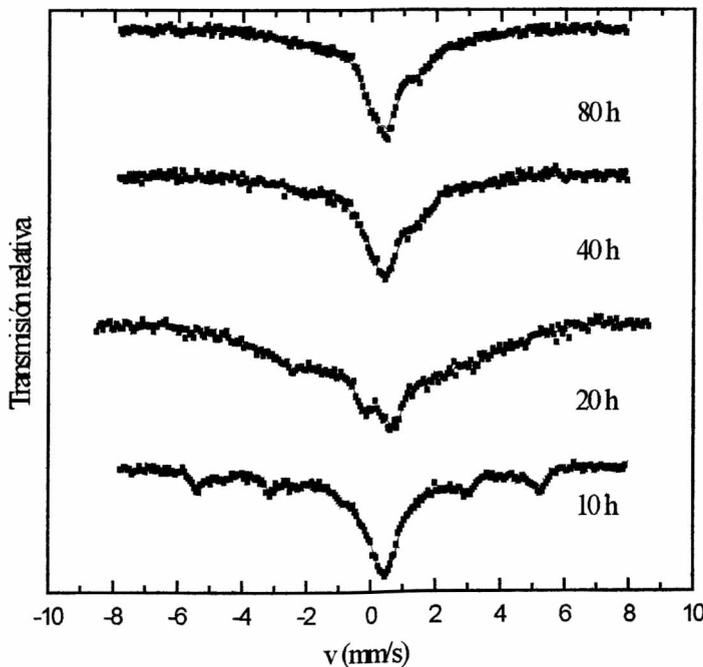


Figura 5.13: Espectros Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  de la evolución temporal de la aleación  $\text{Fe}_{60}\text{Sn}_{40}$

Luego de un tratamiento térmico durante 1h a  $350^\circ\text{C}$  de la

muestra molida durante 40 horas se obtiene el intermetálico FeSn. A partir de los difractogramas se identifican todas las líneas correspondientes a esta fase y además hay reflexiones adicionales (\*) las cuales podrían corresponder al óxido de hierro mencionado anteriormente. El espectro Mössbauer con  $^{119}\text{Sn}$  se ajusta con las dos interacciones (magnética y paramagnética) asociadas con los sitios del Sn en el intermetálico.

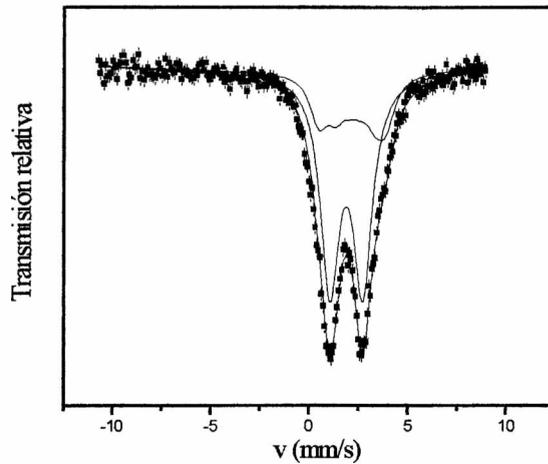


Figura 5.14: Espectro Mössbauer con  $^{119}\text{Sn}$  para la aleación tratada térmicamente

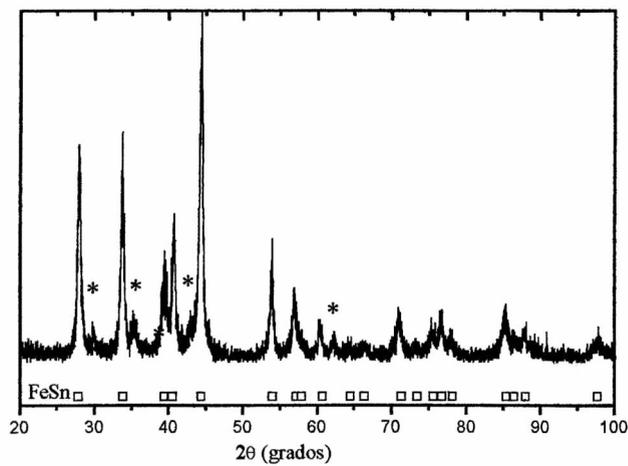


Figura 5.15: Difractograma de la aleación tratada térmicamente

### 5.2.1 Conclusiones

El molido mecánico en el sistema Fe-Sn en la composición 60-40 produce la formación del intermetálico FeSn, conjuntamente con la solución sólida con un contenido de Sn de aproximadamente 22 % atómico. La entrega de más energía mediante trabajo mecánico no produce transformaciones de fase. El tratamiento térmico a temperatura moderada (350°C) produce el crecimiento de grano del intermetálico FeSn.

## 5.3 Molido mecánico de Fe<sub>33</sub>Sn<sub>67</sub>

El compuesto FeSn<sub>2</sub> puede obtenerse mediante tratamiento térmico durante 24 h a 400°C de los constituyentes elementales. La fase obtenida presenta un orden antiferromagnético. Si se la somete a trabajo mecánico [38] durante un tiempo corto se observa un comportamiento superparamagnético causado por la reducción del tamaño de los granos del material.

Como ha sido mencionado anteriormente es posible obtener el intermetálico FeSn<sub>2</sub> mediante molido mecánico, en sistemas de composición Fe 30 % atómico de Sn con poco tiempo de molido, a pesar de que la aleación posea una estequiometría apartada de la del compuesto en cuestión.

Nuestro estudio en función de la composición de Sn mostró que a medida que se aumenta el contenido de Sn en la muestra la adhesión es cada vez mayor y se dificulta el proceso de molido. Una forma de evitar esto es utilizar diversos aditivos y/o atmósferas a fin de cambiar las propiedades superficiales de los constituyentes de la aleación. Cada uno de los aditivos cumple un determinado rol durante el molido mecánico. Algunos de ellos pueden ser: hidrógeno, nitrógeno, hidrocarburos de cadena cerrada (por ejemplo benceno), hexano, heptano, etc. El aleado mecánico de materiales fcc en atmósfera de H<sub>2</sub> evita la alta adhesión de estos materiales a las herramientas de trabajo y fragilizarlos[39], también ha sido reportado el uso de nitrógeno para producir la formación de nitruros. En algunos casos solventes líquidos como C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>[41] se adicionan para prevenir la aglomeración de Al, o como alquil-naftaleno [42] para evitar la oxidación.

A partir de los datos obtenidos de la literatura y de pruebas efectuadas para este sistema se eligieron tres solventes orgánicos y tres medios gaseosos para analizar el grado de reacción de una mezcla con estequiometría Fe<sub>33</sub>Sn<sub>67</sub> sometida a trabajo mecánico. Mediante la adición de solventes y el uso de diferentes atmósferas se espera cambiar las propiedades superficiales del sistema y evitar la gran adhesión de las partículas. Los

solventes orgánicos elegidos fueron benceno y tolueno, esta elección se basó en que son hidrocarburos de cadena cerrada lo cual los hace más estables y se espera que debido a esto se prevenga una posible contaminación de la muestra con el aditivo. El tercer solvente utilizado fue metanol su elección se debió a que es el hidrocarburo líquido más simple y el más usado en las investigaciones por MA a pesar de contener oxígeno. Las atmósferas elegidas fueron nitrógeno, hidrógeno y argón.

La muestra (Fe con 67 % atómico de Sn ) se colocó en un cilindro de 10 cm<sup>3</sup> con una bola de 12 mm adicionando un 3 % en peso de solvente, luego se cerró en atmósfera de Ar. Se molió a frecuencia máxima ( $f \cong 30$  Hz) en el molinillo horizontal durante 20 hs. El grado de formación del compuesto FeSn<sub>2</sub> fue seguido mediante espectroscopía Mössbauer y difracción de rayos X.

A partir de los espectros Mössbauer se determinó la presencia de pequeñas partículas FeSn<sub>2</sub> las cuales se encuentran en estado superparamagnético. Los EM obtenidos con sonda <sup>57</sup>Fe presentan dos sitios uno correspondiente a  $\alpha$ -Fe (sextete magnético) y el otro al compuesto FeSn<sub>2</sub>, este último sitio se identifica por una línea simple con corrimiento isomérico  $\delta = 0.5$  mm/s. En los espectros (<sup>119</sup>Sn) se evidencian tres interacciones correspondientes a  $\beta$ -Sn (línea simple con  $\delta = 2.56$ mm/s), dióxido de estaño (doblete cuadrupolar no resuelto con  $\Delta = 0.5$  mm/s y  $\delta = 0.14$  mm/s) y FeSn<sub>2</sub> (doblete cuadrupolar con  $\Delta = 0.86$  mm/s y  $\delta = 2.21$  mm/s).

A partir de cálculos efectuados teniendo en cuenta los diferentes factores de Mössbauer-Lamb se estimó la cantidad de intermetálico formada en cada una de las diferentes moliendas. En la Fig.5.16 y 5.17 se muestran los espectros obtenidos con <sup>57</sup>Fe y <sup>119</sup>Sn de las muestra molidas en diferentes medios.

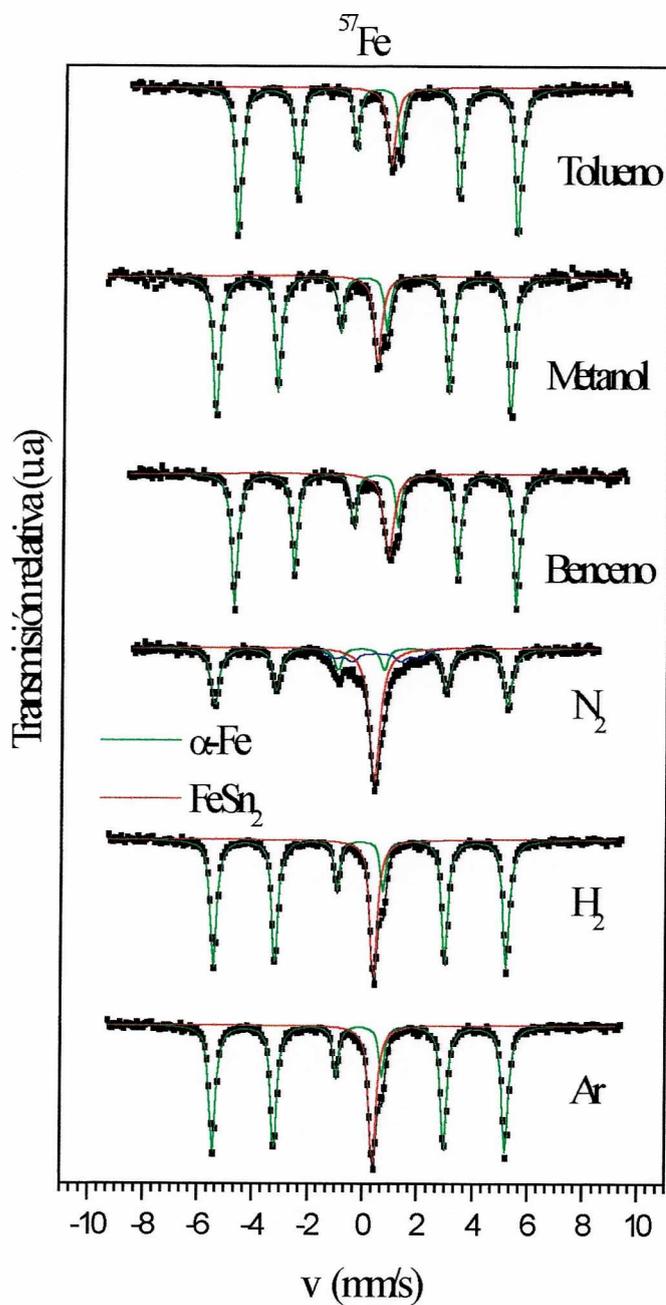


Figura 5.16: Espectros Mössbauer ( $^{57}\text{Fe}$ ) de Fe con 67 % atómico de Sn

El mayor rendimiento en la reacción con aditivos líquidos se obtuvo con benceno y fue de aproximadamente 11 %. Los otros porcentajes fueron apro

ximadamente de 10 y 9 % para metanol y tolueno respectivamente.

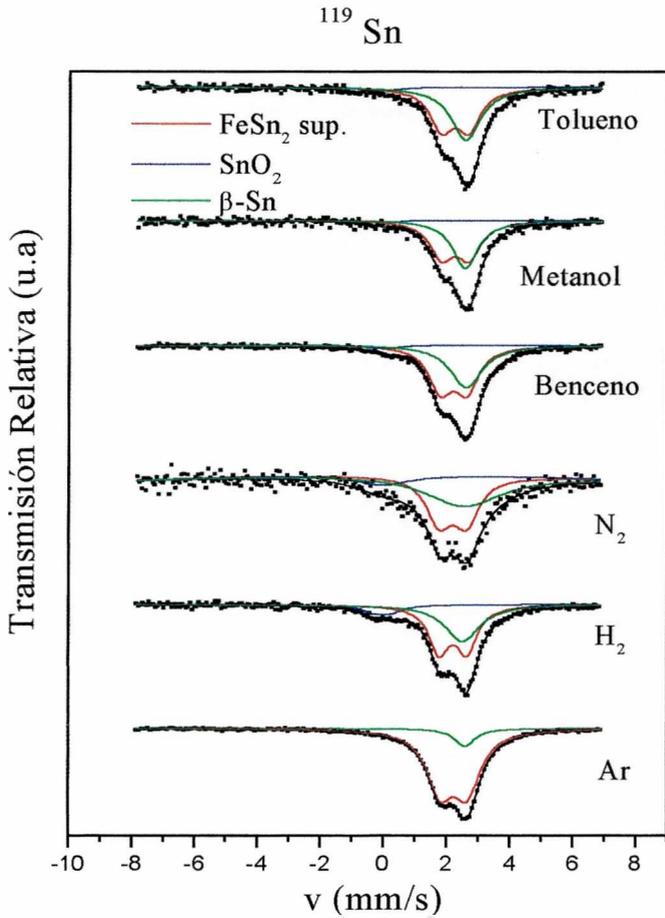


Figura 5.17: Espectros Mössbauer ( $^{119}\text{Sn}$ ) de  $\text{Fe}_{33}\text{Sn}_{67}$

El material estuvo en un estado altamente coalescente durante los tratamientos mecánicos en medios gaseosos. Las atmósferas usadas fueron Ar,  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$ , a continuación se presenta una tabla con los porcentajes del compuesto  $\text{FeSn}_2$  obtenidos luego del molido.

	Argón (%)	Hidrógeno(%)	Nitrógeno(%)
$\text{FeSn}_2$	40	10	64

El material molido durante 20 h en  $\text{N}_2$  presentó un mayor porcentaje del compuesto intermetálico 64% aproximadamente.

La evolución de la aleación en los diferentes medios puede observarse en los espectros de difracción de rayos X presentados en la Fig.5.18.

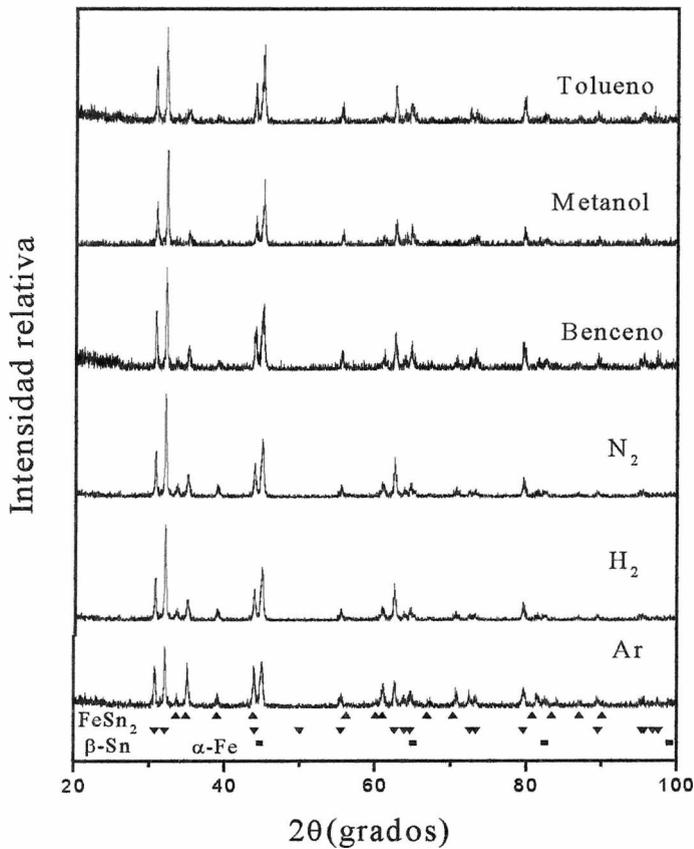


Figura 5.18: Difractogramas de  $\text{Fe}_{33}\text{Sn}_{67}$  molido en diferentes atmósferas

A partir de los primeros resultados se seleccionó un solvente para realizar un estudio temporal de la reacción. Debido a que el solvente que favoreció más la reacción fue el benceno se realizó una sistemática temporal moliéndose 20, 40 y 80h en ambiente combinado de 3 % en peso del solvente más argón. Los resultados experimentales de EM sobre  $^{57}\text{Fe}$  y  $^{119}\text{Sn}$ , como los de DRX mostraron la formación de  $\text{FeSn}_2$ . Los espectros ( $^{119}\text{Sn}$ ) para  $t=20$  y 40h se ajustaron con tres interacciones correspondientes a  $\beta$ -Sn,  $\text{SnO}_2$  y partículas de  $\text{FeSn}_2$  en estado superparamagnético. La reacción se completó totalmente para 80 h de tratamiento mecánico. Los espectros Mössbauer ( $^{119}\text{Sn}$ ) obtenidos para 80h de molido pudieron ajustarse con dos interacciones: una correspondiente al  $\text{FeSn}_2$  en estado superparamagnético con poblaciones de 84.16% y la otra de  $\text{SnO}_2$ .

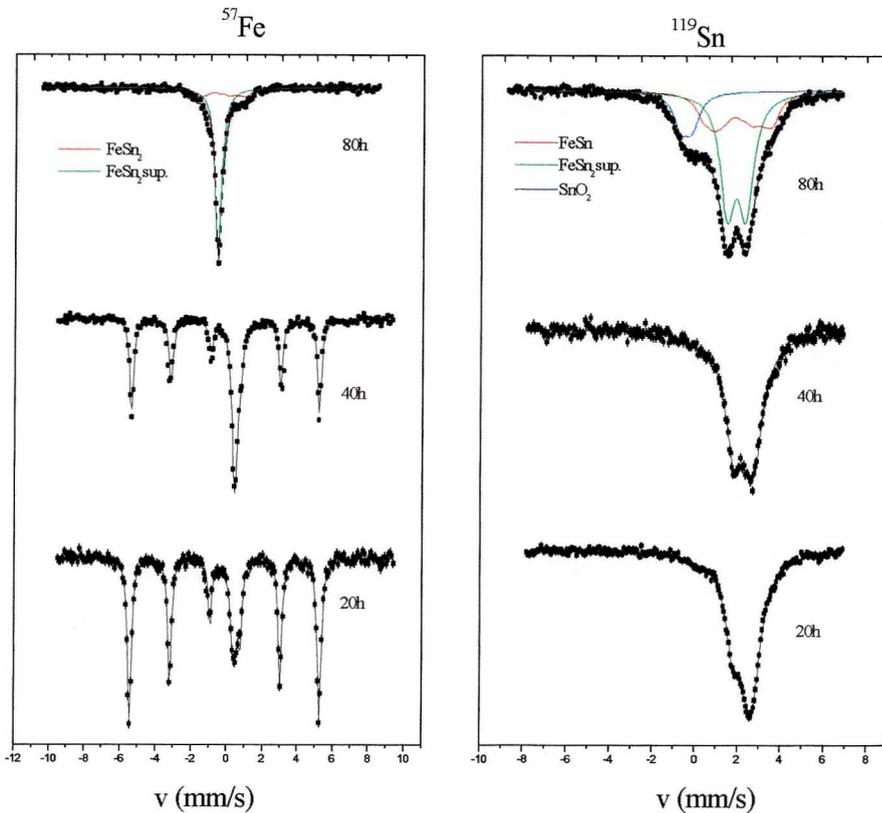


Figura 5.19: Espectros Mössbauer correspondientes a las aleaciones obtenidas para diferentes tiempos de molido con benceno

Los ajustes de los espectros con sonda  $^{57}\text{Fe}$  para 20 y 40h consistieron en dos sitios uno característico del  $\alpha\text{-Fe}$  ( $H = 330 \text{ kOe}$  y  $\delta = 0 \text{ mm/s}$ ) y el del  $\text{FeSn}_2$  caracterizado por una línea simple de  $\delta = 0.5 \text{ mm/s}$ . Para 80 h de molido el espectro Mössbauer con  $^{57}\text{Fe}$  se ajustó con una componente magnética y otra componente paramagnética. Esta dos componentes están asociadas a distintos tamaños de partículas ya que a medida que el volumen de estas últimas disminuye los campos hiperfinos son más pequeños por lo tanto para determinado volumen crítico el comportamiento es superparamagnético. Para 80 h de molido el espectro Mössbauer con  $^{119}\text{Sn}$  se ajustó con tres interacciones dos de ellas correspondientes al intermetálico  $\text{FeSn}_2$  con comportamientos magnético y superparamagnético y la tercera correspondiente al dióxido de estaño.

La evolución de la reacción seguida mediante difracción de

rayos X mostró que los picos del intermetálico crecen en intensidad con el tiempo de molido, finalmente para 80h se observó el espectro característico del compuesto con líneas más anchas. El ajuste de estas líneas de difracción permitió estimar un tamaño de partícula promedio de 17 nm.

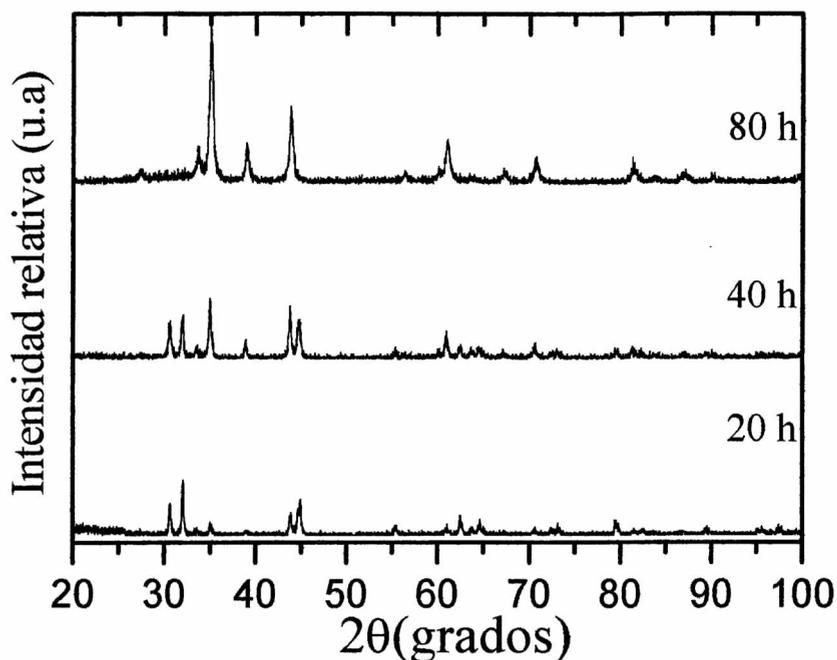


Figura 5.20: Difractogramas de las aleaciones obtenidas a diferentes tiempos de molido con benceno

### 5.3.1 Conclusiones

El mayor grado de reacción en el sistema  $\text{Fe}_{33}\text{Sn}_{67}$  molido con diferentes solventes líquidos se obtuvo con benceno para 20 h de molido, el porcentaje de compuesto  $\text{FeSn}_2$  obtenido fue de aproximadamente 11 %. En todos los casos donde se usó medio húmedo no se detectó adherencia de los materiales a las herramientas de molido. Por otra parte de las molien- das efectuadas en diferentes atmósferas la mayor reactividad se obtuvo en atmósfera de  $\text{N}_2$  con un porcentaje de 64 % de intermetálico, en todas las atmósferas gaseosas la adhesión estuvo nuevamente presente. Del estudio de la evolución temporal de la reacción con el hidrocarburo de cadena cerrada se determinó que después de 80h de molido la reacción se completó totalmente obteniéndose el compuesto con un tamaño medio de partícula de  $\cong 17$  nm.

# Capítulo 6

## Sistema Fe-Ge

### 6.1 Preparación de las muestras

En la preparación de las muestras se usaron Ge (Alfa, pureza 99,99%) en un bloque y Fe (Fluka, 99,9% de pureza) en "pellets". El método de elaboración fue el mismo que el descrito para el sistema Fe-Sn, la única diferencia radicó en el sellado de los contenedores. Para ello se diseñó un dispositivo de vidrio, de tres aberturas, el cual se conectaba por un extremo a una bomba mecánica que permite alcanzar un vacío del orden de  $4 \times 10^{-2}$  mbar y por las otras aberturas era conectado a Ar (99,998 %) y al contenedor que se hallaba dentro de un globo. Se hacía vacío luego se insuflaba Ar y se repetía el proceso hasta lograr obtener una atmósfera lo más pura posible en Ar.

El estudio de la evolución temporal se efectuó sobre muestras de Fe con 25 % atómico de Ge para tiempos de hasta 20 h. El análisis del estado estacionario alcanzado por aleación mecánica se realizó en muestras con composiciones 20, 22.5, 25, 27.5, 30 y 40 % atómico de Ge. Asimismo se efectuaron tratamientos térmicos a temperaturas de 100, 150, 200, 240, 280, 325 y 400°C durante 4 h sobre muestras desordenadas (A2) de  $\text{Fe}_{75}\text{Ge}_{25}$  para estudiar la evolución del ordenamiento de los átomos.

Las muestras para este sistema se prepararon usando diferentes contenedores de tamaños 5 y 10 cm<sup>3</sup> con bolas de 9 y 12 mm de diámetro respectivamente. Para obtener una mayor cantidad de aleación se usó el molino planetario el cual permite colocar 1 g de material en un contenedor de 12,5 cm<sup>3</sup>, con cuatro bolas de 12 mm de diámetro. Las aleaciones obtenidas con ambos molinos presentaron iguales espectros Mössbauer y difractogramas, la diferencia entre ambas preparaciones radicó en que mientras que en el molino vibratorio con 20 h de molido se obtenía la aleación en el estado desordenado, eran necesarias 50 h en el otro molino para alcanzar el mismo estado. En

todas las preparaciones se preservó la relación de masa de bolas a masa de material que fue de aproximadamente 10 para el molino horizontal y de 28 para el molino planetario.

## 6.2 Evolución temporal en la composición $\text{Fe}_{75}\text{Ge}_{25}$

Para monitorear los cambios producidos durante la aleación mecánica en el sistema  $\text{Fe}_{75}\text{Ge}_{25}$  se estudió su evolución con el tiempo de molido. La reacción evoluciona a través de dos estados perfectamente distinguibles. El primero de ellos ( $t < 4\text{h}$ ) se muestra en la Fig.6.1.

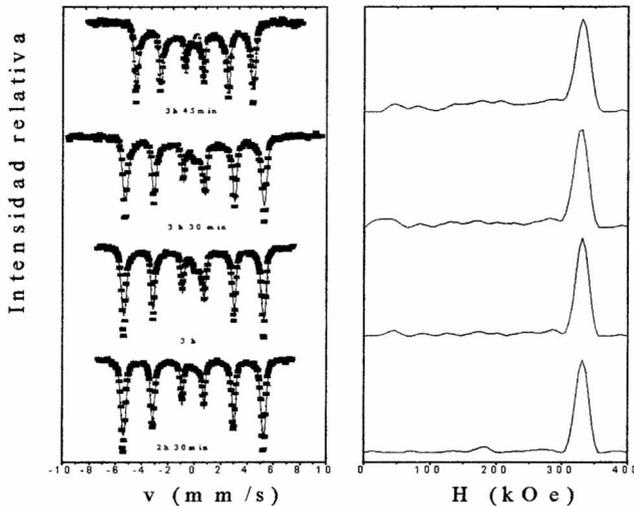


Figura 6.1: Espectros Mössbauer y distribuciones para Fe-25% atómico de Ge,  $t < 4\text{h}$

Los espectros Mössbauer fueron ajustados con dos sitios distribuidos, una interacción dipolar magnética y una interacción cuadrupolar eléctrica. Cada uno de estos sitios puede identificarse con diferentes entornos de átomos de hierro. El doblete cuadrupolar con  $\Delta = 0.52 \text{ mm/s}$  y  $\delta = 0.36 \text{ mm/s}$  nosotros lo asociamos con una fase desordenada rica en Ge. Los mismos parámetros hiperfinos fueron encontrados en muestras de  $\text{Fe}_x\text{Ge}_{1-x}$  ( $0.18 \leq x \leq 0.27$ ) estudiadas por Hamdeh [43] quien las identifica como una fase amorfa. La interacción magnética se corresponde a sitios de Fe con algunos vecinos próximos Ge. A medida que transcurre el tiempo de molido la fracción de Fe en el sitio paramagnético se incrementa mientras que la distribución de campos

magnéticos hiperfinos se ensancha y se corre a campos magnéticos más bajos. Esto puede interpretarse pensando que la reacción avanza por medio de dos procesos simultáneos: la difusión de Fe en Ge (fase paramagnética) y la difusión de Ge en Fe produciendo una solución sólida diluida (fase magnética) en el último caso. El comportamiento observado para la evolución de los valores medios de  $H$  y  $\delta$  está de acuerdo con lo reportado Vincze [32] para aleaciones diluidas. La relación se acelera drásticamente en el intervalo de 3h 45 min a 4 h (Fig.6.2),

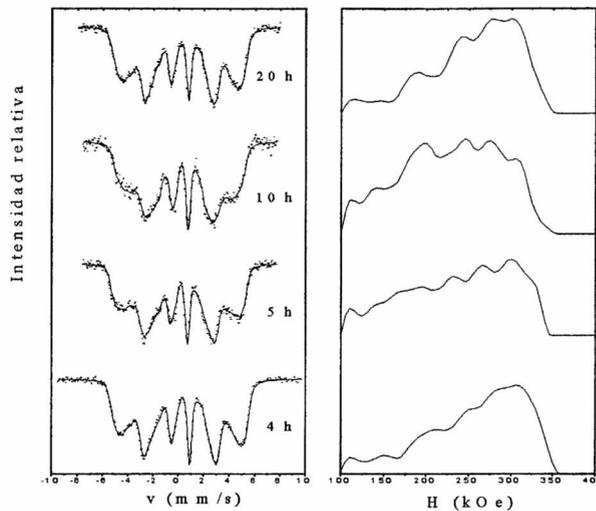


Figura 6.2: Espectros Mössbauer y distribuciones de campo magnético hiperfino para Fe-25% atómico de Ge,  $t > 4h$

como puede observarse en el abrupto cambio de los espectros Mössbauer y en el del parámetro de red de la solución sólida bcc (ver Fig.6.3).

En el segundo estado ( $4h \leq t \leq 20h$ , Fig.6.2) se forma la solución sólida desordenada supersaturada  $bcc\text{-Fe}_{75}\text{Ge}_{25}$ . Los datos se ajustaron con una distribución de sitios ( $H$  desde 100kOe a 400kOe), cuyos corrimientos isoméricos están de acuerdo con los encontrados por Fultz [44] para diferentes entornos de átomos de hierro en una solución sólida parcialmente ordenada. Tanto las medidas de espectroscopía Mössbauer como las de difracción de rayos X ( Fig.6.4) presentan cambios sutiles sugiriendo la evolución hacia el estado estacionario. Como será discutido posteriormente en este estado la reacción de estado sólido se ha completado.

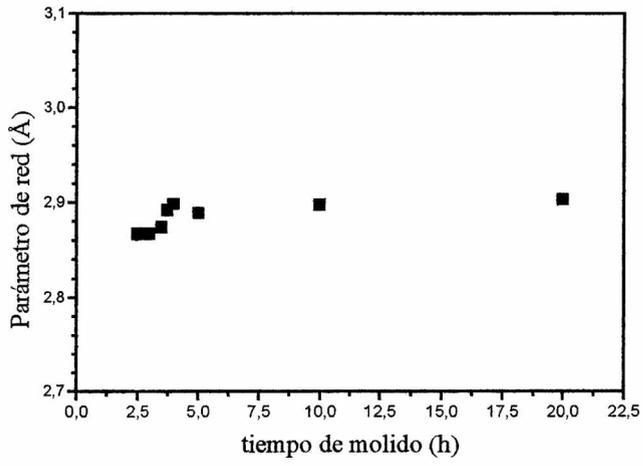


Figura 6.3: Evolución del parámetro de red con el tiempo de molido

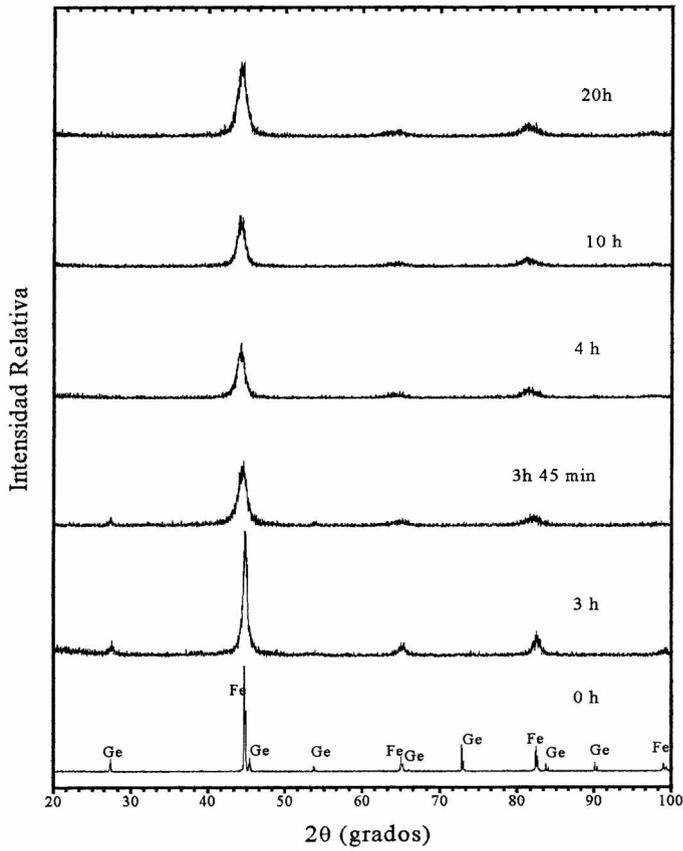


Figura 6.4: Difractogramas correspondientes a diferentes tiempos de molido

Los difractogramas muestran durante los primeros tiempos de molido las líneas correspondientes a bcc-Fe y a fcc-Ge. Los picos de difracción de la red bcc se vuelven más anchos mientras que los picos de germanio desaparecen para tiempos superiores a 3 h 45 min, indicando que el Ge ha difundido completamente dentro de la red bcc-Fe. Para tiempos entre 4 y 20 h los difractogramas corresponden a la solución sólida desordenada supersaturada bcc-Fe<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub>. Estos difractogramas se pueden diferenciar de los correspondientes al hierro puro por un sistemático corrimiento de las líneas hacia menores ángulos, lo cual indica un incremento en el parámetro de red. El parámetro de red  $a$ , (Fig.6.3), se estimó mediante el método de extrapolación de Nelson-Riley [45] usando las líneas de difracción (110), (200) y (211). Para la solución sólida bcc sobresaturada (A2) el valor del parámetro de red estimado fue  $a \cong 2.90 \text{ \AA}$ . Los tamaños de grano y las tensiones se calcularon mediante el método del ancho integrado. El tamaño (Fig.6.5) de grano decrece desde aproximadamente 210 nm (2 h 30 min) a 7 nm (10 h), este último valor está de acuerdo con lo reportado por Bansal [46].

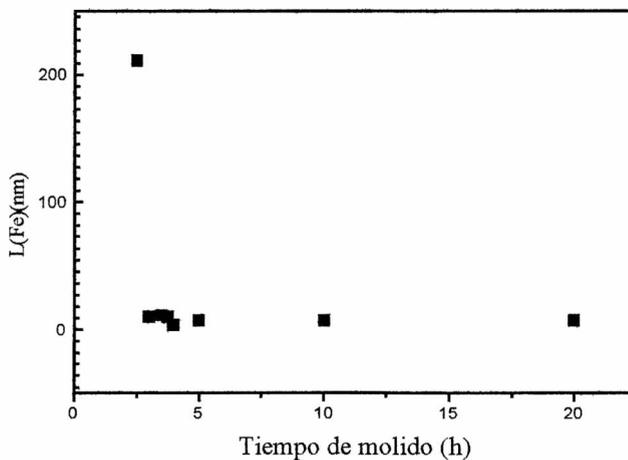


Figura 6.5: Evolución del tamaño de grano con el tiempo de molido para Fe-25% at. de Ge

### 6.2.1 Discusión y conclusiones

Bajo aleación mecánica el sistema atraviesa por dos estados diferentes. El primero ( $t < 4 \text{ h}$ ) está dominado por la interdifusión de los elementos constituyentes dando lugar a la presencia de una interacción para-

magnética y una magnética en los espectros Mössbauer. Estas dos interacciones corresponden a una fase de Fe en Ge, caracterizada por una interacción cuadrupolar eléctrica y de Ge en Fe, caracterizada por una distribución de campos magnéticos hiperfinos. El tamaño de grano decrece drásticamente en este estado desde aproximadamente 210 nm (2 h 30 min) a 10 nm (3 h 45 min). En el próximo estado ( $4 \text{ h} \leq t \leq 20 \text{ h}$ ) cuando la interdifusión se ha completado, el proceso de aleación alcanza el estado desordenado. Este estado en los espectros Mössbauer puede reproducirse mediante una distribución de campos hiperfinos. Por otro lado en los difractogramas se observan los tres reflexiones correspondientes a la solución sólida desordenada bcc- $\text{Fe}_{75}\text{Ge}_{25}$  con parámetro de red de 2.90 Å (20 h).

### 6.3 Transición orden desorden en $\text{Fe}_{75}\text{Ge}_{25}$

Como se ha descrito en la sección anterior el sistema  $\text{Fe}_{75}\text{Ge}_{25}$  puede ser preparado mediante aleación mecánica en la estructura metaestable A2. En la presente sección exploraremos la transición:  $\text{A2} \Rightarrow \text{D0}_3$ , producida mediante tratamientos térmicos usando espectroscopía Mössbauer, difracción de rayos X y EXAFS.

Hamdeh [47] descubrió que la aleación de  $\text{Fe}_{79}\text{Ge}_{21}$  preparada mediante bombardeo iónico se ordenaba parcialmente en la estructura  $\text{D0}_3$  (cF16- $\text{Li}_3\text{Bi}$ ) (Fig.6.6) mediante tratamiento térmico a temperaturas entre 300-550°C. Esta estructura derivada de la bcc es un arreglo de átomos cuyo parámetro de red es aproximadamente el doble del parámetro del  $\alpha$ -Fe. Puede describirse mediante cuatro redes fcc interpenetradas con sitios  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$  Fig.6.7.

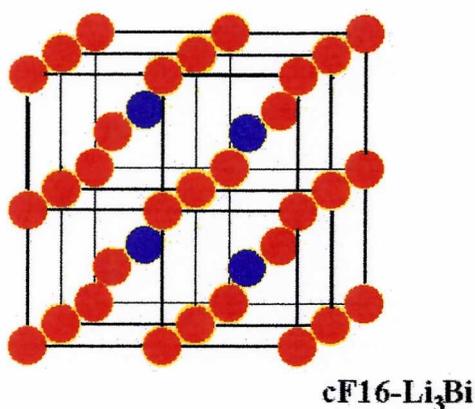


Figura 6.6: Estructura D03

Los sitios  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\delta$  están ocupados por átomos de Fe mientras que los sitios  $\gamma$  están ocupados por Ge. Este arreglo lleva a que sea posible distinguir para esta estructura dos entornos totalmente distintos para los átomos de Fe (ver Fig.6.8).

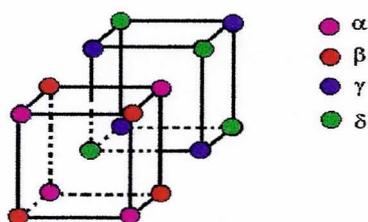


Figura 6.7: Redes fcc

El sitio minoritario con un porcentaje de ocupación de  $1/3$ , donde el átomo de Fe está totalmente rodeado por hieiros, y el otro mayoritario con un porcentaje de ocupación de  $2/3$  que en su entorno tiene cuatro vecinos germanio. Estos dos entornos presentan parámetros hiperfinos totalmente diferentes que son para el sitio minoritario  $H \cong 330$  kOe y  $\delta \cong 0.15$  mm/s y para el otro entorno  $H \cong 200$  kOe y  $\delta \cong 0.33$  mm/s.

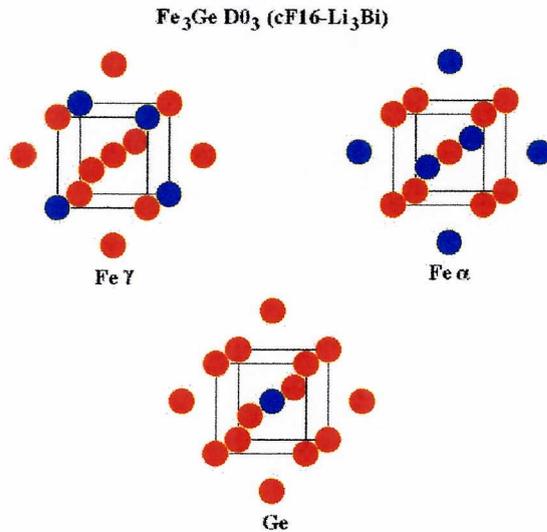


Figura 6.8: Diferentes entornos para los Fe y Ge en la estructura D03

Durante el proceso de ordenamiento de la aleación desde la estructura A2 a la D0<sub>3</sub>, el átomo sonda puede tener diversos arreglos atómicos de primeros y segundos vecinos, lo cual lleva a una diversidad de sitios. Estos diferentes sitios darán contribuciones magnéticas o paramagnéticas al espectro por lo que éste se vuelve complicado y difícil de ajustar en forma sencilla. Para su análisis se probaron diferentes programas de ajuste los cuales tienen en cuenta los diferentes entornos del átomo sonda.

A continuación se presentan ajustes y distribuciones de campo hiperfino obtenidas mediante un programa que permite el uso de un gran número de subespectros cuyos campos hiperfinos se encuentran separados a intervalos regulares con una correlación lineal entre el corrimiento isomérico y el campo hiperfino.

Los espectros Mössbauer de las muestras recocidas a diferentes temperaturas se presentan en la Fig.6.9.

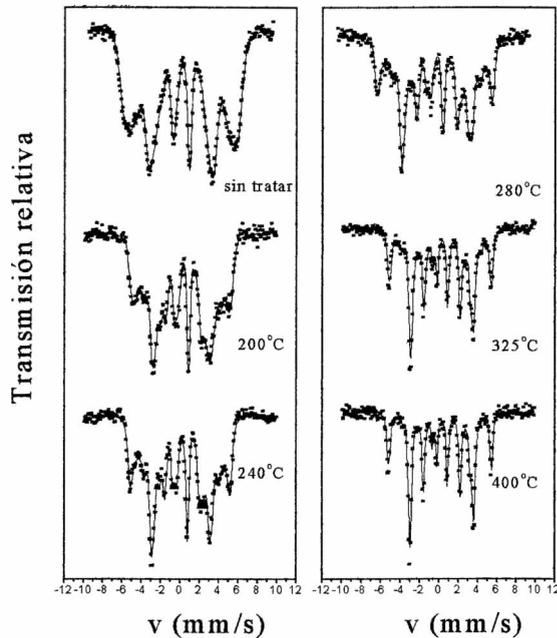


Figura 6.9: Espectros Mössbauer de las muestras tratadas térmicamente

Las distribuciones de campo magnético hiperfino (obtenidas mediante un ajuste con líneas lorentzianas basado en un histograma de sitios) se muestran en la Fig.6.10. Distintos picos de la distribución han sido asignados a diferentes configuraciones de primeros vecinos ( $nn$ ) alrededor del átomo de  $^{57}\text{Fe}$ , como ha sido reportado por Hamdeh [47]. Después del tratamiento térmico a  $400^\circ\text{C}$  durante 4h, las distribuciones de campo magnético hiperfino presentan importantes probabilidades para los campos correspondientes a 4  $nn$  Ge y 0  $nn$  Ge. Este espectro puede ajustarse muy bien con dos únicos sitios que describen los entornos anteriormente mencionados correspondientes a una estructura  $D0_3$  aquí presentamos, para poder comparar con los otros ajustes, el realizado con distribuciones. La evolución de estos entornos con la temperatura fue seguida mediante espectroscopía Mössbauer. Los valores de las probabilidades para la distribución del campo  $P(H)$  a 330 y 200 kOe crecen cuando crece la temperatura, mientras aquellas que están entre estos límites decrecen. Estas últimas pueden asociarse a entornos de hierro que tienen dos y tres vecinos próximos germanio. La evolución de las probabilidades  $p(nn\text{Ge})$  para diferentes configuraciones  $nn\text{Ge}$  en los sitios de Fe cuando crece el orden  $D0_3$ , mostró que el orden ocurre de la siguiente forma  $p(3) > p(1) > p(2)$ . Por otro lado configuraciones correspondientes a  $nn\text{Ge} = 0,1$  no pueden ser resueltas en  $P(H)$ . La variación observada de los valores del campo hiperfino medio, atribuidas a estas configuraciones,

podría estar asociada a la contribución de los segundos vecinos o a efectos no locales. Los valores de corrimiento isomérico para  $^{57}\text{Fe}$  obtenidos están de acuerdo con los encontrados por Hamdeh [40] para una aleación parcialmente ordenada.

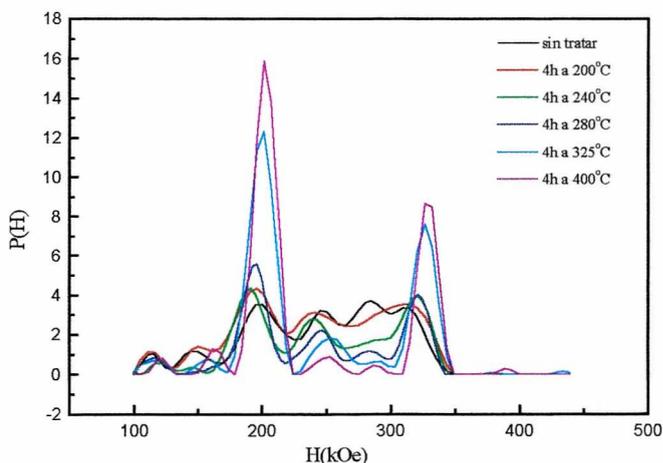


Figura 6.10: Distribuciones de campo magnético hiperfino

Tratamientos térmicos a temperaturas de 100°C y 150°C por cuatro horas no mostraron cambios significativos en los espectros.

Para tener en cuenta las contribuciones en los espectros provenientes de átomos de Ge en la segunda capa de coordinación se diseñó un nuevo programa de ajuste. Este programa está basado en la suposición de que el ordenamiento a las distintas temperaturas está basado en la estructura  $D0_3$ . También se tuvo en cuenta la posibilidad de que durante la transición al estado ordenado el sistema pase de la estructura A2 a una estructura B2 y luego a la  $D0_3$ , que coexistieran regiones con orden A2 y  $D0_3$  o B2 y  $D0_3$  parciales, pero los ajustes fueron mejores para un orden  $D0_3$  parcial o total.

Usualmente, cuando se tienen soluciones sólidas diluídas, se supone una correlación con la coordinación local entre el campo hiperfino y el número de vecinos soluto del tipo:

$$\begin{aligned} H(n, m) &= H_0 + nH_1 + mH_2 \\ \delta(n, m) &= \delta_0 + n\delta_1 + m\delta_2 \end{aligned}$$

donde  $n$  y  $m$  son los números de primeros y segundos vecinos Ge respectivamente,  $H_0$  y  $\delta_0$  son el campo hiperfino y el corrimiento isomérico correspondientes a  $n=m=0$  y  $H_i$  y  $\delta_i$  con  $i=1$  y  $2$  son los parámetros correspondientes a las contribuciones por primeros y segundos vecinos. Específicamente

para soluciones sólidas con contenido de germanio de hasta 18 % atómico [48] o para aleaciones diluidas de Ge (8 % atómico) en Fe [32] se ha empleado esta relación. En nuestro caso a partir de los espectros de muestras ordenadas (diferente composición) se identificaron interacciones correspondientes a  $H(n,0)$  y  $H(0,m)$ . Se observó que la variación del campo hiperfino con el número de vecinos Ge fue no lineal para primeros y segundos vecinos (Fig.6.11). Un comportamiento similar fue observado para el corrimiento isomérico (Fig.6.12). La correlación no lineal del corrimiento isomérico con el número de primeros vecinos ha sido también observada por Sterns [49] para el sistema  $Fe_3Si$ .

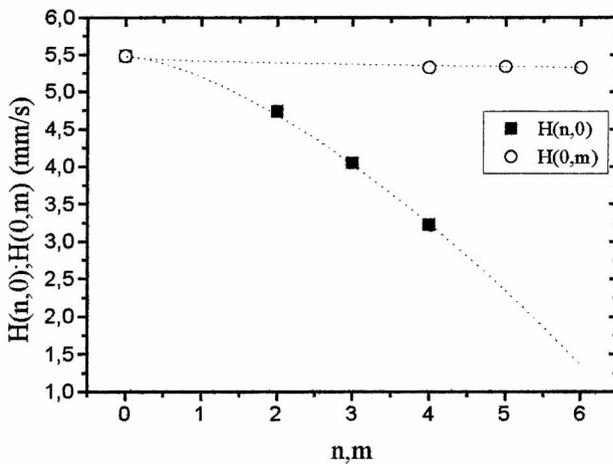


Figura 6.11: Evolución del campo hiperfino con el número de primeros y segundos vecinos

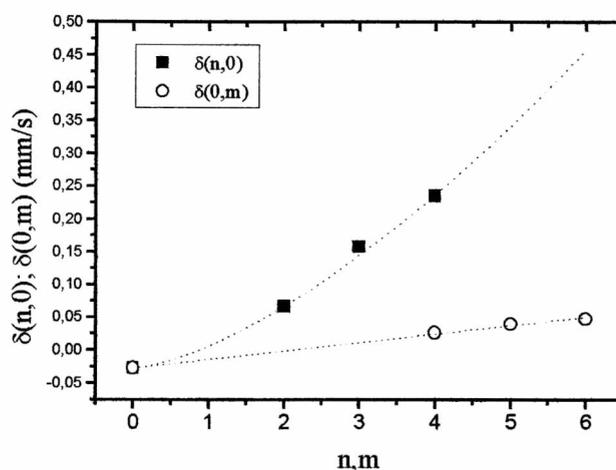


Figura 6.12: Evolución del corrimiento isomérico con el número de primeros y segundos vecinos Ge

A partir de estos comportamientos de  $H$  y  $\delta$  se diseñó un programa con la siguiente correlación

$$\begin{aligned}
 H(n, m) &= H_0 + n^{3/2}H_1 + m^{1/2}H_2 \\
 \delta(n, m) &= \delta_0 + n^{3/2}\delta_1 + m\delta_2
 \end{aligned}$$

Las variables usadas fueron el parámetro de orden ( $s$ ), . Las curvas mostradas en las figuras 6.11 y 6.12 corresponden a los valores iniciales de estos parámetros. Esos valores fueron  $H_0 = 5.48$  mm/s  $H_1 = -0.28$  mm/s,  $H_2 = -0.06$  mm/s,  $\delta_0 = -0.027$  mm/s,  $\delta_1 = 0.033$  mm/s y  $\delta_2 = 0.0128$  mm/s. Se puede establecer una correlación entre las probabilidades  $P(n,m)$  y el parámetro  $s$  (apéndice II). Por lo tanto es posible ajustar estas probabilidades a través del parámetro  $s$ . A continuación en la figura 6.13 se presentan los espectros ajustados con este método. La evolución del parámetro de orden obtenido de los ajustes en función de la temperatura se muestra en la figura 6.14.

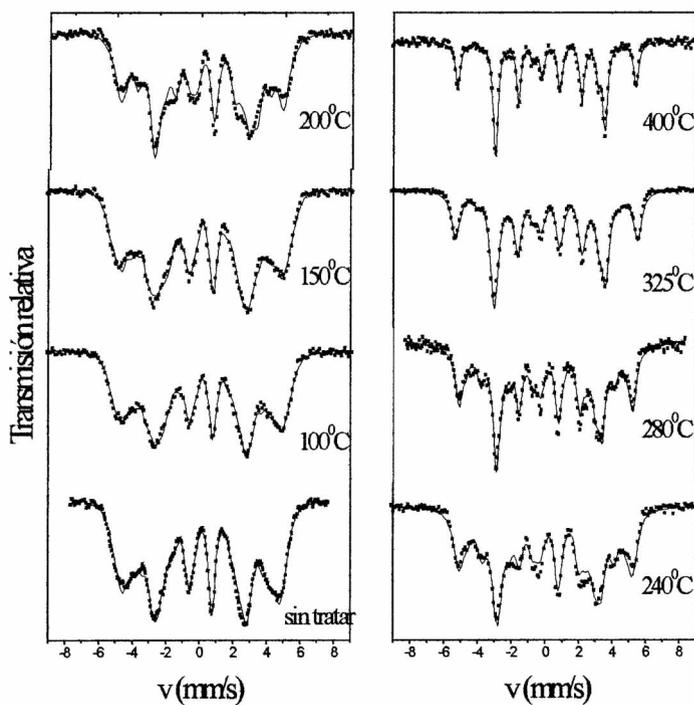


Figura 6.13: Espectros Mössbauer ajustados con correlaciones no lineales entre el campo hiperfino (corrimiento isomérico) con el número de vecinos Ge

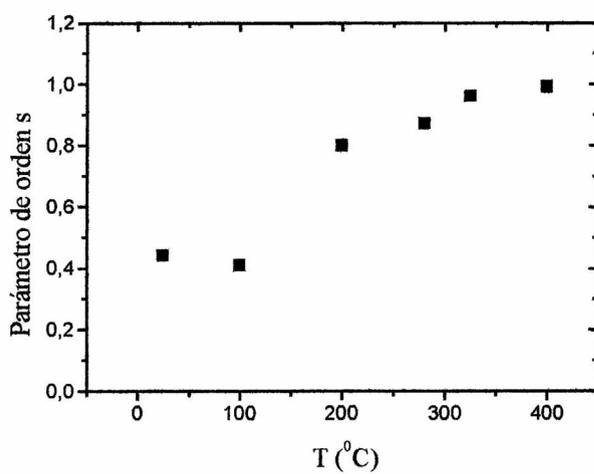


Figura 6.14: Evolución del parámetro de orden con la temperatura

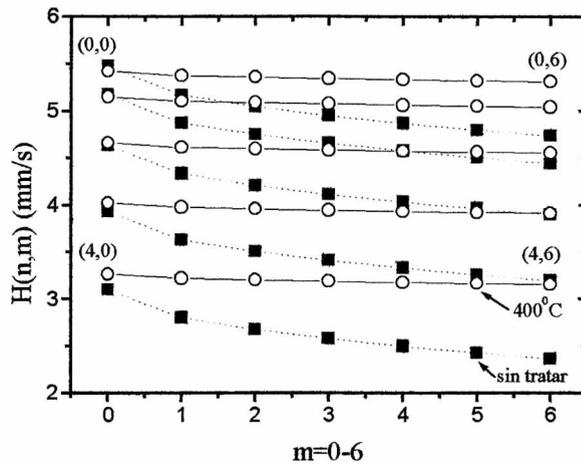


Figura 6.15: Campo magnético hiperfino en función de los primeros y segundos vecinos

Se puede observar que el estado inicial de la aleación no es un estado totalmente desordenado sino que se evidencia un orden parcial.

Los valores obtenidos de los ajustes tanto de  $h_1$  como  $\delta_0$ ,  $\delta_1$  y  $\delta_2$  se mantuvieron aproximadamente constantes para todas las muestras. El campo hiperfino  $H_0$  correspondiente a entornos sin Ge en las dos primeras capas de vecinos aumenta desde 5.6 mm/s a 6 mm/s con el grado de orden mientras que la contribución correspondiente a los segundos vecinos permanece en -0.2 mm/s desde la más desordenada a la más ordenada. Los campos hiperfinos (Fig. 6.15) obtenidos de los ajustes de los espectros de las muestras tratadas térmicamente y sin tratar (molida durante 20 h) muestran que el campo no depende solamente de la configuración de primeros vecinos y segundos vecinos (n,m), sino que es sensible a la presencia de defectos en la estructura y/o a efectos no locales del grado de orden.

Los espectros de difracción tomados con la radiación  $\alpha$  del Cu de las muestras tratadas térmicamente se muestran en la Fig.6.16. Los cuatro picos correspondientes a la solución sólida se vuelven más altos y delgados a medida que se aumenta la temperatura del tratamiento térmico. El último espectro de difracción presenta cinco reflexiones, la línea en  $2\theta = 26,67^\circ$  corresponde a una reflexión de superestructura  $D0_3$ . Su baja intensidad está de acuerdo con lo estimado mediante cálculos teóricos de la relación de intensidades  $I(111)/I(220) \cong 0.003$ . No se observaron otras reflexiones de la estructura  $D0_3$  para los difractogramas correspondientes a la radiación anteriormente mencionada.

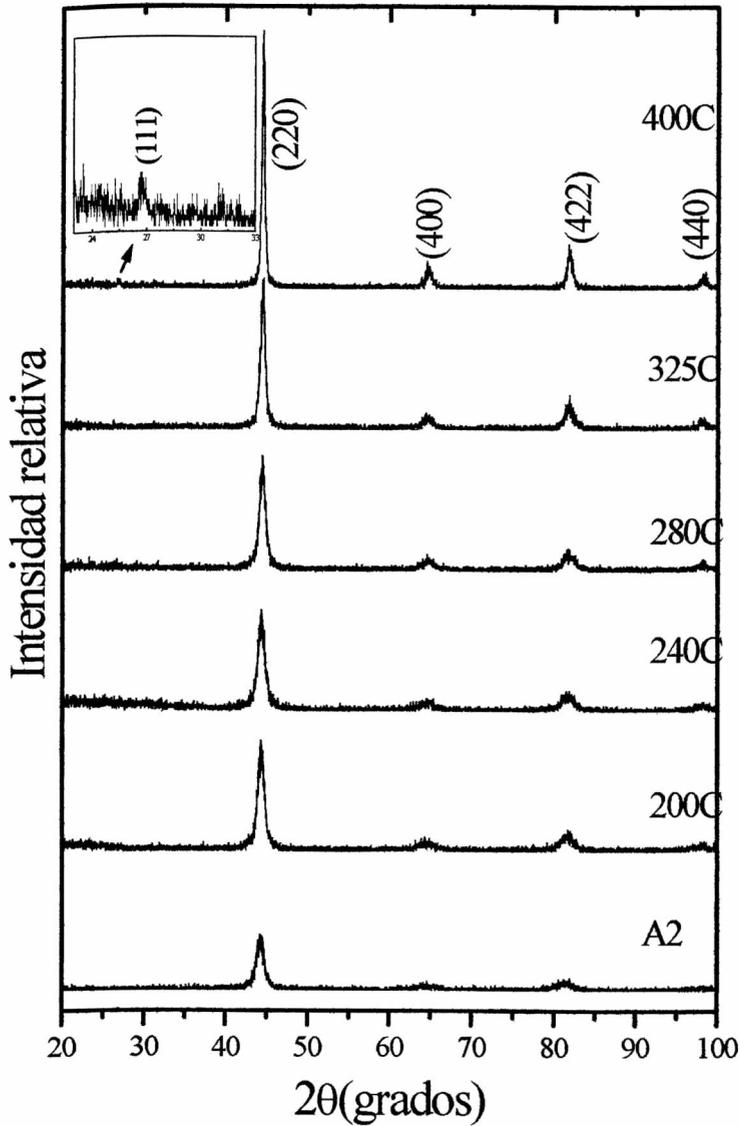


Figura 6.16: Difractogramas de las muestras tratadas térmicamente. En la inserción se muestra ampliada la línea (111) correspondiente a la estructura  $D0_3$

Todos estos difractogramas fueron medidos nuevamente con radiación de sincrotrón (Campinas, Brasil). Se pueden observar varias líneas correspondientes a la estructura  $D0_3$  a partir de 325°C. Estos difractogramas presentan una mejor relación señal a ruido ya que poseen estadística superior y además es posible seleccionar la energía de los rayos X y de este modo evitar

la fluorescencia del hierro que es inevitable cuando se trabaja con la radiación  $k\alpha$  del Cu. Los difractogramas mostrados en la figura 6.17 corresponden a las muestras tratadas térmicamente tomados con radiación de longitud de onda  $\lambda = 1.7652 \text{ \AA}$ .

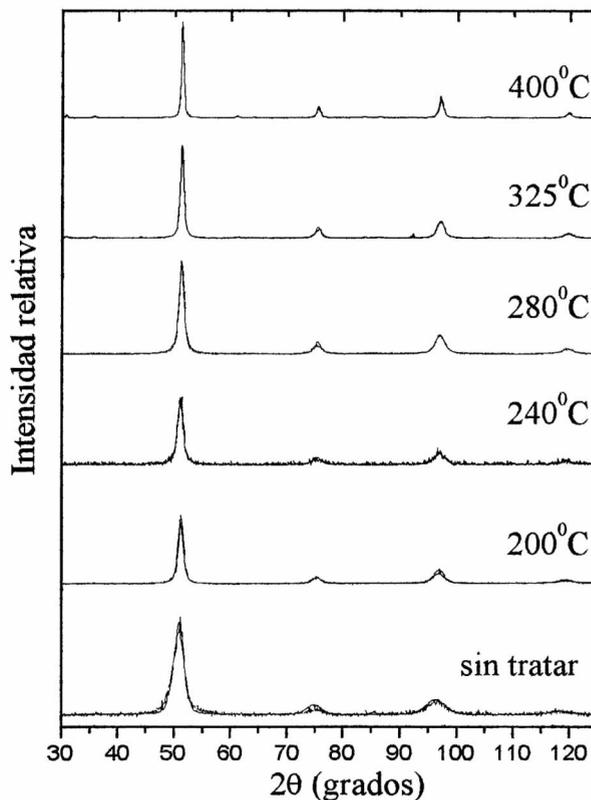


Figura 6.17: Difractogramas tomados en el sincrotrón de Campinas, Brasil

Se realizaron refinamientos Rietveld en base a la estructura  $D0_3$  sobre todos los difractogramas. La evolución del tamaño de grano y de las tensiones con la temperatura se muestran en la Fig. 6.18. Cabe señalar que el parámetro de orden que se obtiene a partir del análisis de estos difractogramas es siempre menor que el obtenido a partir de los espectros Mössbauer, estas discrepancias pueden entenderse si recordamos que con espectroscopía Mössbauer observamos un orden de corto alcance mientras que con difracción el parámetro de orden es de largo alcance.

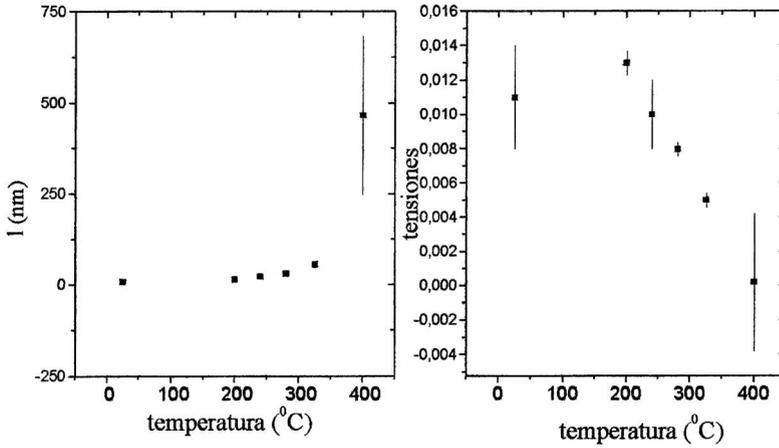


Figura 6.18: Evolución del tamaño de grano y las tensiones con la temperatura

De la evolución del tamaño de grano pueden distinguirse dos etapas, para temperaturas inferiores a  $325^{\circ}\text{C}$  no se observa un crecimiento de grano importante lo cual indicaría que la energía que se le entrega al sistema este la utiliza para ordenarse. Entre  $325$  y  $400^{\circ}\text{C}$  se produce un abrupto incremento del tamaño de partícula indicando esto que las zonas ordenadas han crecido en tamaño. Las tensiones decrecen a medida que la temperatura del tratamiento térmico aumenta indicando una relajación dentro de cada partícula.

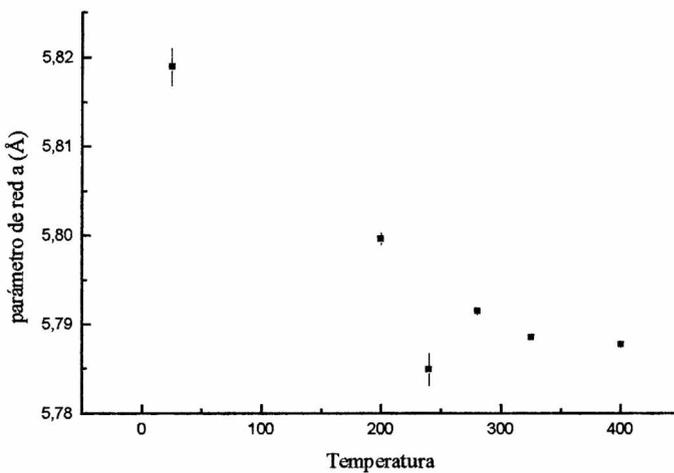


Figura 6.19: Evolución del parámetro de red con la temperatura

Se observa una contracción del parámetro de red de la estructura  $D0_3$  con la temperatura del recocido para temperaturas inferiores a  $325^\circ\text{C}$ . Para temperaturas superiores permanece aproximadamente constante. Esto podría ser una evidencia más de que en esta etapa se produce un crecimiento de las partículas ya ordenadas. La contracción de volumen observada podría estar asociada con una mayor energía de cohesión entre los átomos o al hecho de que sea energéticamente más favorable para el sistema tener una estructura más compacta.

### 6.3.1 Conclusiones

Se estabilizó la estructura  $D0_3$  en un rango de composición entre 18 % y 25 % atómico, el diagrama de fase predice su formación hasta un 21 % de germanio. Mediante tratamientos térmicos de la solución sólida desordenada A2 (cI2-W) en el rango de temperatura  $100\text{-}400^\circ\text{C}$  se obtuvo un orden gradual del sistema en la estructura metaestable  $D0_3$  (cF16- $\text{Li}_3\text{Bi}$ ). Se ha encontrado que el campo hiperfino presenta una dependencia potencial con el número de primeros y segundos vecinos con exponentes  $3/2$  y  $1/2$  respectivamente. Por otra parte los corrimientos isoméricos presentan la misma dependencia que la del campo hiperfino con respecto al número de primeros vecinos. Cabe señalar que tanto para los campos hiperfinos como para los corrimientos isoméricos el número de segundos vecinos no afecta significativamente a los parámetros hiperfinos. A partir de difracción de rayos X se podría inferir que el proceso de formación de la estructura  $D0_3$  ocurre en dos etapas primero un ordenamiento local sin crecimiento de grano y posteriormente el crecimiento de los granos ya ordenados (entre  $325$  y  $400^\circ\text{C}$ ). Durante todo el proceso de orden el parámetro de red decrece posiblemente debido a una mayor energía de cohesión entre los átomos y a la formación de una estructura más compacta.

## 6.4 Análisis de los datos EXAFS para la transición orden-desorden de $\text{Fe}_{75}\text{Ge}_{25}$

A las aleaciones desordenadas (A2) sometidas a diferentes tratamientos térmicos se las caracterizó mediante la técnica EXAFS sobre los bordes de absorción de los elementos constituyentes Fe y Ge. Las energías de los bordes K de absorción son  $7100\text{ eV}$  y  $11100\text{ eV}$  para el Fe y Ge respectivamente. El polvo se colocó sobre cintas de Kapton en la cantidad necesaria para obtener la mejor relación señal a ruido en la medida de absorción (salto del coeficiente de absorción aproximadamente del orden de la unidad). Las

muestras utilizadas fueron aquellas tratadas térmicamente a 200, 240, 280, 325 y 400°C. Las medidas se realizaron en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón en Campinas, Brasil. Todas las aleaciones se midieron a temperatura ambiente en el modo de transmisión.

En la Fig. 6.20 se muestran los espectros EXAFS correspondientes al Fe puro cristalino y a la aleación desordenada tomados en el borde K del Fe, se puede observar que la estructura general de ambos espectros es la misma lo cual indica que se preserva localmente la estructura bcc, lo cual ya había sido inferido de los espectros de difracción.

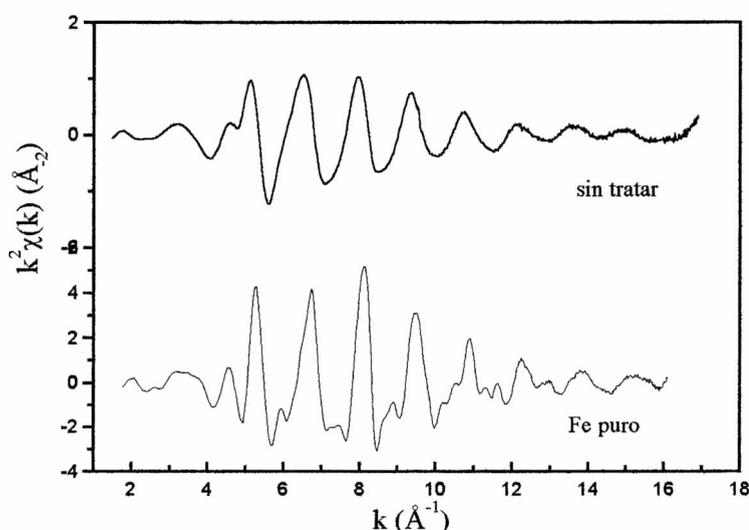


Figura 6.20: Comparación entre los espectros EXAFS del Fe puro y de la aleación desordenada

La amplitud del espectro correspondiente a la muestra de sordenada disminuye respecto de la del hierro puro lo cual podría corresponder a varios hechos: la formación de cristalitas pequeños, el desorden estructural, una elevada concentración de vacancias o un cambio en la estructura local por la presencia de otros átomos. Además se pierde las oscilaciones pequeñas en el espectro provenientes de las componentes de alta frecuencia o sea grandes distancias lo cual es indicativo del desorden en la aleación.

Los espectros tomados en el borde K del germanio no presentan la misma forma para la aleación desordenada y el germanio puro, por lo tanto alrededor de los átomos de Ge no se conserva la estructura del mismo, la altura de los picos también disminuye. El cambio de estructura de estos átomos puede deberse a dos razones o bien los Ge forman cristalitas

pequeños con una estructura parecida a la bcc del Fe o el Ge ocupa sitios de la estructura del Fe. (Fig.6.21)

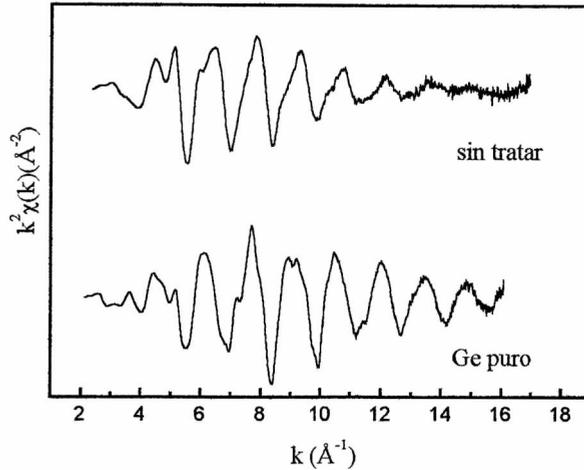
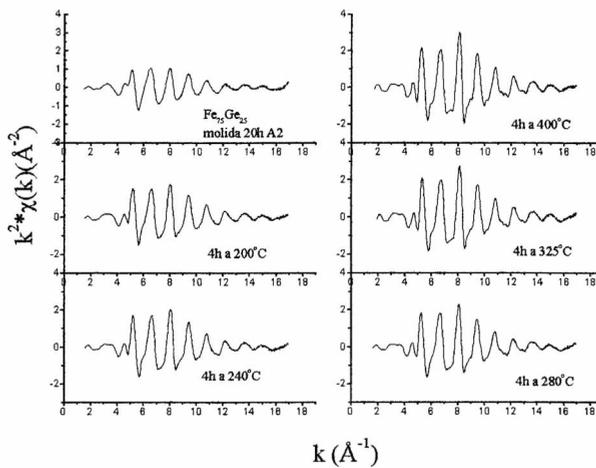


Figura 6.21: Comparación entre los espectros EXAFS correspondientes a Ge puro y a la aleación desordenada en el borde K del Ge

Los espectros EXAFS correspondientes a todas las aleaciones tratadas térmicamente se presentan en las figuras 6.22 y 6.23 para los bordes k del Fe y Ge respectivamente. Nuevamente se ve claramente que la estructura bcc se preserva en todas las muestras en ambas señales EXAFS, también es claro el incremento gradual de la amplitud de la señal a medida que el orden es mayor.



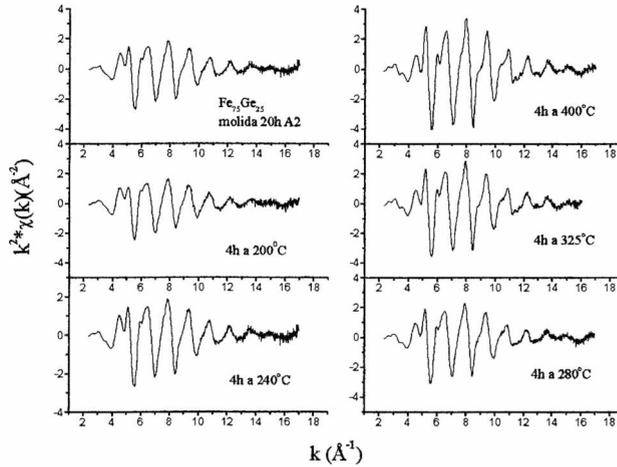


Figura 6.1: Figura 6.23: Espectros EXAFS correspondientes al borde de absorción K del Ge

Figura 6.22: Espectros EXAFS correspondientes al borde de absorción K del Fe

La reducción de la amplitud en la señal  $\chi(k)$  observada en las muestras más desordenadas depende naturalmente de las distancias interatómicas involucradas. Por ejemplo si se observan las transformadas de Fourier (TF) para estas señales podemos notar que hay una reducción más pronunciada de los picos de la TF localizados a valores más altos de distancias, o sea átomos más lejanos, lo cual implica un mayor grado de desorden. Esto se observa en los espectros EXAFS analizando las componentes de alta frecuencia, mayores distancias.

Las correspondientes transformadas de Fourier (Fig.6.24 y 6.25) muestran claramente la reducción de la amplitud que es de aproximadamente 53 % para el pico situado en 2,1 Å y de aproximadamente 78 % para el de 4,5 Å.

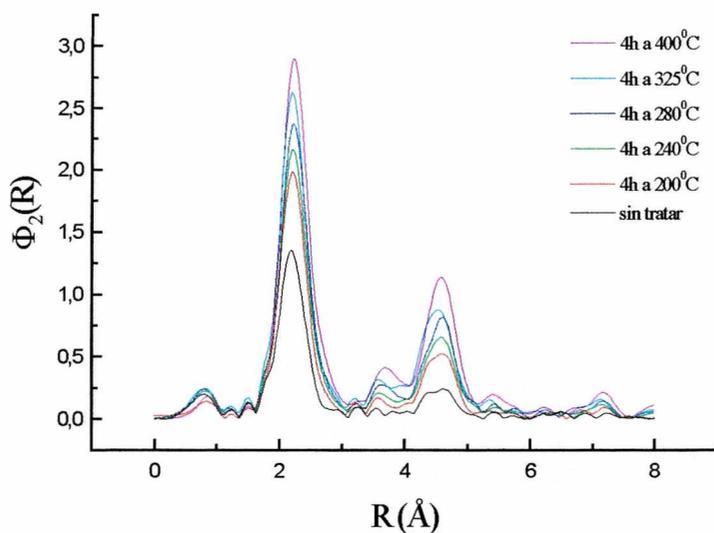


Figura 6.24: Transformadas de Fourier de los espectros EXAFS correspondientes al borde de absorción K del Fe

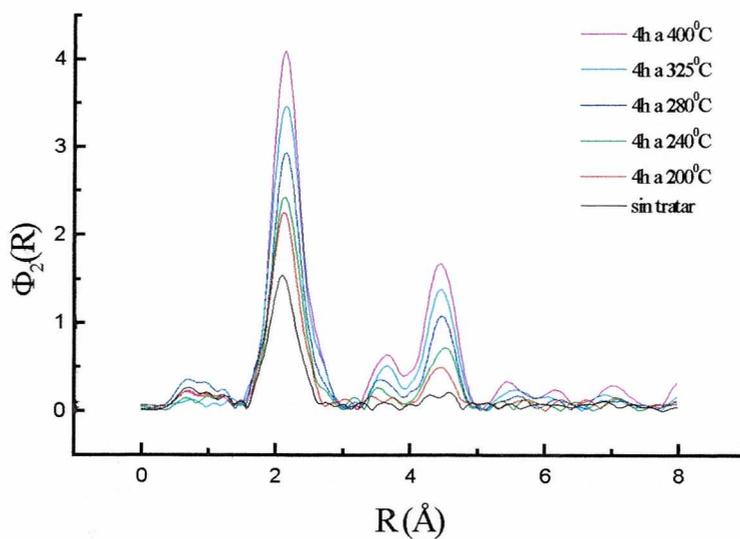


Figura 6.25: Espectros EXAFS correspondientes al borde de absorción K del Ge

Sin embargo las posiciones de los picos no varían en posición

para las diferentes temperaturas de recocido. Recordando la expresión para la amplitud de la señal que es:

$$A_j(k) = \frac{N_j S_i(k) F_j(k) \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \exp(\frac{-2r_j}{\lambda_j(k)})}{kr_j^2}$$

los coeficientes a considerar como posibles responsables de la atenuación de la señal son el número de coordinación y el factor  $\exp(-2\sigma_j^2 k^2)$  ya que por lo general en primer aproximación se considera a  $S_i(k)$  como constante. Según algunos autores [50] la atenuación de la señal se debe a una reducción del número de coordinación de los primeros vecinos lo cual ha sido observado para materiales nanocristalinos. En general estos materiales nanocristalinos presentan un porcentaje importante de átomos en los bordes de grano, algunos autores sostienen que estos bordes están en un estado completamente desordenado por lo tanto los átomos en ellos se encuentran mal coordinados. Cicco [50] realiza un análisis de los espectros EXAFS de muestras de Fe sometidas a trabajo mecánico detectando una disminución en la amplitud de la TF cuando aumenta el tiempo de molido mecánico, lo atribuye no sólo a los átomos de hierro en los bordes de grano sino a una gran cantidad de defectos los cuales dan lugar también a átomos de Fe mal coordinados. Por otra parte Stern [51] realiza un estudio de las señales EXAFS medidas en modo de fluorescencia de Cu en "bulk" y Cu molido durante 32 h no encontrando evidencia de atenuación en la señal y concluye que la atenuación es debido a un hecho experimental. Esta atenuación es producto de que para medir en modo de transmisión es necesario tener muestras delgadas mientras que si se mide en modo de fluorescencia (como lo realizó para el Cu) no se detectan atenuaciones en la señal. Ellos determinan que la leve atenuación en la señal proviene esencialmente de variaciones en el factor de Debye-Waller y no a los átomos del borde de grano mal coordinados.

En nuestro caso hemos encontrado disminución en la amplitud con el desorden en la muestra, como también se observa en los espectros vueltos a transformar al espacio  $k$  (Fig.6.26 y 6.27). Esta nueva transformada se realizó sobre el pico ubicado en 2.1 Å ( dentro de este pico se encuentran las contribuciones a la señal de las dos primeras capas de vecinos).

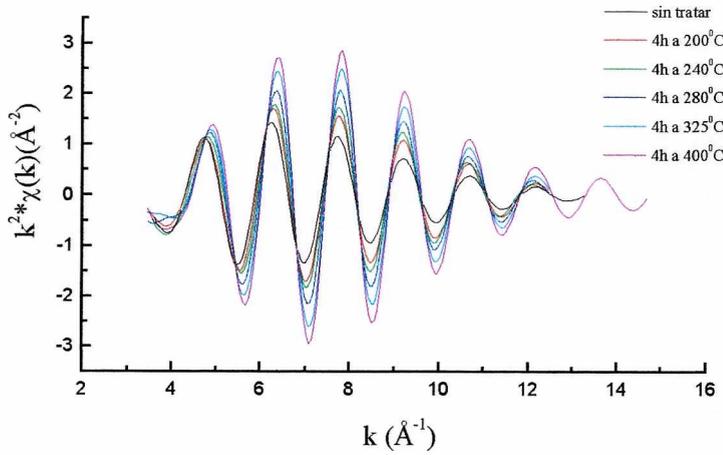


Figura 6.26: Transformada de Fourier al espacio  $k$  (borde Ge)

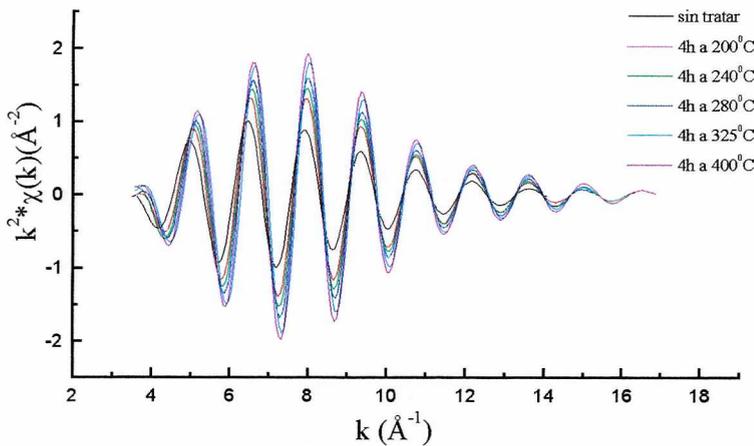


Figura 6.27: Transformada de Fourier en el borde K del Fe

Estas señales fueron ajustadas con el programa WinXAS el cual permite simular la señal a partir de espectros teóricos calculados mediante otro programa llamado FEFF. El programa FEFF en base a una estructura propuesta mediante cálculos basados en primeros principios calcula el espectro EXAFS teórico y las funciones de fase y amplitud. En todas las simulaciones realizadas el número de coordinación (correspondiente al número total de vecinos sin discriminar entre Fe y Ge) se mantuvo aproximadamente constante con Fe y con Ge. Esto se debió a que para los tamaños de grano

estimados la reducción en la coordinación por efectos de bordes de grano es despreciable y por otro lado sólo una muy elevada concentración de vacancias explicaría el efecto de la reducción de amplitud observado. Los números de coordinación se estimaron a partir de las probabilidades calculadas en base al parámetro de orden ajustado en los espectros Mössbauer.

	Fenn	Genn	Fennn	Gennn	Temperatura de recocido
Sitio Fe	5	3	4	2	200-400°C
Sitio Ge	8	0	6	0	200-400°C
Sitio Fe	5.33	2.67	4	2	intermedio
Sitio Ge	8	0	6	0	intermedio
Sitio Fe	6	2	5	1	desordenado
Sitio Ge	6	2	5	1	desordenado

En base a los números de coordinación detallados en la tabla se realizaron los ajustes. Cabe señalar que no es posible usar números de coordinación decimales para generar el archivo de simulación de la señal, por lo tanto se los aproximó al entero más próximo. Como se puede observar el corrimiento de los picos de la TF en el espacio  $k$  se debe a diferentes energía  $E_0$  para cada espectro. La estructura utilizada para generar las funciones de amplitud y fase fue en todos los casos la estructura  $D0_3$  y los parámetros de red utilizados fueron los estimados mediante los refinamientos Rietveld, los cuales disminuían con la temperatura de recocido. No se encontró una variación significativa en las distancias de los átomos vecinos al átomo dispersor. La variación más significativa se detectó en los valores de los factores de Debye-Waller. (Fig.6.28 y 6.29).

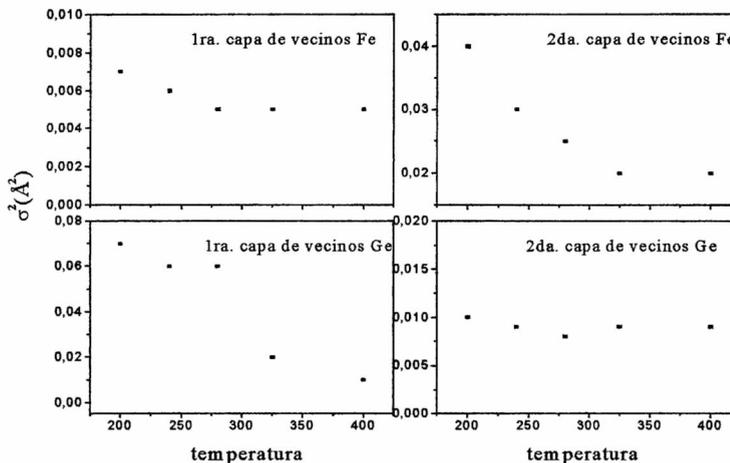


Figura 6.28: Factores de Debye-Waller correspondientes a los ajustes de la señal en el borde K del Fe

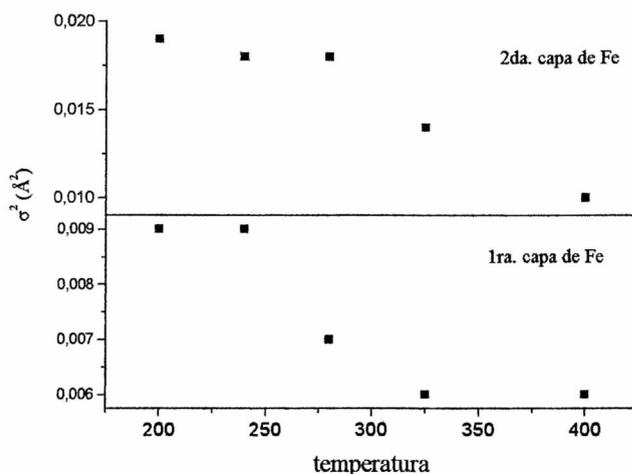


Figura 6.29: Factores de Debye-Waller correspondientes a los ajustes de la señal en el borde K del Ge

En las figuras no se han incluido los factores de Debye-Waller para la señal de la muestra sin tratar ya que dado el desorden de esta muestra no se pudo ajustar con una segunda capa de vecinos. Estos factores decrecen a medida que aumenta el orden en la muestra, tanto para la señal en el borde de Fe como en el borde de Ge, indicando una menor amplitud de oscilación. Dado que este factor tiene dos contribuciones una de ellas estructural y otra térmica para elucidar cual de los dos efectos está afectando a la señal son necesarias medidas a bajas temperaturas.

### 6.4.1 Conclusiones

Las señales EXAFS de las aleaciones presentan en el estado desordenado la estructura bcc, la que se preserva a lo largo de todo el ordenamiento térmico. Los átomos de Ge se encuentran en entorno cúbicos para la muestra desordenada, posiblemente ocupando sitios de la estructura del Fe. Las transformadas de Fourier al espacio R mostraron una reducción de la amplitud de sus picos con el grado de desorden, que se evidencia en forma más pronunciada a distancias más lejanas del átomo sonda. Esta disminución de la amplitud proviene esencialmente de la variación de los factores de Debye-Waller a medida que aumenta el orden en la muestra.

## 6.5 Transición $A2 \Rightarrow D0_{19} \Rightarrow A2$

El diagrama de fases de equilibrio indica que, a temperatura ambiente, la aleación de  $Fe_{75}Ge_{25}$  consiste de una mezcla de las fases  $\alpha_1(D0_3)$  y  $\beta(B8_1)$ . Cabe señalar que el compuesto  $Fe_3Ge$  puede ser obtenido en dos estructuras compactas, la fase de alta temperatura, estable para temperaturas superiores a  $700^\circ C$  con la estructura hexagonal  $D0_{19}$  (hP8- $Ni_3Sn$ ) y la fase de baja temperatura con la estructura  $L1_2$  (cF4- $AuCu_3$ ).

Estas estructuras fueron estudiadas por Drijver [52] usando espectroscopía Mössbauer, el método utilizado para preparar la muestra es dificultoso requiriendo tiempos de más de una semana. Se ha comprobado experimentalmente en otros sistemas [53] que mediante aleación mecánica el tiempo necesario para la preparación de un intermetálico se reduce considerablemente. En nuestro caso luego de moler mecánicamente los constituyentes elementales en la proporción Fe-25 % atómico de Ge por 20 h se le efectuó un tratamiento térmico a  $800^\circ C$  durante tres días a la aleación encapsulada en vacío. Se obtuvo la fase de alta temperatura  $D0_{19}$ . En las figuras 6.30 y 6.31 se muestran los espectros Mössbauer y de difracción de rayos X.

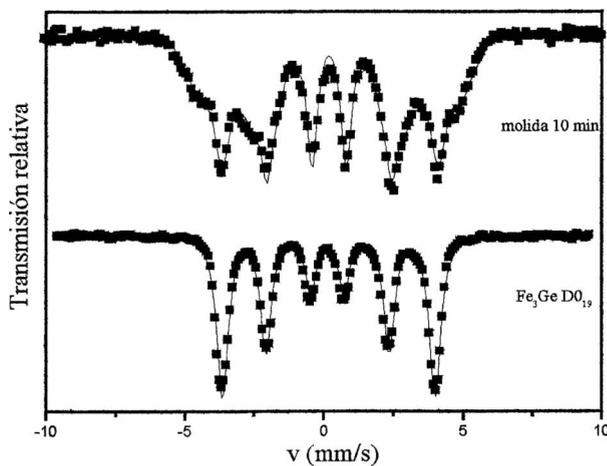


Figura 6.30: Espectros Mössbauer del compuesto y de su molido durante 10 min

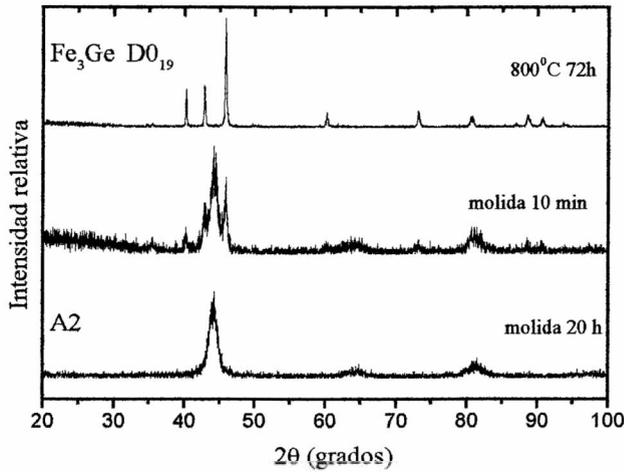


Figura 6.31: Difractogramas correspondientes a la transición  
A2—>D019—>A2

La fase hexagonal se ajustó con una interacción magnética con  $H \cong 239$  kOe y  $\delta \cong 0.24$  mm/s y un ancho de línea grande. Este último efecto es debido a que en esta estructura son posibles seis diferentes orientaciones del campo magnético hiperfino, el cual yace sobre el plano basal hexagonal a temperaturas por debajo de la temperatura de rotación de espín. Esto lleva a tres diferentes corrimientos cuadrupolares con iguales probabilidades los cuales dan lugar a tres sextetes no resueltos [52].

Después de someter al compuesto  $\text{Fe}_3\text{Ge}$  a trabajo mecánico durante diez minutos, las líneas de reflexión de la fase hexagonal se vuelven más anchas, mientras que aparecen reflexiones correspondientes a la solución sólida nuevamente. El correspondiente espectro Mössbauer se ajustó con dos interacciones: una asociada a la fase hexagonal (aproximadamente un 17 %) y otra distribuida correspondiente a la solución sólida desordenada (83 %).

### 6.5.1 Conclusiones

El tratamiento térmico a  $800^\circ\text{C}$  de la muestra desordenada con estructura A2 durante tres días lleva a la formación del compuesto  $\text{Fe}_3\text{Ge}$  en la estructura hexagonal  $\text{D0}_{19}$  (hP8- $\text{Ni}_3\text{Sn}$ ). Al efectuarse trabajo mecánico sobre el compuesto se produce una transición de fase obteniéndose una mezcla de la fase  $\text{D0}_{19}$  y de la fase metaestable A2. Esto parece indicar que el proceso  $\text{A2} \rightarrow \text{D0}_{19} \rightarrow \text{A2}$  inducido mecano-térmicamente es cíclico.

## 6.6 Evolución con la composición

Se efectuó un estudio de la evolución del estado desordenado con la composición para el sistema  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ge}_x$ . Las composiciones estudiadas fueron 20, 22.5, 25, 27.5 y 30 % atómico de germanio. Todas las muestras se molieron 20 hs a excepción de la de 20 % atómico en la cual se alcanzó el estado desordenado con 10 h de molido.

Los difractogramas presentan (Fig. 6.32) solamente tres líneas anchas las cuales pueden identificarse como pertenecientes a la solución sólida bcc de Ge en Fe.

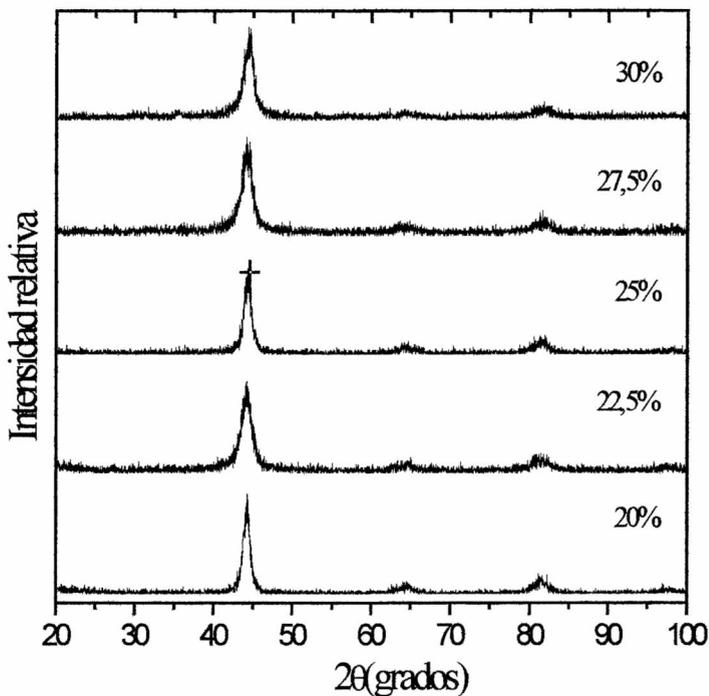


Figura 6.32: Difractogramas correspondientes a las diferentes concentraciones de Ge

En los espectros Mössbauer se evidencia un cambio más marcado con la composiciones que el observado en los difractogramas. A medida que el contenido de Ge aumenta los espectros se hacen menos estructurados, mostrando un claro incremento de la probabilidad de entornos de Fe con un mayor número de átomos de Ge. Esto se pone en evidencia en el corrimiento de la señal a campos más bajos. Lo anteriormente dicho se ve

claramente en la forma de las distribuciones de campo magnético hiperfino. Todos estos espectros pueden ajustarse con una única distribución de campos magnéticos la cual se atribuye a la solución sólida bcc.

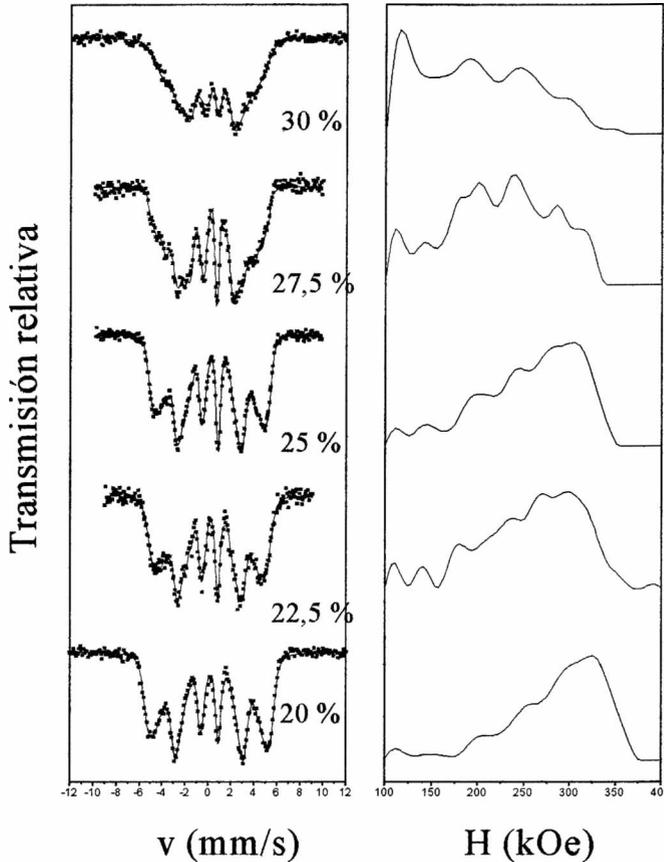


Figura 6.33: Espectros Mössbauer correspondientes a distintas concentraciones de Ge en la muestra

A fin de estudiar la posibilidad de obtener el orden  $D0_3$  en muestras con estequiometría levemente diferente de la de 25 % atómico de Ge, se utilizaron las muestras de composiciones 20, 22,5 y 27,5 % atómico las cuales fueron sometidas a tratamientos térmicos de 400°C durante 4h. A pesar de numerosos intentos no se pudo evitar la oxidación parcial de las muestras con concentraciones de 22,5 y 27,5 %. Si fue posible ordenar la muestra con un contenido de 20 % atómico. Los ajustes de los espectros que se presentan están basados en el programa descrito anteriormente diseñado para ajustar el parámetro de orden  $D0_3$ . Se presenta además una muestra que fue posible ordenar con un contenido nominal de 40 % atómico de Ge

pero reducido por evaporación selectiva durante el tratamiento a 850°C en vacío dinámico. El contenido restante de Ge estimado a partir de difracción de rayos X fue de 16 % atómico y mediante los espectros Mössbauer fue aproximadamente de 18 %.

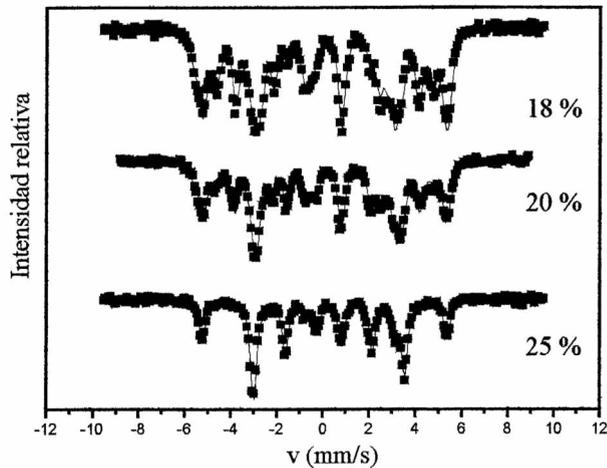


Figura 6.34: Espectros Mössbauer de las muestras tratadas térmicamente

En la figura se pueden observar distintos valles en los espectros correspondientes a campos hiperfinos entre 200 y 330 kOe (campos de los dos sitios de Fe en la estructura  $D0_3$ ).

### 6.6.1 Conclusiones

El estado desordenado alcanzado para todas las composiciones fue la solución sólida bcc de Ge en Fe. La distribución de campos magnético hiperfinos se extiende sobre una región más amplia cuando aumenta la concentración de germanio en la muestra. Aumenta la solubilidad de germanio en hierro hasta al menos una fracción de 30 % atómico generándose la solución sólida supersaturada con estructura bcc y parámetro de red  $a \cong 2,9 \text{ \AA}$ .

## 6.7 Molido mecánico sobre $\text{Fe}_{60}\text{Ge}_{40}$

En esta composición se prepararon muestras molidas durante distintos tiempos: 2h 30 min, 5h, 10h, 20h, 40h y 60h (Fig. 6.35 y Fig.6.36). Los espectros Mössbauer fueron bastantes complejos, debido al mayor contenido de germanio en la aleación. Se distinguen dos etapas correspondientes a tiempos menores que 10h y superiores a 10h.

Los espectros EM de la primer etapa se ajustaron con 4 interacciones: 3 magnéticas y una cuadrupolar, uno de los sitios magnéticos con campo hiperfino  $H=329.2 \pm 0.7$  kOe y  $\delta = 0$  mm/s correspondiente a  $\alpha$ -Fe, los otros dos son sitios distribuidos con campos hiperfinos medios de 160 kOe y 112 kOe, con corrimientos isoméricos de 0.3 mm/s y 0.35 mm/s y con porcentajes de ocupación 30 y 15 % respectivamente; la cuarta interacción se ajustó con un doblete cuadrupolar de  $\Delta = 0.49 \pm 0.03$  mm/s y  $\delta = 0.29 \pm 0.03$  mm/s.

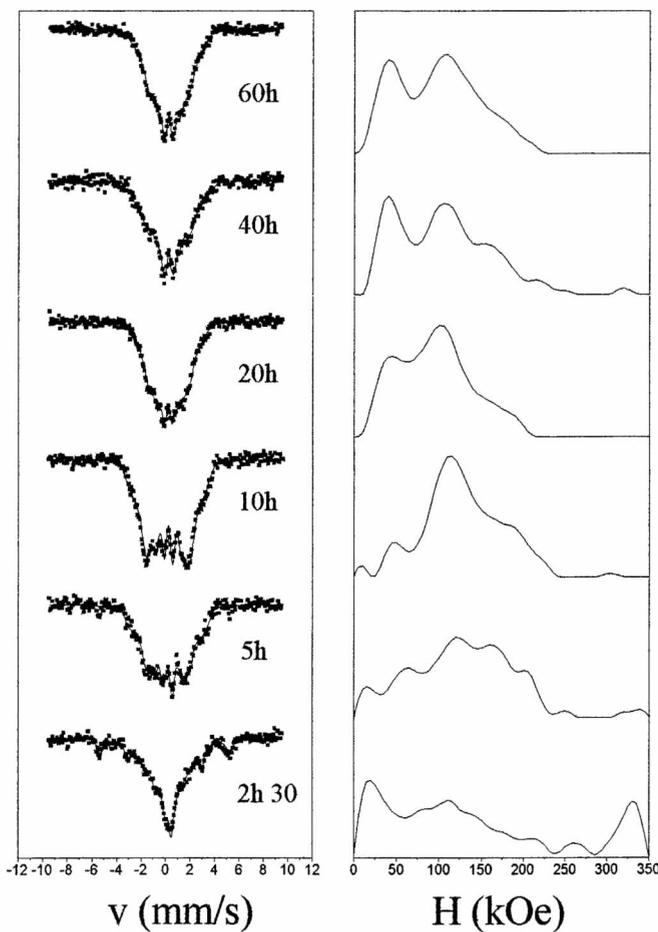


Figura 6.35: Espectros Mössbauer y distribuciones de campo magnético hiperfino correspondientes a los diferentes tiempos de molido de Fe-60% atómico de Ge

A partir de los difractogramas y espectros Mössbauer para tiempos de molido  $t \leq 5$  h se observan señales de Fe y Ge ( $2\theta = 27^\circ$ ) sin

reaccionar. Las restantes reflexiones en los difractogramas corresponden a la fase  $\text{Fe}_{1.6}\text{Ge}$  del tipo estructural  $\text{B8}_2$  (hexagonal) este tipo estructural es característico de compuestos  $\text{T}_3\text{X}_2$  ( $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  [54] y  $\text{Mn}_3\text{Sn}_2$ ), es una estructura que presenta dos sitios diferentes para el metal de transición con relación de ocupación 2:1. Posiblemente esos sitios se corresponden con las dos interacciones ajustadas en los espectros en relación 2:1 para  $t < 10$  h. La falta de datos Mössbauer del compuesto  $\text{Fe}_3\text{Ge}_2$  dificulta la identificación de estas interacciones.

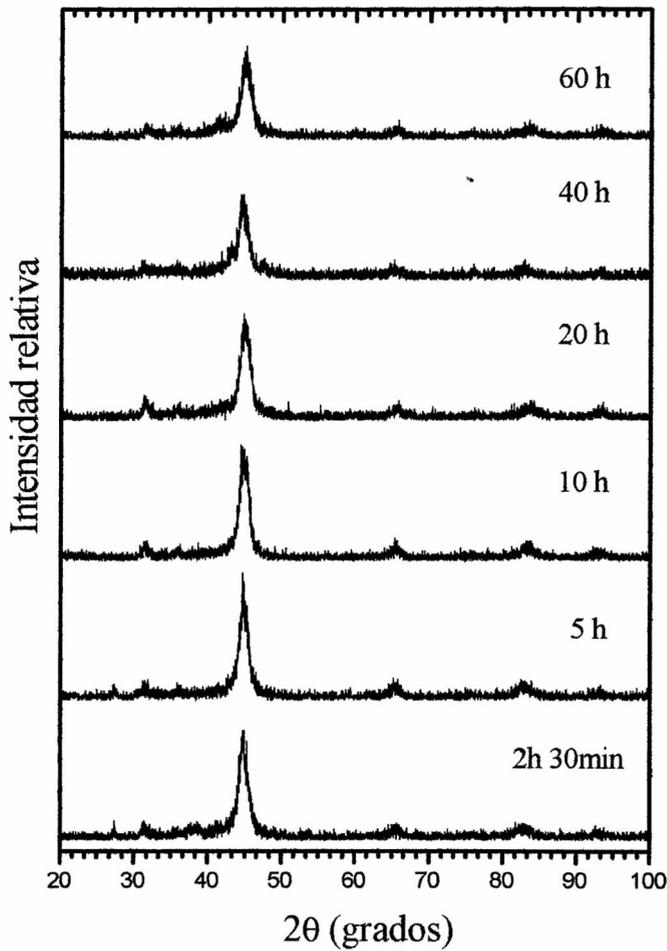


Figura 6.36: Difractogramas correspondientes a diferentes tiempos de molido mecánico de Fe-60% atómico de Ge

Para  $t \geq 10$ h los espectros Mössbauer se ajustaron con tres interacciones: dos magnéticas y una cuadrupolar, ambas interacciones magnéticas representan distribuciones de campos hiperfinos con valores promedios del orden

de los anteriormente mencionados como así también para los corrimientos isoméricos, los valores hiperfinos para el doblete aumentan,  $\Delta \cong 0.76$  mm/s y  $\delta \cong 0.3$  mm/s. Las poblaciones de cada uno de los sitios experimentan cambios con el tiempo de molido, aumentando las del sitio con campo hiperfino menor y del sitio cuadrupolar.

Luego de un tratamiento térmico a  $850^\circ\text{C}$  durante 4h de la muestra molida durante 60 h. Los espectros de difracción y Mössbauer se presentan a continuación. las reflexiones presentes en los difractogramas corresponden a  $\text{Fe}_{1.6}\text{Ge}$ . sin embargo el espectro Mössbauer sigue siendo complicado y es ajustado con las tres interacciones descriptas anteriormente.

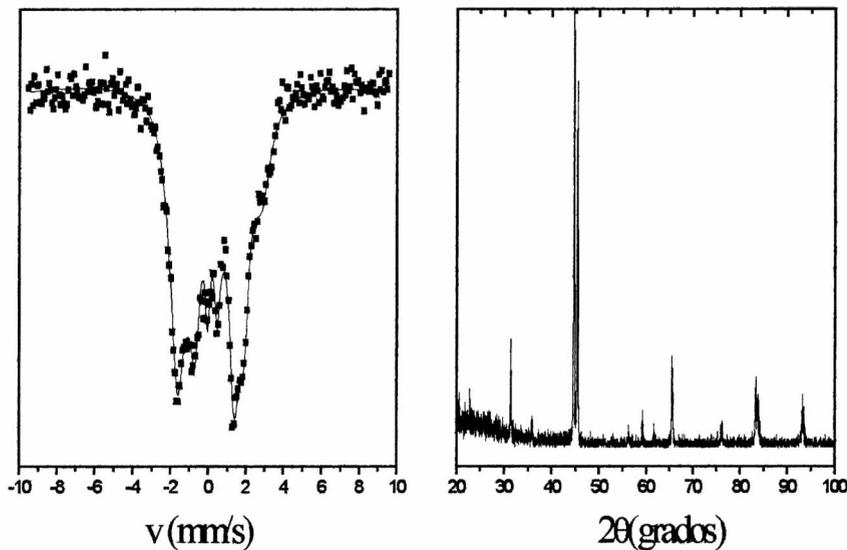


Figura 6.37: Espectro Mössbauer y difractograma correspondiente a la muestra tratada térmicamente

### 6.7.1 Conclusiones

El trabajo mecánico sobre el sistema Fe-Ge en la composición  $\text{Fe}_{60}\text{Ge}_{40}$  da lugar durante los primeros tiempos de molido a la formación del compuesto  $\text{Fe}_3\text{Ge}_2$  más una fase posiblemente amorfa. Cuando se incrementa el tiempo de molido se obtiene el intermetálico en un alto grado de desorden. Para 40 % atómico de Ge no es posible obtener la solución sólida de estructura bcc sino que se forma la estructura hexagonal  $\text{B8}_2$ . Luego de un tratamiento

térmico de corta duración a temperaturas de  $850^{\circ}\text{C}$  se obtiene el compuesto  $\text{Fe}_3\text{Ge}_2$  (según difracción de rayos X), el cual según el diagrama de fases de equilibrio es estable entre  $550^{\circ}\text{C}$  y  $1000^{\circ}\text{C}$ .

# Capítulo 7

## Sistema Fe-Si

### 7.1 Preparación de las muestras

La sistemática de preparación fue la misma que la descrita anteriormente. El Si usado fue de 99,9 % de pureza del laboratorio Alfa y el Fe del laboratorio Fluka de 99,9% de pureza. La muestra en los porcentajes deseados de hierro y silicio se colocó en un contenedor de 5 cm<sup>3</sup> con una bola de 9 mm de diámetro. La relación de masa de bola a masa de material fue de aproximadamente 10. Todas las aleaciones se sellaron en atmósfera de Ar usando dos globos utilizando el dispositivo descrito anteriormente para el sistema Fe-Ge. Se estudió la evolución temporal de este sistema en la composición de 25 % atómico de Si para tiempos de 1 h 30 minutos, 2 h, 3 h, 5 h , 7h 30 min y 10 h. Además se prepararon diferentes muestras en el estado desordenado con composiciones de 20, 30 y 40 % de Si. Todas las aleaciones obtenidas se caracterizaron mediante espectroscopía Mössbauer y difracción de rayos X.

### 7.2 Evolución de la aleación Fe<sub>75</sub>Si<sub>25</sub> con el tiempo de molido

Los espectros Mössbauer que muestran la evolución con la composición se presentan en la Fig. 7.1. Durante los primeros tiempos de molido (1h 30 min y 2h ) los espectros se ajustan con dos interacciones distribuidas una de ellas paramagnética con parámetros hiperfinos medios  $\Delta \cong 0.6$  mm/s y  $\delta \cong 0.26$  mm/s [55] y la otra interacción representa un sitio magnético. Las distribuciones de campo magnético hiperfino se muestran en la Fig.7.2

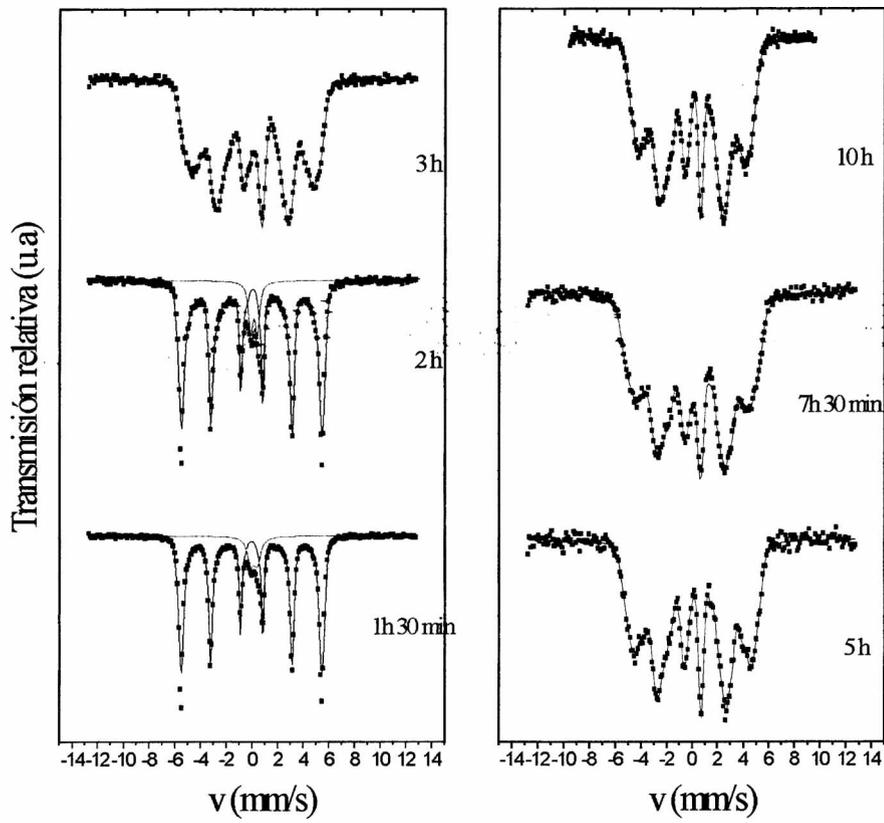


Figura 7.1: Espectros Mössbauer de la evolución temporal de la aleación Fe-25 % de Si con el molido mecánico

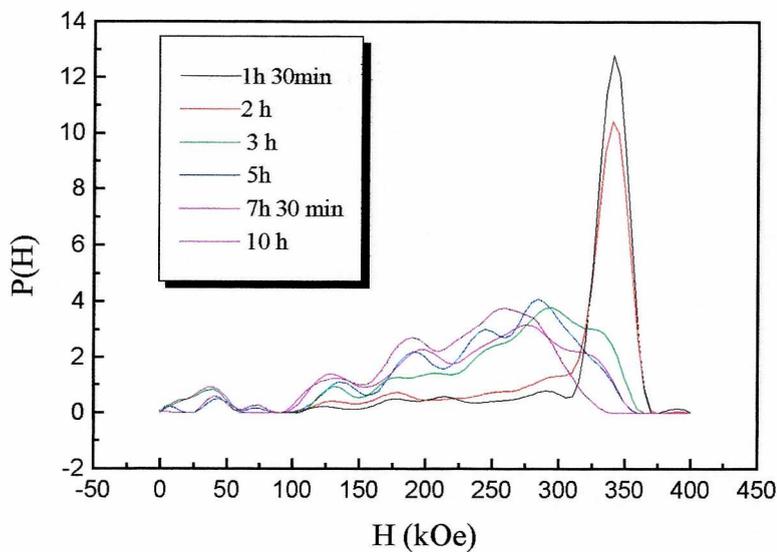


Figura 7.2: Distribuciones de campo magnético hiperfino correspondientes a los espectros Mössbauer de la Fig.7.1

A partir de las tres horas de molido los espectros son si milares, observándose un corrimiento de los campos hiperfinos medios de las distribuciones hacia valores menores. La evolución de los campos magnéticos hiperfinos y de los corrimientos isoméricos se muestran en la Fig. 7.3

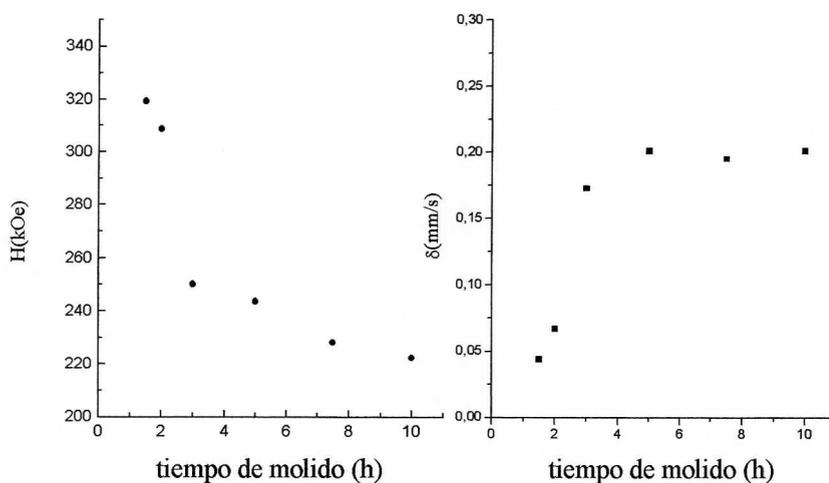


Figura 7.3: Evolución con el tiempo de molido de los parámetros hiperfinos

En la Fig.7.3 no se han incluido los valores de los parámetros hiperfinos correspondientes a la contribución paramagnética. La contribución de esta fase se estimó en un 9 % aproximadamente que se mantuvo constante en los primeros tiempos de molido. Entre 2h y 3h no se observa esta interacción lo cual indica que todo el Si se encuentra formando una solución sólida con el Fe. Los siguientes espectros muestran la evolución del desorden de esta solución con el tiempo de molido. La evolución de los parámetros hiperfinos, decrecimiento del campo hiperfino y un aumento de los corrimientos isoméricos, indican que los átomos sonda ven en sus entornos un incremento del número de vecinos Si. Esto se ve confirmado por los difractogramas (Fig.7.4). Todos los difractogramas presentan las reflexiones de la estructura bcc. Del análisis de la posición y ancho de estas líneas se calculó la evolución del parámetro de red y del tamaño de grano.

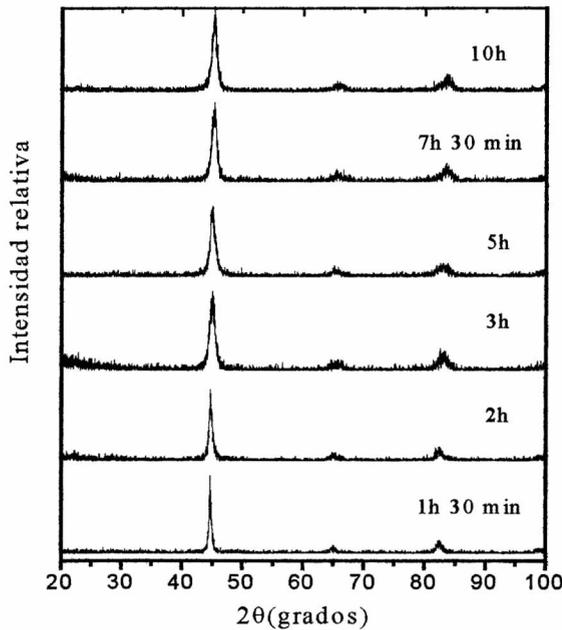


Figura 7.4: Difractogramas correspondientes a la evolución temporal de  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$

El tamaño de grano evoluciona desde 13nm a 7.5 nm aproximadamente para tiempos de molido entre 1,5 y 10 h. La reducción del parámetro de red bcc con respecto al del Fe a medida que evoluciona el desorden con el tiempo de molido está de acuerdo con lo reportado en [56]. Esta reducción de aproximadamente 1 % se debe posiblemente a que el Si tiene un radio atómico similar al del Fe y además a la mayor energía de cohesión negativa y relativamente elevada del sistema.

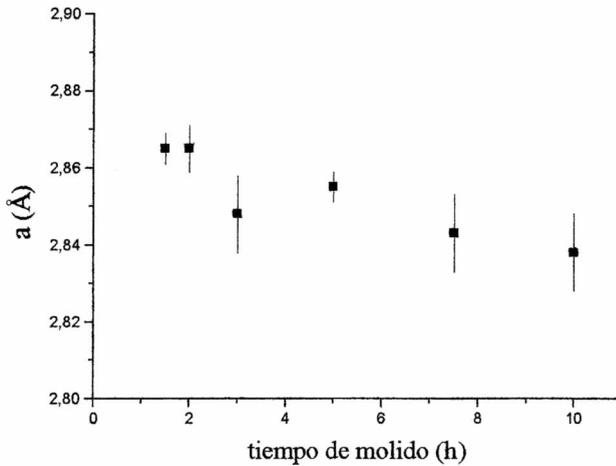


Figura 7.5: Evolución del parámetro de red de la estructura bcc Fe(25 % at. de Si) con el tiempo de molido

### 7.2.1 Conclusiones

La evolución con el tiempo de molido del sistema  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$  está caracterizada por dos etapas. Para tiempos cortos de molido hay dos fases una rica en Fe (magnética) y otra amorfa (paramagnética). Entre 2h y 3h se desestabiliza la fase amorfa, este proceso seguramente manejado por la estequiometría, y todo el Si difunde dentro de la estructura bcc del Fe dando lugar a la formación de la solución sólida. Para los siguientes tiempos de molido el desorden químico crece apareciendo evidencia de ello en el corrimiento de los campos hiperfinos magnéticos hacia campos menores y el incremento del corrimiento isomérico. Durante el proceso de aleación el tamaño de grano disminuye y decrece el parámetro de red de la estructura bcc en un 1%.

## 7.3 Evolución del estado desordenado con la composición

Se ha estudiado el estado desordenado del sistema Fe-Si en las composiciones 20, 25 y 30 % atómico de silicio. Los espectros Mössbauer correspondientes a estas aleaciones se presentan en la Fig. 7.6 . Estos espectros fueron ajustados con una distribución de sitios con una correlación lineal entre el campo magnético hiperfino y el corrimiento isomérico. Fue necesario considerar contribuciones para el campo magnético entre 0 y 400

kOe especialmente para la concentración de 30 % debido a que el espectro se encuentra más concentrado en la región de velocidades bajas. Esto se ve con mayor claridad en las distribuciones de campo magnético hiperfino.

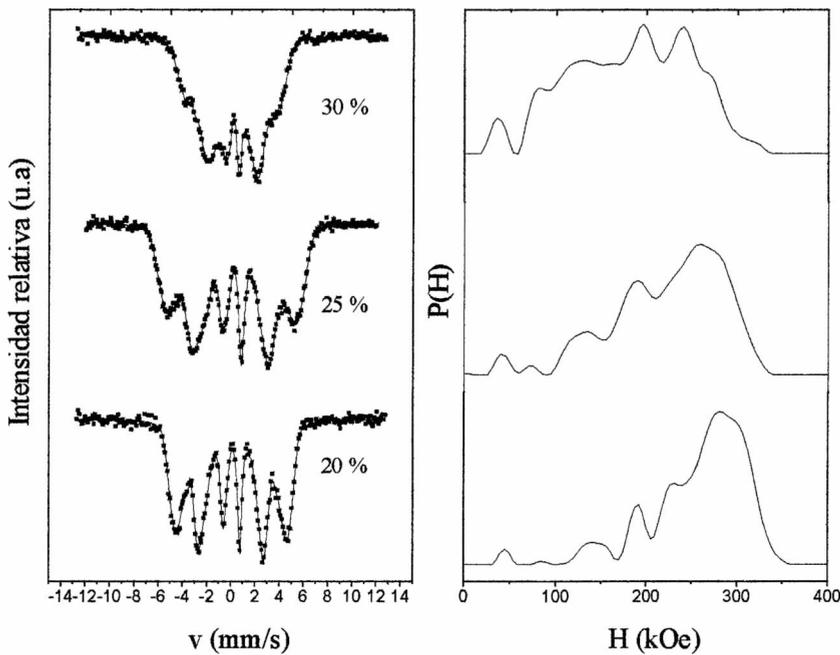


Figura 7.6: Espectros Mössbauer correspondientes a la evolución con la composición del sistema Fe-Si

El comportamiento del campo magnético hiperfino decrece cuando se aumenta la concentración de Si, mientras que ocurre lo contrario con el corrimiento isomérico. Los valores medios, de la aleación con mayor concentración de Si, para ambos parámetros para la máxima concentración de Si estudiada aquí fueron de 181 kOe y 0,23 mm/s.

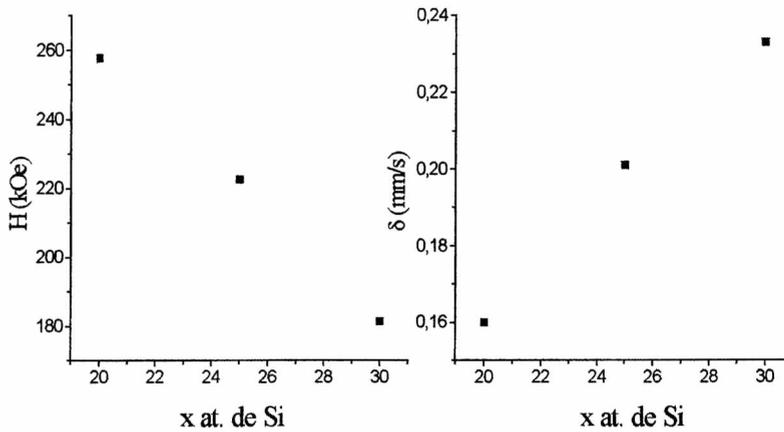


Figura 7.7: Variación del campo magnético hiperfino medio y del corrimiento isomérico hiperfino medio con la concentración de Si

Los difractogramas se presentan en la figura 7.8, el tamaño de grano de las diferentes aleaciones fue de 7 nm, aproximadamente el mismo para todas. El parámetro de red estimado a partir de los picos de difracción evidenció una variación menor al 1 %, encontrándose que a medida que se incrementa la concentración de Si este decrece.

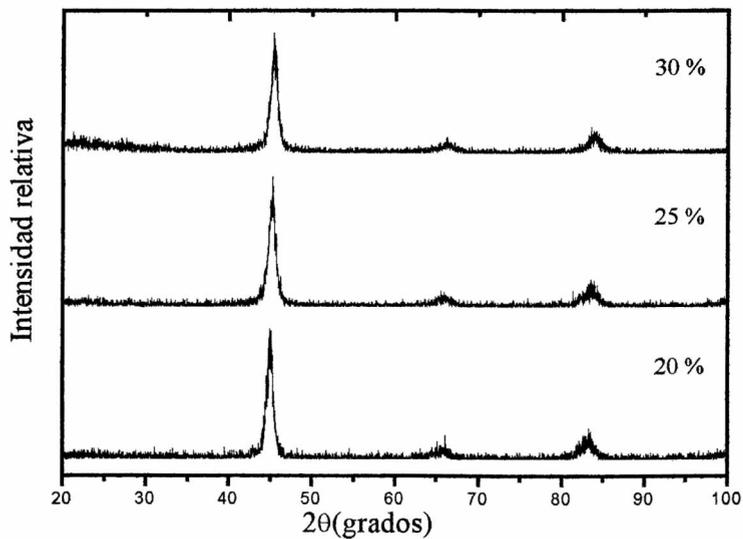


Figura 7.8: Difractogramas correspondientes a diferentes concentraciones de Si

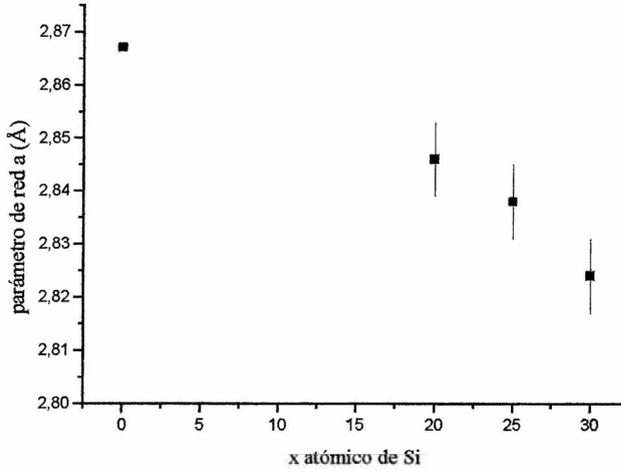


Figura 7.2: Evolución del parámetro de red de la solución sólida con la concentración de Si

Para concentraciones de 40 % atómico de Si la aleación mecánica produce una mezcla multifásica del intermetálico FeSi y la solución sólida. Los espectros Mössbauer presentados (Fig. 7.9) son de la aleación molida durante diez horas y luego de un tratamiento térmico 4 h a 400°C. Las dos interacciones observadas corresponden a las fases mencionadas anteriormente, el intermetálico está caracterizado por una interacción cuadrupolar con parámetros hiperfinos de  $\Delta = 0.48$  mm/s y  $\delta = 0.27$  mm/s. El porcentaje de FeSi estimado de los ajustes fue de aproximadamente 45 % y 47.3 % para la aleación sin tratar y tratada térmicamente.

### 7.3.1 Conclusiones

Para concentraciones entre 20 y 30 % atómico de Si se obtuvo mediante molido mecánico una solución sólida de estructura bcc. Se determina que mientras que el tamaño de grano permanece aproximadamente constante con la composición el parámetro de red decrece con ésta aproximadamente un 1 %. Los parámetros hiperfinos, campo magnético y corrimiento isomérico experimentan variaciones al aumentar la concentración de Si en la aleación disminuyendo el primero y aumentando el segundo. Se obtiene una mezcla multifásica para la concentración de 40 % atómico de Si. Los componentes de la mezcla son el intermetálico FeSi y la solución sólida con un contenido de Si de 35 % atómico. A partir del parámetro de red de la solución sólida presente en esta mezcla multifásica se estimó que el máximo contenido de Si en la solución sólida bcc fue de 35 % atómico. Por lo tanto mediante trabajo mecánico se puede incrementar la solubilidad de Si en Fe un 10 % por encima de la predicha por el diagrama de fases de equilibrio.

# Capítulo 8

## Resumen

### 8.1 Reacción en estado sólido inducida por trabajo mecánico en el sistema Fe-Sn

#### 8.1.1 Composición $\text{Fe}_{70}\text{Sn}_{30}$

El mezclado se produce en dos pasos separados:

1. Formación del intermetálico  $\text{FeSn}_2$  hasta agotar todo el estaño presente en la muestra, se observa una marcada adhesión de las partículas que induce a suponer que durante esta etapa el estaño (dúctil) cubre las partículas más duras de hierro. El proceso de molido del compuesto posiblemente lleva a una microestructura donde el hierro y el estaño están alternados, por la combinación de dos procesos: fragmentación la cual reduce partículas y tamaños de cristal y adhesión la cual da lugar a la agregación de cristales de las dos especies en cada partícula. Este proceso conduciría a una gran interface donde la reacción  $\text{Sn} + \text{Fe} \rightarrow \text{FeSn}_2$  ocurre, probablemente manejada por la difusión de Fe a través del ya formado  $\text{FeSn}_2$  [24].

2. Descomposición del diestagnuro de hierro ocurriendo una masiva difusión de Sn en hierro. La descomposición del  $\text{FeSn}_2$  seguramente está manejada por la estequiometría general. Se produce la formación de la solución sólida bcc-Fe(Sn), la cual se homogeneiza para largos tiempos de molido. Sin embargo después que el estado estacionario es alcanzado, se encuentra que los entornos de Fe son ricos en hierro mientras que los de Sn son ricos en estaño. Esta situación puede solamente suceder en presencia de fluctuaciones en la composición. Las regiones ricas en Fe tienen estructura bcc (solución sólida) mientras que aquellas ricas en Sn constituyen posiblemente una solución sólida altamente distorsionada y que conduce a arreglos con un orden de corto alcance basado en la estructura del Sn ( para concentraciones

de Sn  $\geq 30$  % atómico). Este estado ocurre conjuntamente con una expansión en la red bcc de  $a \cong 2.866 \text{ \AA}$  a  $a \cong 2.9 \text{ \AA}$

### 8.1.2 Evolución con la composición

Se produce la formación de la solución sólida que presenta una máxima concentración de Sn  $x_m$  de entre 20 y 25 % atómico. Por encima de esta concentración los arreglos con orden local tipo  $\beta$ -Sn aparecen. Los resultados de difracción de rayos X muestran una variación del parámetro de red de la solución sólida bcc con la composición global  $x$ . Lo cual sugiere que a medida que aumenta la concentración más estaño puede ser incorporado dentro de la fase bcc.

### 8.1.3 Aleación mecánica en Fe<sub>60</sub>Sn<sub>40</sub>

Para concentraciones de 40 % atómico de Sn mediante molido mecánico se obtiene una mezcla multifásica del intermetálico FeSn altamente desordenado y una solución sólida de 22 % atómico de Sn en Fe. La evolución con el tiempo de molido no evidencia transformaciones de fase. El tratamiento térmico a temperatura moderada (350°C ) produce el crecimiento y ordenamiento de las partículas del intermetálico.

### 8.1.4 Aleación mecánica en Fe<sub>33</sub>Sn<sub>67</sub>

La mayor reactividad en el sistema Fe<sub>33</sub>Sn<sub>67</sub> molido (20 h) con diferentes solventes líquidos se obtuvo con benceno, el porcentaje de compuesto FeSn<sub>2</sub> obtenido fue de aproximadamente 11 %. En todos los casos donde se usó medio húmedo no se detectó adherencia de los materiales a las herramientas de molido. Por otra parte de las moliendas efectuadas en diferentes atmósferas la mayor reactividad se obtuvo en atmósfera de N<sub>2</sub> con un porcentaje de 64 % de intermetálico, en todas las atmósferas gaseosas la adhesión estuvo nuevamente presente. El menor porcentaje de reacción obtenido con los solventes líquidos posiblemente se deba a que el agregado de estos cambia las propiedades superficiales de los constituyentes evitando la adherencia de los mismos a las herramientas de trabajo y entre las partículas, pero esto va en desmedro de un contacto íntimo entre los constituyentes el cual permitiría la difusión y consiguiente reacción entre los mismos. Del estudio de la evolución temporal de la reacción con el hidrocarburo de cadena cerrada se determinó que después de 80h de molido la reacción se completó totalmente obteniéndose el compuesto con un tamaño medio de partícula de  $\cong 17 \text{ nm}$ .

## 8.2 Reacción en estado sólido inducida por trabajo mecánico en el sistema Fe-Ge

### 8.2.1 Aleación en la composición $\text{Fe}_{75}\text{Ge}_{25}$

Bajo aleación mecánica el sistema atraviesa por dos estados diferentes. El primero ( $t < 4$  h) está dominado por la interdifusión de los elementos constituyentes dando lugar a la formación de una fase paramagnética y una magnética. La fase caracterizada por una interacción cuadrupolar eléctrica puede asociarse con Fe en Ge y la caracterizada por una distribución de campos magnéticos hiperfinos como átomos Ge en Fe. El tamaño de grano decrece drásticamente en este estado desde aproximadamente 210 nm (2 h 30 min) a 10 nm (3 h 45 min). En el próximo estado ( $4 \text{ h} \leq t \leq 20 \text{ h}$ ) cuando la interdifusión se ha completado, el proceso de aleación alcanza el estado desordenado. En este los espectros Mössbauer pueden reproducirse mediante una distribución de campos hiperfinos. Por otro lado en los difractogramas se observan los tres picos correspondientes a la solución sólida desordenada bcc- $\text{Fe}_{75}\text{Ge}_{25}$  con parámetro de red de 2.90 Å (20 h). La transición entre los dos estados de molido está manejada principalmente por la reducción del tamaño de grano. Esta reducción conlleva a que haya una mayor superficie de las fases en contacto favoreciendo la difusión de los constituyentes y de este modo la formación de la solución sólida, más estable energéticamente.

### 8.2.2 Transición orden-desorden en $\text{Fe}_{75}\text{Ge}_{25}$

Mediante tratamientos térmicos de la solución sólida desordenada A2 (cI2-W) en el rango de temperatura 100-400°C se obtuvo un orden gradual del sistema en la estructura metaestable  $\text{D0}_3$  (cF16- $\text{Li}_3\text{Bi}$ ). El crecimiento de los dos sitios característicos del átomo de Fe en esta estructura es diferente siendo más pronunciado el del entorno con cuatro vecinos Ge. Se ha modelizado el comportamiento del campo hiperfino en función del número de primeros y segundos vecinos encontrándose que éste presenta una dependencia potencial con el número de primeros vecinos con potencia 3/2. Por otra parte los corrimientos isoméricos presentan la misma dependencia con el número de primeros vecinos que el campo hiperfino.

Los espectros EXAFS de las aleaciones presentan desde el estado desordenado la estructura bcc que se preserva a lo largo de todo el ordenamiento térmico. Los átomos de Ge se encuentran en entornos cúbicos para la muestra desordenada posiblemente ocupando sitios de la estructura del Fe. Las transformadas de Fourier al espacio R mostraron una reducción de la amplitud de sus picos con el grado de desorden, que se evidencia en forma más

pronunciada a distancias más lejanas del átomo sonda. El comportamiento de los factores de Debye-Waller los cuales disminuyen para ambos entornos atómico de Fe y Ge a medida que aumenta el orden en la muestra son los principales responsables de la atenuación de la señal.

### 8.2.3 Transición A2→D0<sub>19</sub> en Fe<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub>

El tratamiento térmico a 800°C de la muestra desordenada con estructura A2 durante tres días lleva a la formación del compuesto Fe<sub>3</sub>Ge en la estructura hexagonal D0<sub>19</sub> (hP8-Ni<sub>3</sub>Sn). Al efectuarse trabajo mecánico sobre el compuesto se produce una transición de fase obteniéndose una mezcla de la fase D0<sub>19</sub> y de la fase metaestable A2. Esto parece indicar que el proceso A2→D0<sub>19</sub> → A2 inducido mecano-térmicamente es un proceso cíclico.

### 8.2.4 Evolución de las aleaciones Fe-Ge con la composición

El estado desordenado alcanzado para todas las composiciones fue la solución sólida bcc de Ge en Fe. Los espectros Mössbauer se extienden sobre una región más amplia de campos magnéticos hiperfinos cuando disminuye la concentración de germanio en la muestra. Aumenta la solubilidad de germanio en hierro a una fracción de 30 % atómico generándose la solución sólida supersaturada con estructura bcc y parámetro de red  $a \cong 2,9 \text{ \AA}$ .

### 8.2.5 Aleación mecánica de Fe<sub>60</sub>Ge<sub>40</sub>

El trabajo mecánico sobre el sistema Fe-Ge en la composición Fe 60 % atómico de Ge da lugar durante los primeros tiempos de molido a la formación del compuesto Fe<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub> (estructura hexagonal tipo B8<sub>2</sub>) más una fase posiblemente amorfa. Cuando se incrementa el tiempo de molido se obtiene el intermetálico con un alto grado de desorden. A partir de 40 % atómico de Ge no es posible obtener la solución sólida de estructura bcc sino que se forma la estructura hexagonal B8<sub>2</sub>. Luego de un tratamiento térmico de corta duración a temperaturas de 850°C se ordena el compuesto Fe<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>, el cual según el diagrama de fases de equilibrio es estable entre 550°C y 1000°C.

## 8.3 Reacción en estado sólido inducida por trabajo mecánico en el sistema Fe-Si

### 8.3.1 Aleación en la composición $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$

La evolución con el tiempo de molido del sistema  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$  está caracterizada por dos etapas. Para tiempos cortos de molido hay dos fases una rica en Fe (magnética) y otra rica en Si (amorfa y paramagnética). Entre 2h y 3h se desestabiliza la fase amorfa y todo el Si difunde dentro de la estructura bcc del Fe dando lugar a la formación de la solución sólida. Para los siguientes tiempos de molido el sistema se homogeiniza apareciendo evidencia de ello en el corrimiento de los campos hiperfinos magnéticos hacia campos menores y el incremento del corrimiento isomérico. Durante el proceso de aleación el tamaño de grano disminuye y decrece el parámetro de red de la estructura bcc en un 1%.

### 8.3.2 Evolución del estado desordenado con la composición

Para concentraciones entre 20 y 30 % atómico de Si se obtuvo mediante molido mecánico una solución sólida de estructura bcc. Se determina que mientras que el tamaño de grano permanece aproximadamente constante con la composición el parámetro de red decrece con ésta aproximadamente un 1 %. Los parámetros hiperfinos, campo magnético y corrimiento isomérico experimentan variaciones al aumentar la concentración de Si en la aleación disminuyendo el primero y aumentando el segundo. Se obtiene una mezcla multifásica para la concentración de 40 % atómico de Si. Los componentes de la mezcla son el intermetálico  $\text{FeSi}$  y la solución sólida con un contenido de Si de aproximadamente un 35 % atómico. se logra incrementar la solubilidad de Si en Fe un 10 % por encima de la predicha por el diagrama de fases de equilibrio.

# Capítulo 9

## Conclusiones

En todos los sistemas Fe-Msp (Msp = Sn, Ge, Si) fue posible obtener mediante aleación mecánica una solución sólida de estructura bcc. La solubilidad del elemento Msp en Fe se extendió respecto de la establecida 10 % por el diagrama de fases de equilibrio para ambos sistemas Fe-Ge y Fe-Si. Este incremento fue de aproximadamente un 20 % atómico para el Ge y de 28 % atómico para el Si a temperatura ambiente. En cambio para el Sn el cual es insoluble en Fe a temperatura ambiente este incremento fue del 22 % atómico. Los parámetros hiperfinos correspondientes a estas soluciones sólidas presentaron diferentes variaciones con la composición (Fig. 9.1 y 9.2). Aunque como ya se ha destacado estos metales sp pertenecen a una misma columna de la tabla periódica y por lo tanto tienen igual configuración electrónica las variaciones de los corrimientos isoméricos con la composición son las mismas porqué??.

La evolución del parámetro de red con la composición (Fig.9.3) fue diferente para los tres sistemas. Para el Fe-Sn se produce una expansión de la red seguramente asociada con la diferencia entre los radios atómicos de hierro y estaño (ver tabla) conjuntamente con la alta y positiva entalpía de formación característica de este sistema.

Msp	$\Delta H^{\text{for}}$ (kJ/mol)	R at.(Å)	% máx	$\Delta a_{\text{máx}}$ (Å)
Sn	11	1.62	22	0.134
Ge	-3	1.37	30	0.023
Si	-18	1.32	38	-0.058

Por otra parte el sistema Fe-Ge también presenta un incremento del parámetro de red de la estructura bcc, aunque no tan notorio como el caso anterior, para estos átomos la diferencia de radios atómicos es menor que para el Fe-Sn y además este sistema presenta entalpías de formación levemente negativas por lo cual se infiere que existe una mayor cohesión entre estos átomos. Por último el agregado de Si a la red del hierro produce una

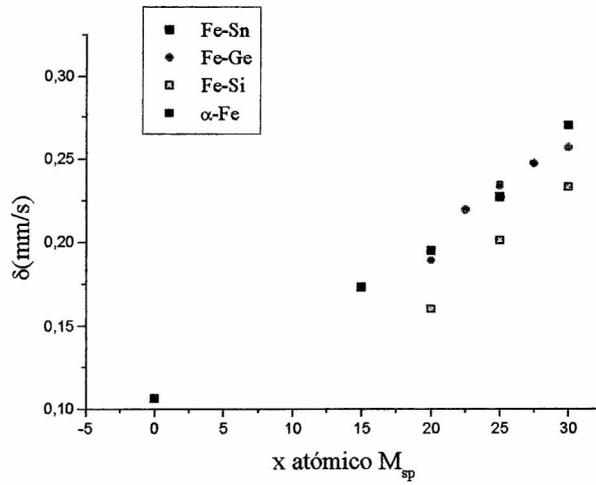


Figura 9.1: Evolución del corrimiento isomérico con la composición

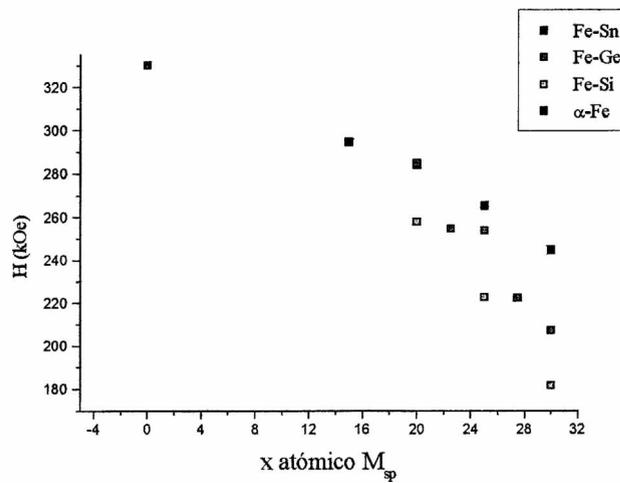


Figura 9.2: Evolución del campo magnético hiperfino con la composición

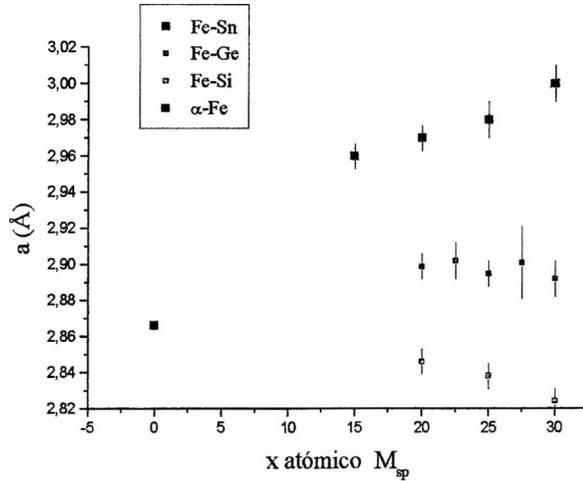


Figura 9.3: Evolución del parámetro de red con la composición para los diferentes sistemas

contracción de la misma, que nosotros estimamos en aproximadamente un 1 %, esto como en los casos anteriores está relacionado a dos características de los elementos constituyentes: su similar tamaño atómico y la alta energía de cohesión entre sus átomos.

Las aleaciones obtenidas en todos los sistemas con concentraciones de 40 % atómico del metal sp presentaron mezclas multifásicas. Para los sistemas Fe-Sn y Fe-Si se formaron los intermetálicos correspondientes a concentraciones 50-50 más la solución sólida con concentraciones de aproximadamente 22 % y 35 % respectivamente. La formación de el compuesto  $Fe_3Ge_2$  altamente desordenado y posiblemente deficiente en Fe se obtuvo para el sistema Fe-Ge. Todos las aleaciones fueron sometidas a tratamiento térmico a temperaturas moderadas obteniéndose la separación de fases predicha por el diagrama de fases de equilibrio. Para Fe-Si y Fe-Sn se obtuvo el intermetálico FeSi + solución sólida y el intermetálico FeSn + fase metaestable respectivamente. La fase hexagonal de alta temperatura  $Fe_3Ge_2$  se obtuvo luego del tratamiento térmico.

El estudio de la transición orden desorden efectuado en el sistema  $Fe_{75}Ge_{25}$  en función de la temperatura evidenció que el orden desde el estado desordenado A2 al estado ordenado  $DO_3$  se produce mediante ordenamientos gradual en la estructura  $DO_3$  no hallándose evidencia de la transición por un estado

de orden B2. De la caracterización de los espectros Mössbauer se determinó la dependencia del campo magnético hiperfino y de los corrimientos isoméricos con el número de primeros y segundos vecinos Ge en la aleación, encontrándose que obedecen el siguiente comportamiento:

$$\begin{aligned} H(n, m) &= H_0 + n^{3/2}H_1 + m^{1/2}H_2 \\ \delta(n, m) &= \delta_0 + n^{3/2}\delta_1 + m\delta_2 \end{aligned}$$

La dependencia con el número de segundos vecinos no es muy relevante en el comportamiento de  $H$  y  $\delta$ .

Estudios de difracción de rayos X determinaron que el orden del sistema parecería ocurrir de la siguiente forma. Primero, a  $T < 325^\circ \text{C}$ , un crecimiento del orden dentro de las partículas proveniente de rearrreglos atómicos o de crecimiento de dominios atómicos y segundo un crecimiento de la partícula ya ordenada para  $T \geq 325^\circ \text{C}$ . Durante el proceso de ordenamiento se encontró que el parámetro de red de la estructura  $D0_3$  se reduce en aproximadamente un 0.5 %. Los resultados EXAFS confirmaron lo encontrado con las otras dos técnicas. Indicando además que para el estado desordenado la contribución a la señal proveniente de segundos vecinos es despreciable pero que comienza su importancia aumenta para temperaturas  $\geq 200^\circ \text{C}$ . La amplitud cuadrática media de vibración disminuye con la temperatura de tratamiento térmico indicando un aumento del orden en el sistema.

# Apéndice A

## Superparamagnetismo

Cuando se tienen partículas de material magnético [57] existe un cierto tamaño crítico (decenas de nanómetros) por debajo del cual la partícula, bajo campo aplicado nulo, se orienta magnéticamente en una dirección. Esta orientación define un dominio magnético único.

Dentro de cada dominio simple la interacción de intercambio produce el acoplamiento entre espines de iones vecinos y estos se orientan en determinadas direcciones llamadas de fácil magnetización o ejes de fácil magnetización. Estas direcciones son direcciones de baja energía del sistema de espín y están separadas por barreras de energía anisotrópica. Al variar el tamaño del cristal se modifica esta energía de anisotropía. Es importante la relación que existe entre la energía térmica y estas barreras de energía ya que debido a la agitación térmica los espines del sistema pueden saltar al unísono entre las direcciones de fácil magnetización dando lugar a la relajación superparamagnética.

Para una descripción sencilla consideremos un cristal que tenga un único eje de fácil magnetización, cristal uniaxial, entonces es posible escribir a la energía de anisotropía como:

$$E(\theta) = KV \text{sen}^2\theta$$

donde  $K$  es la constante de anisotropía,  $V$  el volumen de la partícula y  $\theta$  el ángulo entre el eje de fácil magnetización y el vector de magnetización  $\vec{M}$ .

La frecuencia de relajación superparamagnética  $1/\tau$  está definida como el valor para el cual la magnetización salta la barrera de energía. El primer cálculo para estimar este tiempo de relajación fue hecho por Neel para campo aplicado nulo:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{KV}{kT}}$$

con  $\tau_0$  del orden de  $10^{-9}$ - $10^{-11}$ s y donde  $k$  es la constante de Boltzman y  $T$  la temperatura.

Es posible obtener información sobre la relajación superparamagnética usando la espectroscopía Mössbauer.

La escala temporal para la observación de un desdoblamiento dipolar magnético de niveles nucleares en un espectro está dada por el tiempo de precesión de Larmor  $\tau_L$  del momento magnético nuclear. O sea se observa un desdoblamiento magnético cuando  $\tau \gg \tau_L$  y un espectro paramagnético cuando  $\tau \ll \tau_L$  ( o sea se observan 1 o 2 líneas). En el rango intermedio  $\tau \cong \tau_L$  se observan espectros muy complejos.

En los estudios magnéticos de microcristales la temperatura de bloqueo  $T_B$  se define como la temperatura debajo de la cual las partículas se comportan como cristales ordenados magnéticamente. Esta temperatura no está unívocamente definida sino que está relacionada con la técnica usada para el estudio de las propiedades magnéticas de la partícula. Para un espectro Mössbauer se define como la temperatura a la cual  $\tau = \tau_L$  del núcleo en el estado excitado.

Si el tamaño de la partícula es tal que para la temperatura de medida del espectro Mössbauer la energía de excitación térmica es mayor que la de anisotropía magnética  $KV$  la magnetización fluctuará entre direcciones de fácil magnetización y el tiempo de relajación superparamagnética  $\tau$  será mucho menor que el de Larmor por lo tanto en un espectro Mössbauer se observará el comportamiento superparamagnético del material.

## Apéndice B

### Probabilidad de ocupación de las subredes $\gamma$ , $\alpha$ , $\beta$ por Fe de la estructura $D0_3$ en función del parámetro de orden $s$

Las probabilidades de ocupación de las tres subredes en función de la composición se pueden expresar como sigue:

	$x \leq 0.25$	$x \geq 0.25$
$P_{\gamma}^{Fe}$	$1-(1-s)x$	$1-(1-s)x$
$P_{\alpha}^{Fe}$	$1-(1-s)x$	$1+s-(1+3s)x$
$P_{\beta}^{Fe}$	$1-(1+3s)x$	$(1-s)(1-x)$

La probabilidad para primeros ( $p$ ) y segundos ( $q$ ) vecinos Fe para cada una de las subredes estará dada por:

Subred  $\gamma$

$$P_{\gamma}^{nnFe}(p) = \sum_n^p C(4,n) (P_{\alpha}^{Fe})^n (1-P_{\alpha}^{Fe})^{4-n} C(4,p-n) (P_{\beta}^{Fe})^{p-n} (1-P_{\beta}^{Fe})^{4+n-p}$$

$$P_{\gamma}^{nnnFe}(q) = C(6,q) (P_{\gamma}^{Fe})^q (1-P_{\gamma}^{Fe})^{6-q}$$

$$P_{\gamma}(p,q) = P_{\gamma}^{nnFe}(p) P_{\gamma}^{nnnFe}(q)$$

Subred  $\alpha$

$$P_{\alpha}^{nnFe}(p) = C(8,p) (P_{\gamma}^{Fe})^p (1-P_{\gamma}^{Fe})^{8-p}$$

$$P_{\alpha}^{nnnFe}(q) = C(6,q) (P_{\beta}^{Fe})^q (1-P_{\beta}^{Fe})^{6-q}$$

$$P_{\alpha}(p,q) = P_{\alpha}^{nnFe}(p) P_{\alpha}^{nnnFe}(q)$$

Subred  $\beta$

$$P_{\beta}^{nnFe}(p) = C(8,p) (P_{\gamma}^{Fe})^p (1-P_{\gamma}^{Fe})^{8-p}$$

$$P_{\beta}^{nnnFe}(q) = C(6,q) (P_{\alpha}^{Fe})^q (1-P_{\alpha}^{Fe})^{6-q}$$

$$P_{\beta}(p,q) = P_{\beta}^{nnFe}(p) P_{\beta}^{nnnFe}(q)$$

La probabilidad de total de tener p primeros vecinos y q segundos vecinos será:

$$P(p,q) = [2 P_{\gamma}^{Fe} P_{\gamma}(p,q) + P_{\alpha}^{Fe} P_{\alpha}(p,q) + P_{\beta}^{Fe} P_{\beta}(p,q)] / (2 P_{\gamma}^{Fe} + P_{\alpha}^{Fe} + P_{\beta}^{Fe})$$

# Bibliografía

- [1] A.R. Yavari y P.J. Desré, *Mat. Scie. Forum* **88-90** (1992) 43
- [2] Proceeding of the International Symposium on Mechanical Alloying (Japan) *Mat. Scie. Forum* **88-90** (1992) Sección III-2
- [3] J. Zbiral, G. Jangg y G. Korb, *Mat. Scie. Forum* **88-90** (1992) 19
- [4] J.S. Benjamin, *Mat. Scie. Forum* **88-90** (1992) 1
- [5] J.H.Ahn, H.S. Chung, R. Watanabe, Y.H. Park, *Mat. Scie. Forum* **88-90** (1992) 347
- [6] J. Eckert, L. Schultz *J. Phys.* **C4** 51 (1990) 229
- [7] C.C. Koch, *Mat. Scie. Forum* **88-90** (1992) 243
- [8] H. Bakker y L.M. Di, *Mat. Scie. Forum* **88-90** (1992) 27
- [9] L. Batteazzati, *Mat. Sci. Forum* **235-238** (1997) 317.
- [10] N. Bergio, A. Iasonna, M. Magini y F. Padella, *J. de Phys.* **C4** (1990) 265
- [11] Y. Chen, R. Le Hazif y G. Martin, *J. de Phys.* **C4** (1990) 273
- [12] M. Meyer, Tesis Doctoral 1996
- [13] A. Vertès, L.Korecz y K. Burger, en *Mössbauer Spectroscopy*, Elsevier Scientific Publishing Company (Amsterdam-Oxford-New York 1979)
- [14] B.E. Warren, en *X ray Diffraction* (Dover Publications 1969) Cap.5
- [15] B. K. Teo, en *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis* (Springer-Verlag Berlín Heidelberg New York 1985)
- [16] FEFF Project, Department of Physics, FM-15 University of Washington, Seattle WA 98195 USA

- [17] WinXAS version 2.1, Institute of Physical Chemistry, University of Hamburg, Germany
- [18] E. P. Elsukov, G.N. Konygin, V.A. Barinov, E.V. Voronina *J. Phys: Condens Matter* **4** (1992) 7597
- [19] E.P. Yelsukov, E.V. Voronina, G.N. Konygin, V.A. Barinov, S.K. Godovikov, G.A. Dorofeev, A.V. Zagainov, *J. Mag and Mag Mat.* **166** (1997) 334-348
- [20] E. P. Elsukov, *Phys. Met. and Metall* **76** (1993) 451
- [21] S. Nasu, S. Imaoka, S. Morimoto, H. Tanimoto, B. Huang, T. Tanaka, J. Kuyama, K. Ishihara, P. Shingu, *Mat. Scie. Forum* **88-90** (1992) 569
- [22] E.P. Yelsukov, G.A. Dorofeev, V.A. Barinov, T.F. Grigor'eva, V.V. Boldyrev *Comunicación privada*
- [23] M.O. Kientz, G.L. Caër, P. Delcroix, L.Fournes, B. Fultz, P.Matteazzi y B. Malaman, *Nan. Mat.* **6** (1995) 617
- [24] G. Le Caer, P. Matteazzi y B. Fultz, *J. Mater. Res.* **7** (1992) 1387
- [25] G.F. Zhou y H. Bakker, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 12507
- [26] X.M. Wang, K. Aoki y T. Masumoto, *Mat. Sci. Forum* **225-227** (1996) 423
- [27] C. Bansal, Z.Q. Gao, L.B. Hong y B. Fultz, *J.Appl. Phys.* **76** (1994) 5961
- [28] Massalski
- [29] G.Trumpy, E. Both, C. Djéga-Mariadassou y P. Lecocq, *Phys. Rev. B* **2** (9) (1970) 3477
- [30] Cristian
- [31] C. Djéga-Mariadassou, P.Lecocq, G. Trumpy, J. Träff y P. Cstergaard, *Nuovo Cimento* **XLVIB** (1966) 35; G. Trumpy, E. Both, C. Djéga-Mariadassou y P.Lecocq, *Phys. rev B* **2**(1970) 3477; G. Le Caër, B. Malaman y B. Roques, *J.Phys F* **8** (1978) 323.
- [32] I. Vincze y A. Aldred, *Phys. Rev B* **9** (1974) 3845

- [33] R. Ingalls, F. van der Woude, G.A. Sawatzky en *Mössbauer Isomer Shifts*, editado por G.K. Shenoy y F.W. Wagner (North Holland, Amsterdam, (1978) p. 415
- [34] M. Cordey Hayes, en *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*, editado por V. Goldanskii y R. Herber (Academic, New York, 1968) Cap.5
- [35] L. Häggström, T. Ericson, R. Wäppling y K. Chandra, *Phys. Scr.* **11**(1975) 4
- [36] S. K. Kulshreshtha y P. Raj, *J. Phys. F: Metal Phys* **11** (1981) 281
- [37] C. Djéga-Mariadassou, P.Lecocq, G. Trumpy, J. Träff y P Cstergaard , *Il Nuovo Cimento XLVI B* (1966) 7459
- [38] L. Socolovsky, A.F. Cabrera, F.H. Sánchez y L.A. Mendoza Zélis, *Mat. Scie. Forum* **225-227** (1996) 713
- [39] J. Eckert, J.C. Holzer, C.E. Krill III y W.L. Johnson, *Mat. Scie. Forum* **88-90** (1992) 505
- [40] A. Calka y J.S. Williams, *Mat. Scie. Forum* **88-90** (1992) 787; M.S. El-Eskandarany, K. Sumiyama, K. Aoki y K. Suzuki, *Mat. Scie. Forum* **88-90** (1992) 801
- [41] R.B. Schwarz, S. Srinivasan y P.B. Desch, *Mat. Scie. Forum* **88-90** (1992) 595
- [42] K. Tokumitsu, *Mat. Scie. Forum* **88-90** (1992) 715
- [43] H.H. Hamdeh, M.R. Al-Hilali, N.S. Dixon y L.S. Fritz, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 2201
- [44] B. Fultz, Z.Q. Gao, H.H. Hamdeh y S.A. Oliver, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 6312
- [45] H.P. Klug y L.E. Alexander, en *X-Ray Diffraction Procedures* (Wiley, New York, 1974) 594
- [46] C. Bansal, Z.Q. Gao, L.B. Hong y B. Fultz, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 5961
- [47] H.H. Hamdeh, S.A. Oliver, B. Fultz y Z.Q. Gao, *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 5117

- [48] L. Brössard, G.A. Fatseas, J.L. Dormann y P. Lecocq, *J. Appl.Phys.* **42**(1971)1306
- [49] M..B. Sterns, *Phys.Rev* **129**(1963) 1136
- [50] A. Di Cicco, M. Berrettoni, S. Stizza, E. Bonetti y G. Cocco, *Phy. Rev B* **50** (1994) 12386
- [51] E.A. Stern, R.W. Siegel, M. Newville, P.G. Sanders y D. Haskel, *Phy. Rev. Let.* **75** (1995) 3874
- [52] J.W. Drijver, S.G. Sinnema, F. van der Woude, *J.Phys F: Metal. Phys* **6** (1976)2165
- [53] E.P. Elsukov, V.V. Yakovlev, V.A. Barinov, *Phys. Metal and Metall* **77** (1994) 422
- [54] G.F. Zhou, L.M. Di, H. Bakker, *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 1521
- [55] F. H. Sánchez, M.B. Fernández van Raap, J. Desimoni, *Phys. Rev. B* **B44** (1991) 4290
- [56] E.P. Elsukov, G.N. Konygin, V.A. Barinov y E. Voronina, *J. Phys. Condens. Matter* **4**(1992) 7597
- [57] S. Mørup, J.A. Dumesic, H. Topsøe, "Magnetis Microcrystals " en *Applications of Mössbauer spectroscopy vol. II*, editado por R.L. Cohen (Academic Press, New York, 1980)