

*Estudio estructural y magnético de la
aleación $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ elaborada por
molienda mecánica*

Br. Grecia Alejandra Gómez Iriarte

Tutor: Dra. Lisseta D'Onofrio

Trabajo Especial de Grado



Caracas, 15 de julio del año 2010



Universidad Central de Venezuela

Facultad de Ciencias

Escuela de Física

ESTUDIO ESTRUCTURAL Y MAGNÉTICO DE LA ALEACIÓN $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ ELABORADA POR MOLIENDA MECÁNICA

Br. Grecia Alejandra Gómez Iriarte

Dra. Lisseta D'Onofrio, Tutor

Caracas, 15 de julio del año 2010

**Estudio estructural y magnético de la aleación $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ elaborada por
molienda mecánica**

Copyright © 2010

Universidad Central de Venezuela

**ESTUDIO ESTRUCTURAL Y MAGNÉTICO DE LA ALEACIÓN
 $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ ELABORADA POR MOLIENDA MECÁNICA**

Br. Grecia Alejandra Gómez Iriarte

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la ilustre Facultad de Ciencias de la
Universidad Central de Venezuela como
requisito parcial para optar al título de:

Licenciado en Física.

Quienes suscriben, miembros del Jurado que examinó el trabajo presentado por el Br. Grecia Alejandra Gómez Iriarte titulado: “**Estudio estructural y magnético de la aleación $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ elaborada por molienda mecánica**” para optar al título de Licenciado en Física, consideramos que dicho trabajo cumple con los requisitos exigidos por los reglamentos respectivos y por lo tanto lo declaramos APROBADO en nombre de la Universidad Central de Venezuela.

Dra. Lisseta D’Onofrio, Tutor

Fecha

Dr. Pierre Embaid

Fecha

Dr. Humberto Rojas

Fecha

Caracas, 15 de julio del año 2010

Agradecimientos

Agradezco a mi tutora Dra. Lisseta D'Onofrio por el tema de tesis propuesto, por toda la dedicación y enseñanza impartida, no solamente en la elaboración de este TEG sino en las materias de las cuales fue mi profesora. A su vez agradezco al Dr. Carlos Rojas por ayudarme a realizar los estudios de Rayos X y por el tiempo dedicado para aclarar dudas.

Al departamento de Ingeniería III del IVIC y a la Dra. Gema González por sus enseñanzas y por permitir usar sus equipos e instalaciones para el desarrollo de la primera parte de este trabajo.

De igual forma al Laboratorio de Magnetismo de la UCV por permitir usar sus equipos e instalaciones hasta el último momento en el desarrollo de este trabajo.

A mi familia, en especial a mi madre por todo el apoyo recibido durante toda mi vida, definitivamente el ser que más admiro por su temple y actitud para enfrentar las eventualidades. A mis amigos, por estar juntos en la buenas y en las malas desde que empezamos esta genial experiencia llamada Universidad.

Resumen

Estudio estructural y magnético de la aleación $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ elaborada por molienda mecánica

Grecia Alejandra Gómez Iriarte

Dra. Lisseta D'Onofrio, Tutor

Universidad Central de Venezuela

Presentamos el estudio estructural y magnético de la cinética de formación de la aleación nanométrica $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$. La síntesis se realizó por molienda mecánica usando un molino vibratorio Spex 8000 mill. Para observar la cinética se elaboraron muestras a distintos tiempos de molienda las cuales fueron específicamente 2, 5, 10, 20 y 30 horas. El tamaño de grano se determinó empleando difracción de Rayos X revelando un tamaño de aproximadamente 12 nanómetros para 30 horas de molienda. Los estudios magnéticos efectuados fueron mediante espectroscopía Mössbauer y medidas de histéresis magnética. La espectroscopía Mössbauer fue realizada a temperatura ambiente, y también a 77 K para la muestra de 30 horas, observándose en general la variación del campo magnético hiperfino, con respecto al hierro puro, al aumentar el tiempo de molienda y a su vez la aparición del estado estacionario de molienda a las 20 horas. Las medidas de histéresis magnética se obtuvieron utilizando un magnétometro de muestra vibrante, en donde los resultados mostraron una tendencia a saturar rápido y aún así, una disminución de la magnetización de saturación, con respecto al hierro puro. El campo coercitivo aumentó a 77 gauss para 5 horas de molienda manteniéndose constante hasta las 30 horas

Índice General

Índice General	vii
1. Introducción	1
2. Propiedades magnéticas de la materia	3
2.1. Momentos magnéticos atómicos y magnetización	3
2.1.1. Diamagnetismo	5
2.1.2. Paramagnetismo	5
2.1.3. Ferromagnetismo	6
2.1.4. Antiferromagnetismo	8
2.1.5. Partículas monodominio	9
3. Metodología Experimental	11
3.1. Molienda Mecánica (MM)	11
3.1.1. Preparación de las muestras	18
3.2. Difracción de Rayos X (DRX)	23
3.2.1. Análisis de Williamson-Hall	31
3.3. Espectroscopía Mössbauer	37
3.4. Medidas de histéresis del magnética a 300K	52

<i>Índice General</i>	viii
4. Resultados y Discusión	54
4.1. Difractogramas del $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$, tamaño de partícula y deformación . .	54
4.2. Espectros de Mössbauer del $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$	63
4.3. Ciclos de Histéresis de la cinética de formación del $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ a 300K .	67
5. Conclusiones	69
Bibliografía	71

Capítulo 1

Introducción

Las nanopartículas son materiales con dimensiones mayores a la de los átomos y moléculas, pero más pequeñas que el bulto. Debido a su tamaño reducido la mayoría de los átomos que componen un nanomaterial se encuentran en su superficie, teniendo como consecuencia grandes diferencias de sus propiedades físicas, químicas, estructurales y magnéticas en comparación con los que se presentan en el bulto. Hoy en día son ampliamente usados y estudiados debido a sus aplicaciones a nivel tecnológico, como los nanotubos de carbono, por ejemplo.

En trabajos anteriores sobre la aleación $\text{Fe}_{100-x}\text{Cr}_x$, la mayoría han estado enfocados en estudiar su fase α (bcc), aunque algunos lo han hecho en su fase σ (tetragonal). Es de interés mencionar que las aleaciones fueron realizadas por molienda mecánica, donde algunas de las caracterizaciones para $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ mostraron un tamaño de partícula menor de 10 nm para 30 horas de molienda [1].

Los estudios de Mössbauer a temperatura ambiente y para un porcentaje de cromo específico, muestran una disminución del campo hiperfino promedio a medida que aumenta el tiempo de molienda. Para 20 % en Cr encontraron un valor constante del campo hiperfino a partir de 20 horas de molienda, lo cual indica el término de la formación de la aleación, o lo que llaman el estado estacionario de molienda. Con porcentajes

superiores de Cr (de 30 a 80 %) reportan la aparición de una componente paramagnética que se incrementa con el tiempo de de molienda [1][2]. Algunos autores consideran que porcentajes de cromo cerca del 70 % forman una aleación paramagnética [3].

Con respecto a la magnetización, reportaron una disminución de la misma a medida que aumenta el porcentaje de cromo y aún más con el incremento del tiempo de molienda, siendo casi nula para porcentajes superiores al 60 % y con 30 horas de molienda. En general los ciclos de histéresis fueron finos como en el hierro puro y tanto su magnetización de saturación como la remanente aumentan con la disminución de la temperatura. Para aleaciones como el $\text{Fe}_{40}\text{Cr}_{60}$ y $\text{Fe}_{30}\text{Cr}_{70}$ observaron una disminución del campo coercitivo con la disminución del porcentaje de cromo y contrariamente aumenta la magnetización [4]. Para el $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{50}$ han reportado una dismininución de la magnetización a medida que aumenta el tiempo de molienda, obteniendose un valor constante a partir de las 200 horas de molienda [3].

El objetivo del presente trabajo especial de grado es estudiar las propiedades estructurales y magnéticas de la aleación nanométrica de $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$, la cual fue sintetizada por medio de la molienda mecánica. Para estudiar la cinética de formación de la aleación se tomaron muestras para tiempos de molienda de 0, 2, 5 , 10, 20 y 30 horas. El estudio a nivel estructural se hizo por medio de la Difracción de Rayos X, y el estudio magnético a través de la Espectroscopía Mössbauer y el Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM).

El presente trabajo esta estructurado de la siguiente forma: en el capítulo 2 hablaremos sobre las propiedades magnéticas de la materia, los tipos de magnetismo según su susceptibilidad magnética y las características de las partículas monodominio. En el capítulo 3 se explicará la metodología experimental empleada: la formación de la aleación por molienda mecánica, el estudio por difracción de Rayos X, la espectroscopía Mössbauer y los ciclos de histéresis logrados por medio del VSM. En el capítulo 4 se mostrará y se discutirá los resultados obtenidos, por último las conclusiones.

Capítulo 2

Propiedades magnéticas de la materia

2.1. Momentos magnéticos atómicos y magnetización

Los átomos poseen un momento magnético debido al movimiento orbital de sus electrones y al momento intrínseco o espín de cada electrón. El momento dipolar magnético total, μ_J , asociado a un átomo es:

$$\vec{\mu}_J = -\frac{\mu_B}{\hbar}(\vec{L} + 2\vec{S})$$

siendo $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, donde μ_B es el magnetón de Bohr, $\hbar$ es la constante de Planck, L , S y J son el momento orbital, momento de espín y momento total del átomo, respectivamente.

La magnetización, M , se define como el número de momentos magnéticos, N , por unidad de volumen:

$$\vec{M} = \frac{N\vec{\mu}}{V}$$

Donde V es el volumen del material.

Cuando un material está en presencia de un campo magnético sus momentos magnéticos actúan de tal forma que establecen un campo de inducción, modificando el

campo original. Dichos momentos magnéticos se consideran la fuente de la *inducción magnética* $\vec{B}$ [5] y puede expresarse como

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$$

donde $\vec{M}$ es la Magnetización y $\vec{H}$ es la intensidad del campo magnético externo aplicado al material. Para ciertos materiales magnéticos se encuentra que la magnetización es proporcional a $\vec{H}$

$$\vec{M} = \chi \vec{H}$$

donde χ es la susceptibilidad magnética y es una cantidad adimensional la cual representa la tasa de cambio de la magnetización con el campo magnético externo.

El magnetismo es estudiado en dos formas: la primera es el magnetismo intrínseco, relacionado con las propiedades de las estructuras electrónicas; el segundo es el magnetismo técnico, relacionado con las propiedades y fenómenos de los dominios magnéticos [6].

Los dominios magnéticos son regiones dentro del material donde los momentos magnéticos se encuentran alineados en la misma dirección, es decir magnetizado enteramente de forma intrínseca debido a los campos moleculares[6]. Las fronteras entre dominios son espacios donde los momentos magnéticos se desplazan gradualmente hasta obtener la orientación que determina el dominio adyacente, la reorientación es generalmente entre 90 y 180 grados. Los cambios en la magnetización dentro del material se producen por los rearrreglos de los dominios, no solamente determinado por el campo magnético externo aplicado, sino también por la orientación del cristal o la temperatura. Cuando un material está desmagnetizado significa que los dominios se encuentran en direcciones aleatorias.

Los materiales se clasifican de acuerdo a su susceptibilidad como:

- Materiales diamagnéticos: $\chi < 0$
- Materiales paramagnéticos: $\chi > 0$
- Materiales ferromagnéticos: $\chi \rightarrow \infty$

2.1.1. Diamagnetismo

Es un magnetismo inducido como consecuencia del efecto de un campo magnético externo aplicado a los electrones de los átomos. Las órbitas electrónicas alrededor del núcleo pueden ser consideradas como corrientes, y cuando se aplica un campo magnético externo, ellas cambian debido al cambio del movimiento de los electrones modificando así su momento magnético. Por ley de Lenz la corriente inducida es tal que produce un campo magnético que se opone a la dirección del campo original, creando así una magnetización negativa y por ende su susceptibilidad ($\chi < 0$). Todos los materiales tienen diamagnetismo pero es muy débil comparado con otro tipo de propiedad magnética presente en ellos, y además es independiente de la temperatura [6].

2.1.2. Paramagnetismo

Un material paramagnético adquiere magnetización en presencia de un campo externo, y la pierde cuando éste es removido. Su magnetización es más débil que la de un ferromagneto y para valores bajos de campo magnético depende linealmente con el campo magnético. La susceptibilidad es positiva y pequeña e inversalmente proporcional a la temperatura como puede verse en la ecuación 2.1, conocida como la Ley de Curie:

$$\chi = \frac{C}{T} \tag{2.1}$$

donde C es la constante de Curie, T es la temperatura.

2.1.3. Ferromagnetismo

Los materiales ferromagnéticos, a diferencia de los materiales diamagnéticos y paramagnéticos descritos anteriormente, se caracterizan por presentar una magnetización espontánea aún sin aplicar un campo magnético. Los momentos magnéticos interaccionan entre si de tal manera que se ordenan paralelamente y poseen una temperatura de transición característica del material, por encima de la cual la magnetización espontánea desaparece y se comportan como sustancias paramagnéticas cuya susceptibilidad cumple la ley de Curie-Weiss, ecuación (2.2).

$$\chi = \frac{C}{(T - T_C)} \quad (2.2)$$

donde T_C es la temperatura de Curie, y generalmente a partir de esa temperatura surge un nuevo comportamiento magnético en el material.

En la Figura 2.1 se puede observar el comportamiento de la magnetización y del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura, donde M_S es la magnetización a $T = 0$, en la cual todos los momentos están alineados paralelamente, llamada magnetización de saturación. Luego cuando aumenta la temperatura se empiezan a desordenar los momentos magnéticos, hasta que a la temperatura de transición T_C , llamada temperatura de Curie, se desordenan completamente [7].

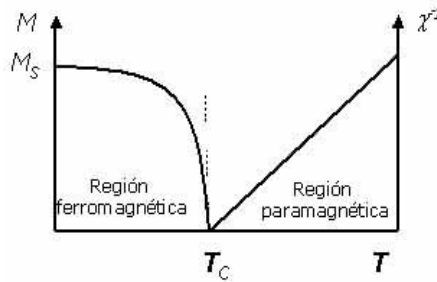


Figura 2.1: Magnetización e inverso de la susceptibilidad según la temperatura

Ejemplos de materiales ferromagnéticos: hierro, cobalto y níquel. El hierro posee una $T_C = 1043K$ y una $M_S = 1735kA/m$ ó $M_S = 221emu/g$.

Los cristales ferromagnéticos pueden tener una anisotropía magnetocristalina, lo cual significa que al aplicar un campo magnético H a un monocristal, se encuentra que la magnetización de saturación en función de H difiere, dependiendo de la orientación del cristal con respecto a la dirección del campo, encontrándose una direcciones de fácil imantación y otra de difícil imantación [6].

Otra característica importante de los materiales ferromagnéticos es la existencia de dominios magnéticos que conducen a la aparición de un ciclo de histéresis magnética. Según la figura 2.2, al ir aumentado el campo externo va aumentando la magnetización, allí los dominios se orientan gradualmente en el sentido del campo. Una vez que la mayoría se alinean, la magnetización aumenta muy lentamente, entonces se alcanza la *magnetización de saturación* (M_S), la cual ofrece un valor de la magnetización dentro de un dominio [6]. Una vez alcanzada la saturación se disminuye el campo externo hasta hacerse cero, entonces el material no regresa a su estado inicial quedando aún algo magnetizado, entonces se alcanza la *magnetización remanente* (M_R).

Seguidamente si se aumenta el campo magnético pero en sentido contrario, los momentos magnéticos vuelven a alinearse con el nuevo sentido del campo hasta llegar un momento donde la magnetización se anula, es decir los momentos o bien los dominios quedan ordenados aleatoriamente, entonces el valor del campo en ese punto es el *campo coercitivo* (H_C). Después si se sigue aumentando el campo se logra otra vez la saturación pero con los dominios orientados en sentido contrario y para completar el ciclo se vuelve a variar el campo, volviéndose a alcanzar el campo coercitivo y la magnetización de saturación inicial.

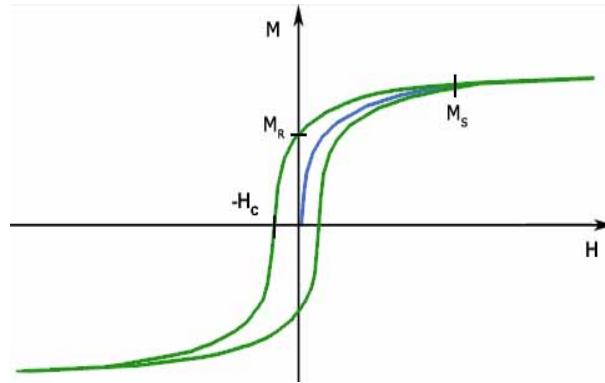


Figura 2.2: Ciclo de histéresis magnética

2.1.4. Antiferromagnetismo

Los materiales antiferromagnéticos son aquellos en los cuales sus momentos magnéticos se alinean alternadamente de forma paralela y antiparalela de tal modo que no poseen una magnetización espontánea. Pero al igual que los ferromagnetos, si presentan una temperatura de transición, llamada temperatura de Neel (T_N), por encima de la cual pasan a ser paramagnetos y la susceptibilidad cumple la ley de Curie modificada (ecuación 2.3) y por encima la susceptibilidad disminuye, como se ve en la figura 2.3:

$$\chi = \frac{C}{(T + T_N)} \quad (2.3)$$

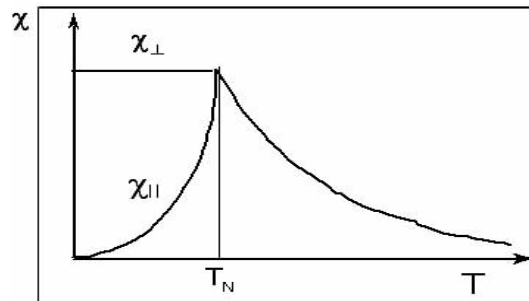


Figura 2.3: Susceptibilidad vs temperatura de un material antiferromagnético

Un antiferromagneto puede verse como un cristal que tiene dos subredes con los momentos de cada una orientados opuestamente, de tal forma que los momentos de los primeros vecinos de un átomo están alineados antiparalelamente a él [6]. Ejemplos de este tipo de materiales antiferromagnéticos son el manganeso y los monóxidos MnO, CoO y NiO. Existen otro tipo de materiales antiferromagnéticos, llamados antiferromagnetos itinerantes, como el cromo, que se caracterizan por presentar una modulación de la densidad de los espines electrónicos, llamadas ondas de densidad de espín, que poseen una frecuencia espacial que puede o no ser múltiplo de la constante de red.

2.1.5. Partículas monodominio

En materiales ferromagnéticos existe un tamaño crítico por debajo del cual no existen varios dominios magnéticos sino uno solo. Se encuentra que este tamaño está en el orden de los nanómetros entre 10 a 200 nm, dependiendo del tipo de material. Para el hierro metálico, suponiendo partículas esféricas, el tamaño crítico corresponde a un diámetro de 15 nm [8].

Según Stoner-Wolhfarth [8], al considerar un conjunto de partículas ferromagnéticas monodominio en forma de elipsoides y orientadas al azar, se encuentra que presentan un ciclo de histéresis similar al de los ferromagnetos de bulto, pero en este caso no se debe al movimiento de los dominios magnéticos con el campo magnético aplicado, sino a las anisotropías presentes en las partículas, por ejemplo la anisotropía cristalina o la anisotropía de forma, vea figura 2.4.

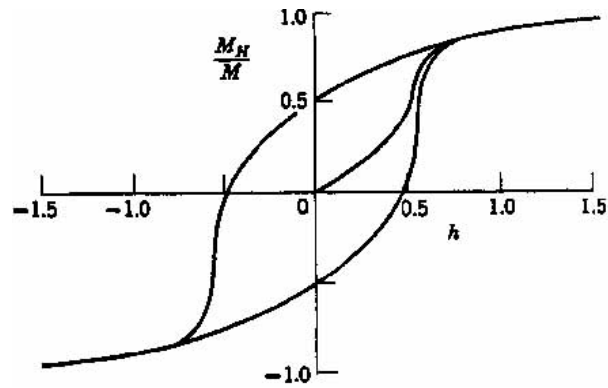


Figura 2.4: Ciclo de histéresis de partículas monodominio según Stoner-Wohlfarth

donde M_H es la componente de la magnetización a lo largo de H , M la magnetización de la partícula y donde K es la constante de anisotropía que depende del material [8].

Capítulo 3

Metodología Experimental

3.1. Molienda Mecánica (MM)

En la actualidad hay diversas formas de crear nanomateriales. Existen métodos químicos, como las reacciones de Combustión y Sol-Gel por ejemplo, y físicos como la molienda mecánica donde las reacciones ocurren en estado sólido. Esto trae como consecuencia la obtención de nuevos materiales donde sus componentes en principio pueden ser miscibles o no.

La Molienda Mecánica es una técnica de aleación en estado sólido donde la mezcla se lleva a cabo por el impacto de esferas de alta energía, consiguiéndose así una fusión a nivel atómico. Esta técnica fue desarrollada alrededor de 1966 por Benjamin y colaboradores en el Inco Paul D. America Research Laboratory, con el fin de producir aleaciones reforzadas por dispersión de óxidos (Oxide Dispersion Strengthened o ODS) de aleaciones a base de níquel para aplicaciones en turbinas de gas [9]. Básicamente el proceso de aleación se realiza por la continua soldadura y fractura del polvo al ser impactados por esferas con energías hasta del orden de los 20×10^3 joules, logrando en general que la aleación se forme por difusión atómica[9] [10]. Por MM se consigue forzar prácticamente una mezcla, a causa del gran estrés al que son sometidos los materiales, donde los átomos de un elemento son incrustados en la red cristalina del otro.

Las aleaciones por MM permiten además obtener un tamaño de grano nanométrico. La nanopartícula puede tener propiedades físicas (estructura cristalina, por ejemplo), químicas o magnéticas muy diferentes a la del bulto o de sus componentes primarios, en caso de una aleación. Cabe mencionar que las transiciones de fase pueden depender además de la temperatura que alcancen en la molienda y de la proporción de los componentes.

Dispositivos

El proceso de MM se logra por el impacto de esferas a alta energía contra los polvos en estado bulto. Para ello se usan los molinos y existen de distintos tipos:

Molino Triturador (Atrittor mill)

Consiste en un cilindro vertical el cual es cargado completamente con las esferas y el polvo, y el movimiento de las esferas es llevado a cabo por barras impulsadoras o imperadoras conectadas a un tubo vertical, el cual se hace rotar. Como consecuencia el polvo entre las esferas es triturado por cizallamiento. Comparado con otros molinos es el más lento debido al poco movimiento que tienen las esferas, lo cual ocasiona que se emplee más tiempo de molienda.

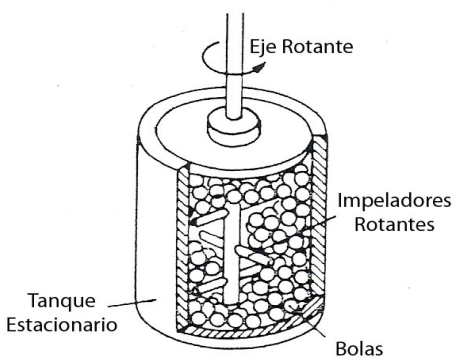


Figura 3.1: Molino Triturador

Molino Planetario

Presenta un disco o base donde se encuentran montados viales que contienen las esferas y polvos. El disco y el vial rotan con velocidades angulares en sentido contrario uno con respecto al otro. Como consecuencia las esferas molidoras se mueven debido a la fuerza centrífuga.

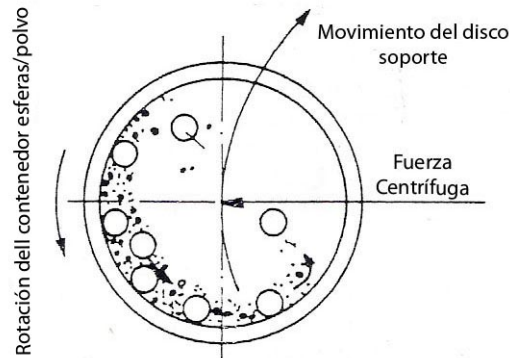


Figura 3.2: Molino Planetario: esquema del movimiento

Molino Vibratorio

En este tipo de molino el contenedor y los viales vibran en conjunto, a diferencia del molino planetario. El contenedor con los viales reciben impulsos en direcciones perpendiculares entre sí. Un molino vibratorio muy utilizado en los laboratorios es el SPEX Mill donde la vibración del vial es combinada con movimientos laterales que ocurren justo cuando las bolas impactan los extremos del vial, y es justo allí cuando también lo hacen con la muestra. Valores reportados muestran para el movimiento del contenedor, una amplitud de 50 mm y una frecuencia de 20 Hz en un molino vibratorio Spex 8000 [11].

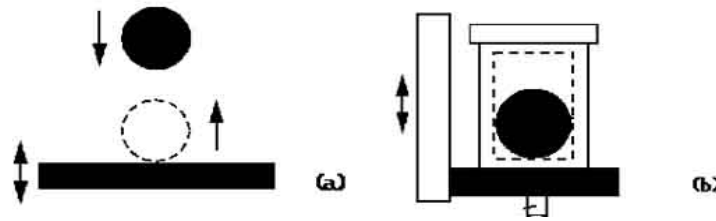


Figura 3.3: Molino Vibratorio: a) movimiento de las esferas y del vial. b) movimiento vial mas esferas

Molino Uniball

Está conformado por una célula donde se coloca el polvo y las esferas, el movimiento de estas últimas es en un plano y controlado por un campo magnético donde la dirección e intensidad puede ser variada. Dependiendo de donde esté ubicado el magneto se puede producir una alta energía de impacto o una baja energía de impacto [9]. Por ejemplo en el primer caso el magneto hace ganar altura a las esferas para así aumentar la energía cinética y así el impacto es mayor. A diferencia de otros molinos, en el Uniball puede ser controlada la velocidad de impacto y la frecuencia de movimiento de las esferas.

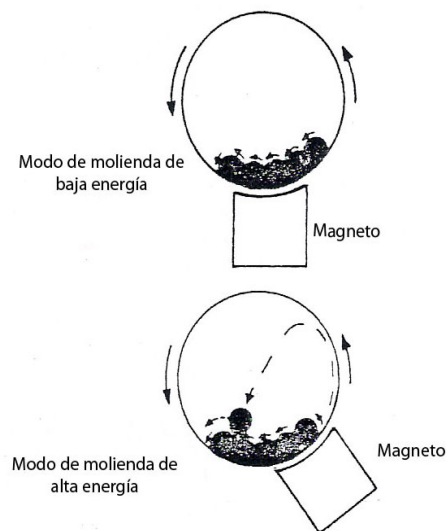


Figura 3.4: Molino Uniball

Parámetros de Molienda

Las características obtenidas por los nuevos materiales formados por MM dependen de varios parámetros de distinta naturaleza que las comparaciones entre los distintos trabajos realizados con este método son cualitativas. Aquí se mencionan:

- **Tipo de molino:** Ellos difieren en capacidad, eficiencia de molienda y características adicionales como el control de la temperatura, energía de impacto, entre otros [11]. La escogencia será de acuerdo a las necesidades que se tengan.
- **Material del medio de molienda y esferas:** Deben ser de un material de gran resistencia para soportar los impactos producidos durante la molienda. Pueden ser de distintos tipos, generalmente de acero inoxidable, aleaciones de carburo de tungsteno y cobalto, zirconia, ágata y corundum. Al impactar las bolas contra las paredes de los viales o medio de molienda pueden desprender material, por lo que se considera un factor de contaminación [11] [12]. Un modo de disminuirlo es procurando que el medio de molienda sea del mismo material del polvo. Por ejemplo si se desea hacer una aleación que contiene cobre, el vial debería ser de cobre [11].
- **Tiempo de Molienda:** depende del polvo o elementos a moler, si se sobrepasa el tiempo de molienda necesario para la formación de la aleación solo se consigue reducir aún más el tamaño del grano.
- **Temperatura de Molienda:** durante la molienda parte de la energía de las bolas se disipa en calor lo cual hace que aumente la temperatura [9]. Este es uno de los factores que influye en las transiciones de fases en los materiales, es decir cambios en la estructura cristalina, en donde la red puede pasar de ser una cúbica cuerpo centrado (bcc o fase α), por ejemplo, a una hexagonal compacta (hcp o fase ϵ). Una forma de controlar este parámetro es variando los intervalos de descanso en los molinos. Si se desea cambiar de fase cristalina debe realizarse

una molienda más continua para que aumente convenientemente la temperatura, por supuesto esto dependerá de las características del equipo.

- **Tamaño y distribución de las esferas en el vial:** las esferas deben tener el tamaño y masa suficiente para que puedan moverse dentro del vial y adquirir la necesaria energía cinética para el impacto.
- **La carga:** es la relación entre el peso de las esferas y el peso del polvo a ser colocados en el vial. Este factor es muy importante, la carga debe ser escogida adecuadamente para los molinos de alta energía, como el vibratorio y el uniball, de modo tal que no se limite el movimiento de las esferas, ya sea por ser demasiadas o por agregarle mucho polvo, lo cual disminuiría la energía de impacto. Siempre se procura que el peso de las esferas sea mayor, son comunes relaciones de peso carga/polvo de 7:1, 8:1 ó 10:1.
- **La atmósfera de molienda:** se escoge según sea los componentes, se puede escoger una atmósfera inerte con el fin de prevenir la oxidación de algunos materiales, o bien otra que evite la soldadura de las partículas a las paredes internas de los viales y tener un balance entre la soldadura y la fractura. En el primer caso puede lograrse con nitrógeno o argón, en el segundo con agentes de control de proceso o PCAs (sus siglas en inglés) los cuales son materiales orgánicos en su mayoría, como metanol, tolueno, entre otros [9].

Proceso de aleación

Como se explicó anteriormente el proceso de aleación consiste en principio en la continua fractura y soldadura del polvo al ser impactado por las esferas. Este fenómeno varía según el tipo de material a ser combinado, es decir si son componentes dúctiles, frágiles o una combinación de ambos [9].

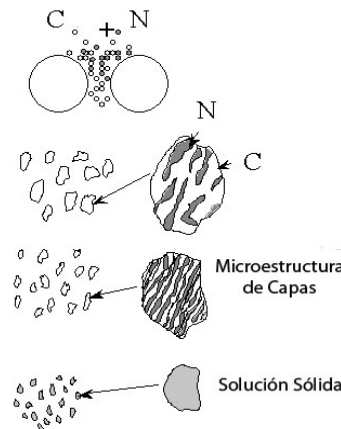


Figura 3.5: Proceso general de formación de nanopartículas por molienda mecánica en un sistema dúctil/dúctil.

Sistemas dúctil/dúctil

En este tipo de materiales, entre los cuales se encuentran el hierro y el cromo, se encuentra cinco fases en la formación de la aleación, figura 3.5:

1. *Compresión*, en donde las partículas al encontrarse entre las esferas son prácticamente aplastadas formando pequeñas láminas.
2. *Soldadura*, en donde se forman microestructuras de capas, en principio se aumenta el tamaño de la misma.
3. *Fracturación*, se produce la reducción del tamaño.
4. *Soldadura aleatoria*, en donde se produce una soldadura aleatoria de las distintas colonias de microestructuras de capas.
5. *Difusión*, en donde un elemento empieza a introducirse dentro de la red cristalina del otro.

Según el trabajo realizado por Benjamin y Violin [9], la aleación comienza al final de la fracturación, donde un elemento comienza a difundirse en otro ayudado por el aumento de temperatura, por la repetida deformación y por las capas alternadas en donde los átomos de un elemento tienen un camino corto para difundirse. Ejemplos de este tipo de sistema son las aleaciones de Ni-Cr, Cu-Ni, Cu-Zn [9].

Sistemas dúctil/frágil

En este tipo de aleaciones, el material dúctil es aplastado hasta formar las capas mientras que el frágil es fragmentado, este último es soldado a las capas del material dúctil. Durante la soldadura y fractura las finas partículas del material frágil tienden a difundirse dentro de la red cristalina del componente dúctil. Cabe mencionar que esto ocurre si el componente frágil tiene algo de solubilidad de equilibrio en la contraparte dúctil. Como ejemplos de estos sistemas tenemos las aleaciones de Nb_3Ge , Nb_5Ge_2 y TiB_2 [9].

Sistemas frágil/frágil

De este tipo de sistema no se ha estudiado muy bien el proceso de aleación [9], pero esta ha sido exitosamente demostrada en el sistema Si-Ge [9]. Una de las presunciones es que el aumento de la temperatura durante la molienda de alta energía ayuda a producir la difusión de las partículas fragmentadas de los elementos frágiles.

3.1.1. Preparación de las muestras

La aleación del $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ fue llevada a cabo por molienda mecánica. La naturaleza de la aleación es un sistema dúctil/dúctil por las características del hierro y del cromo. Los porcentajes de pureza fueron de 5n y 4n respectivamente.

Para estudiar la cinética de formación se tomaron muestras a distintos tiempos de molienda: 2, 5, 10, 20 y 30 horas. Se realizó hasta treinta horas debido a la referencia de trabajos anteriores donde reportan la formación de la aleación para ese tiempo [1]. Los parámetros de molienda fueron los siguientes:

- **Tipo de molino:** SPEX Mill 8000, es del tipo vibratorio, figura 3.6 el cual se halla en el Departamento de Ingeniería III del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas IVIC. El contenedor soporta hasta cuatro viales, ver figura 3.7 y 3.8. La altura de cada vial es de 4.51cm (incluyendo la tapa) y un diámetro interno de 1.26cm, están hechos de acero y se lavaron con un limpiador por ultrasonido y fueron secados con aire para evitar cualquier resto de humedad que pudiera provocar la oxidación del hierro.



Figura 3.6: SPEX 8000 mill con cubierta abierta

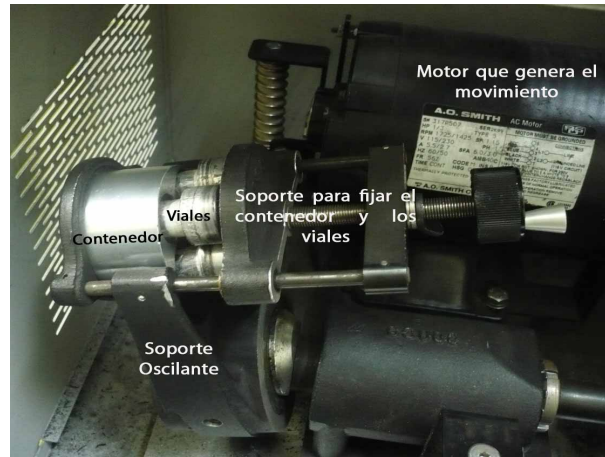
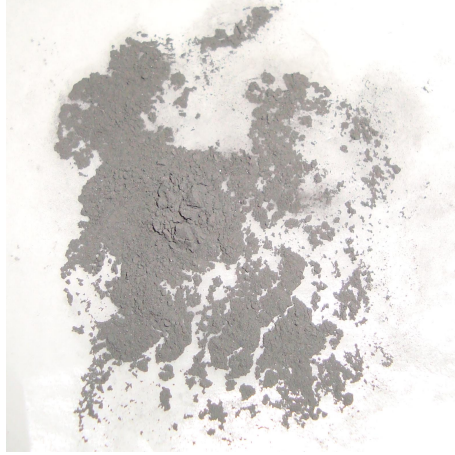


Figura 3.7: SPEX 8000 mill parte interna



Figura 3.8: SPEX 8000 mill, vial con las bolas esferas

- **Temperatura:** 310 K aproximadamente. Para evitar el aumento gradual de la temperatura y conservar la estructura bcc de la aleación, por cada hora de molienda hubo un intervalo de 30 minutos de descanso en el equipo.
- **Entorno inerte:** nitrógeno en gas (N_2).
- **Horas de molienda:** 2, 5, 10, 20 y 30 horas. La apariencia a simple vista en cada una de las muestras era la misma como la mostrada en la figura 3.9.

Figura 3.9: Fe₈₀Cr₂₀ a 20 horas de molienda

- **Relación de peso esferas/ polvo o carga:** 7:1. A cada vial se le introdujo dos esferas donde ambas poseían una masa de 7gr y cada una un diámetro de 0.95cm. El peso del material en bulto Fe₈₀Cr₂₀ agregado a cada vial es de 1 gr , la cantidad de material a mezclar de hierro y cromo se hizo con la relación de porcentaje atómico el cual viene expresado por:

$$\%X = \frac{\text{moles de X}}{\text{moles totales}} = \frac{\text{moles de X}}{\text{moles de Y} + \text{moles de X} + \dots}$$

Si se desea hacer para dos elementos:

$$\%X = \frac{\frac{P_X}{PA_X}}{\frac{P_X}{PA_X} + \frac{P_Y}{PA_Y}} \quad (3.1)$$

Donde $\%X$ es el porcentaje atómico deseado del elemento X . Los pesos normales del elemento X como del elemento Y están expresados por P_X y P_Y , por último PA_X y PA_Y son sus pesos atómicos. El cálculo en la ecuación 3.1 se realiza para cada elemento que formará parte de la aleación. Si se quiere 1 gramo del compuesto o aleación se emplea 3.2 proveniente de 3.1.

$$X(gr) = \frac{\%X \cdot PA_X}{(\%X \cdot PA_X) + (\%Y \cdot PA_Y)} \quad (3.2)$$

Donde $X(gr)$ es la fracción de un gramo de masa del elemento X que corresponde al porcentaje atómico requerido. Las masas teóricas correspondientes al

porcentaje atómico de 80 % de hierro y 20 % de cromo para formar 1 gramo de mezcla, sabiendo que el peso atómico del Fe y Cr son respectivamente 55,847 y 51,966, fueron:

$$Fe(gr) = \frac{80 \cdot 55,847}{(80 \cdot 55,847) + (20 \cdot 51,966)} = 0,8112gr$$

$$Cr(gr) = \frac{20 \cdot 51,966}{(80 \cdot 55,847) + (20 \cdot 51,966)} = 0,1888gr$$

Para cada tiempo de molienda se utilizó un gramo de mezcla. Con el fin de disminuir errores se pesó en conjunto la masa a colocar en los viales la cual fue aproximadamente seis gramos (multiplicando por seis los valores anteriores se hierro y cromo), cinco gramos correspondían a los utilizados para elaborar las muestras y un gramo de excedente. Luego se distribuyó un gramo para cada vial. Se usó una balanza analítica Mettler H51AR con una apreciación de 0,0001 gr y se homogeneizó la mezcla empleando una túrbula.

3.2. Difracción de Rayos X (DRX)

Estructura Cristalina

Un cristal es una colección de átomos ordenados de forma periódica con simetría invariante frente a traslaciones y rotaciones. Los mineralogistas fueron los primeros en darse en cuenta de la existencia de la periodicidad en los cristales. Luego en 1912 fue corroborado por Max Von Laue y colaboradores con los primeros experimentos de difracción de rayos X [7].

Una agrupación específica de átomos definida como unidad estructural es llamada *base* y el enfoque matemático de puntos a la cual está asociada la base es denominada *red*, juntos forman la *Estructura Cristalina*. La red en tres dimensiones puede ser definida por tres vectores $\vec{a}$, $\vec{b}$ y $\vec{c}$, los cuales hacen que el cristal se vea igual desde un punto $\vec{r}$ y otro $\vec{r}'$ trasladado por vectores múltiplos de $\vec{a}$, $\vec{b}$ y $\vec{c}$. Estos vectores definen la *celda unitaria* o *primitiva* la cual llena el espacio por operaciones de traslación [7]. La escogencia del tipo de celda se hace cuando se adapta más a la distribución de los átomos en el cristal.

Existen varios sistemas de celdas unitarias definidos por la intersección de los vectores $\vec{a}$, $\vec{b}$ y $\vec{c}$ y los ángulos entre ellos (α, β, γ), son denominados *redes de Bravais* y los hay en dos y tres dimensiones. En 3D se tiene varios tipos como puede verse en la tabla 3.1; donde se especifican los distintos sistemas, en la figura 3.10 se muestra la celda unitaria más general: la triclinica.

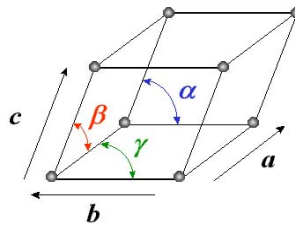


Figura 3.10: Celda Unitaria en tres dimensiones

Sistemas	Parámetros de red	Ángulos
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$
Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$

Tabla 3.1: Sistemas de Celdas Unitarias

Cada celda tiene varias características generales: el número de átomos por celda, que expresa el total de átomos enteros y fracciones de átomo dentro de la celda; la eficiencia de empaquetamiento, donde se indica la relación entre el volumen ocupado por los átomos en la celda y el volumen de la misma; y el número de coordinación, que representa el número de átomos vecinos más cercanos a cada punto de la red [13].

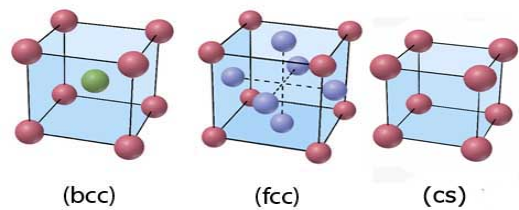


Figura 3.11: Algunas celdas unitarias: cúbica de cuerpo centrado (bcc), cúbica de cara centrada (fcc) y cúbica simple (cs)

Para realizar un tratamiento un poco más matemático de las redes se usa el *espacio recíproco*, el cual es una representación de la red real en el espacio de Fourier. Esta escogencia es debida a la periodicidad de los átomos presentes en el cristal y en general buena parte el estudio de los sólidos se hace empleando este espacio. Los vectores que

definen la celda unitaria en la red real son expresados como una suma, $\vec{T} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$; y en la red recíproca pueden ser $\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$, donde los coeficientes (m, n, p) y (h, k, l) son enteros, estos últimos son los recíprocos de los primeros.

Cada celda unitaria posee su vector $\vec{G}$ característico, el mismo se puede expresar en función de los vectores de la red real conociendo las relaciones de $\vec{a}$, $\vec{b}$ y $\vec{c}$ con los de la red recíproca, $\vec{A}$, $\vec{B}$ y $\vec{C}$:

$$\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V_c} ; \vec{B} = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V_c} ; \vec{C} = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V_c}$$

Donde V_c es el volumen de la celda. Como ejemplo, para una red cúbica donde $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ el vector $\vec{G}$ de la red recíproca sería:

$$\vec{G}(hkl) = \frac{2\pi}{a}(h\hat{x} + k\hat{y} + l\hat{z}) \quad (3.3)$$

Para una hexagonal es:

$$\vec{G}(hkl) = \frac{2\pi}{a} \left(h\hat{x} + \frac{h+2k}{\sqrt{3}}\hat{y} + \frac{l}{c}\hat{z} \right) \quad (3.4)$$

La orientación y posición de un plano en el cristal es determinada por tres puntos en el plano o un vector normal a él, dicho plano es expresado en función de los vectores de la red real $\vec{a}$, $\vec{b}$ y $\vec{c}$, siguiendo dos reglas [7][13]:

- En base a los ejes de la red se encuentran los interceptos de los vectores $\vec{a}$, $\vec{b}$ y $\vec{c}$ y se hallan las constantes o parámetros de red $(a, b \text{ y } c)$, estas constantes representan las longitudes de las aristas de la celda.
- Se toman tres puntos del plano que se encuentren en los ejes de la celda y sean múltiplos de $\vec{a}$, $\vec{b}$ y $\vec{c}$, se hallan los recíprocos de esos números y se reducen a tres enteros que posean la misma razón o relación. Esos números son llamados **Índices de Miller** y se denotan como (hkl) ; ellos representan las coordenadas

en el espacio recíproco de los planos[13]. Para un cristal con interceptos en $3\vec{a}$, $2\vec{b}$ y $2\vec{c}$ sus recíprocos son $\frac{1}{3}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$, buscando el mínimo común múltiplo entre ellos $(\frac{2}{6}, \frac{3}{6}, \frac{3}{6})$ se puede obtener recíprocos mayores con la misma razón, pero se toman los enteros más pequeños, entonces sería (233) los índices de Miller y definen al plano y a la familia de planos paralelos a él. Si uno o los interceptos ocurre en un eje negativo se tiene un plano con índice negativo y se denota con una barra superior en el índice, como $(h\bar{k}l)$ por ejemplo. La familia de planos (100) de una red cúbica puede verse en la figura 3.12.

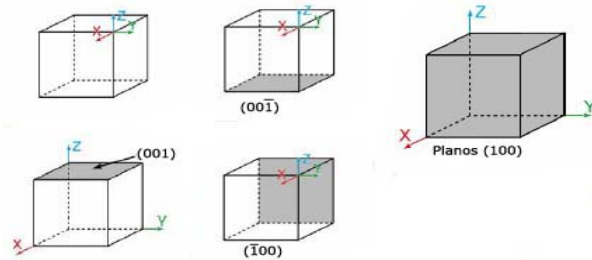


Figura 3.12: Familia de planos (100) de la red cúbica

Difracción de Rayos X

Una familia de planos muestra una perspectiva de los átomos de un cristal, los planos de átomos se encuentran distanciados entre ellos por una distancia d denominada *distancia interplanar*. Cuando una onda electromagnética plana incide en una familia de planos, los átomos de cada plano emiten radiación electromagnética a la misma frecuencia pero con fases distintas, dichos rayos son encontrados por interferencia constructiva debido a las reflexiones de los planos paralelos y esto sucede cuando la diferencia de camino es un número entero n de la longitud de onda.

W. L. Bragg se dio cuenta de esto en 1913, y estableció que la diferencia de camino de los rayos reflejados es $2d\sin\theta$ (figura 3.13) y tiene una proporción con el orden de difracción n y la longitud de onda λ . Esto es conocido como la Ley de Bragg (ecuación

3.5) y se satisface para $\lambda \leq 2d$. Para ciertos valores del ángulo θ se produce difracción y las reflexiones son detectadas a un ángulo 2θ medido con respecto al haz incidente [7][13].

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.5)$$

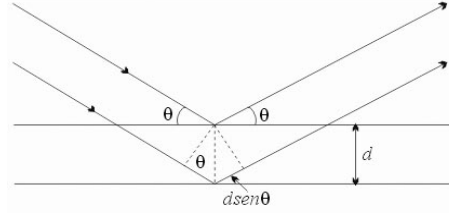


Figura 3.13: Reflexiones en los planos de cristal

La distancia interplanar depende del vector $\vec{G}$ del espacio recíproco (ecuación 3.6) y por ende de los índices de Miller, entonces para cada estructura cristalina se tiene una d distinta. Las ecuaciones 3.7 y 3.8 expresan, como ejemplo, las distancias interplanares de la estructura cúbica y la hexagonal respectivamente.

$$d = \frac{2\pi}{\vec{G}(hkl)} \quad (3.6)$$

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.7)$$

$$d = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}} \quad (3.8)$$

Para estudiar cristales por medio de la difracción se puede hacer a través de la Ley de Bragg, donde se debe cumplir que $\lambda \leq 2d$ como se mencionó anteriormente. Para ello la longitud debe ser del orden del intersticio entre los átomos y eso se logra empleando ondas electromagnéticas en el rango de los Rayos X, las cuales son del orden de los angstroms ($10^{-10}m$).

En la producción de Rayos X se emplea un tubo al vacío el cual se encuentra conectado a un generador de alto voltaje (del orden de los kilovoltios), que produce una diferencia de potencial entre una placa de metal puro y un filamento por donde pasa una corriente pequeña (del orden de los miliamperios). Al pasar la corriente por el filamento se emiten electrones por efecto termoiónico, dichos electrones son acelerados por la gran diferencia de potencial donde al chocar con la placa de metal (generalmente de cobre, cobalto o cromo) se frenan súbitamente produciendo la radiación de frenado o de Brehmsstrahlung y la extracción de electrones de la capa del metal.

Por tener esos electrones incidentes una energía superior o igual a la energía crítica de ionización, la cual es la mínima energía para remover un electrón de la placa de metal, los electrones ubicados en las capas externas intentan ocupar el lugar vacío dejado por los que fueron extraídos, produciéndose así los Rayos X. Estas radiaciones son características del metal y son denominados K_α y K_β , donde el primero es el de mayor intensidad (figura 3.14), y su energía viene dada por la ecuación 3.9 [14].

$$E_{K_\alpha} = E_K - E_{L_{III}} \quad (3.9)$$

Donde E_{K_α} es la energía del rayo X correspondiente a la radiación K_α , E_K es la energía de ionización para extraer un electrón del metal encontrado en la capa K, $E_{L_{III}}$ es la energía del electrón en la capa L_{III} que viene a ocupar el lugar vacante dejado por el electrón extraído de la capa K

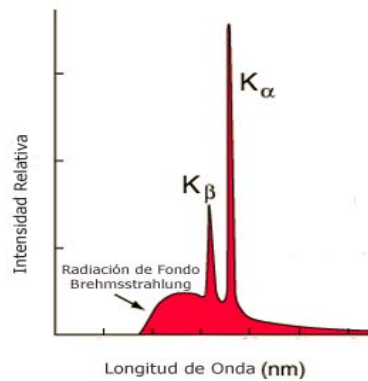


Figura 3.14: Rayos X característico

La mayoría de los difractómetros usan la radiación K_{α} , por ende usan filtros para eliminar la radiación de frenado, y la K_{β} . Un difractómetro de Rayos X está compuesto básicamente del tubo emisor de Rayos X, una base donde se coloca la muestra y un goniómetro al cual va acoplado un detector de centelleo. Éste último se alinea de tal modo que se encuentra a un ángulo 2θ con respecto al haz incidente, para así detectar las reflexiones, como puede verse de forma básica en la figura 3.15. En la figura 3.16 se observa un ejemplo de un patrón de difracción de Rayos X, el de hierro .

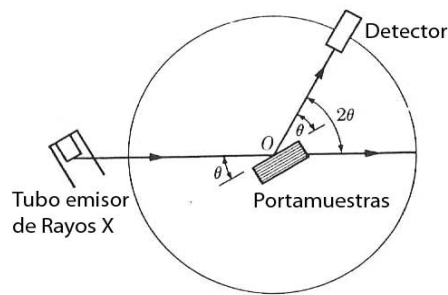


Figura 3.15: Esquema básico de un difractómetro de Rayos X: un goniómetro sobre el que se mueve un detector, la base o portamuestras y el tubo emisor de rayos X

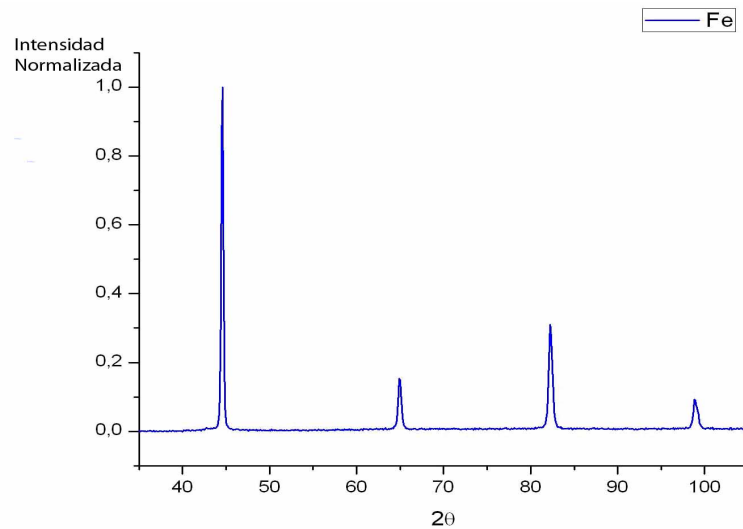


Figura 3.16: Patrón de difracción de Rayos X del Hierro Puro

En los patrones de difracción los picos de Bragg presentan un ensanchamiento β

debido principalmente a tres factores:

- **El instrumento:** cuando se tiene una muestra pura y de tamaño considerable (mínimo del orden de las micras) posee numerosos planos que aumentan la exactitud de la rayos difractados de Bragg. Idealmente los difractogramas deberían ser formas representadas por funciones delta de Dirac. El instrumento influye en varias formas, en parte por el tamaño de la abertura de la fuente de rayos X, por la alineación del goniómetro, o bien de la transparencia de la muestra, entre otros [15]. Por ende debe ser corregido en los patrones de difracción sustrayéndolo del ancho experimental. La forma de hacerlo dependerá del modo en el cual fueron ajustados los picos de difracción. Si fue usada una función lorentziana se resta directamente el ancho instrumental al experimental (ec. 3.10). En caso de emplear una gaussiana, sería la raíz cuadrada de la diferencia de sus cuadrados (ec. 3.11).

$$\beta = \beta_{exp} - \beta_{inst} \quad (3.10)$$

$$\beta^2 = \beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2 \quad (3.11)$$

Donde β es al ancho real debido al tamaño y a la deformación del cristal, β_{exp} representa el ancho experimental obtenido en el difractograma y β_{inst} es el ancho instrumental. Este último es determinado de un patrón de DRX en una muestra estándar.

- **Reducción del tamaño de la partícula:** Al reducirse el tamaño lo hace igualmente el número de planos paralelos, disminuyendo así la contribución de las reflexiones de Bragg y por ende produciendo un ensanchamiento. Una forma de relacionar el tamaño de grano y el ensanchamiento del pico de difracción es por medio de la ecuación de Scherrer (ecuación 3.12), la cual es aplicable sólo para partículas nanométricas, es decir lo suficientemente pequeñas para que la condición de Bragg no sea cero[16], cuando se tienen cristales con tamaño en ese

orden son llamados cristalitos.

$$\beta_t = \frac{K\lambda}{t\cos\theta} \quad (3.12)$$

donde β_t es el ancho experimental debido al tamaño del cristalito; λ es la longitud de onda usada para la difracción de Rayos X; t es el tamaño o longitud del grano perpendicular a la familia de planos con reflexiones de Bragg; θ es el ángulo de Bragg; y K es una constante adimensional que toma valores entre 0.62 a 2.08. El valor más usado de K es de 0.9 para cristalitos con forma esférica.

- **Deformación:** se tiene dos tipos de deformación o microdeformación (si hablamos de cristalitos): elástica y plástica, en la primera una vez que el material se le deja aplicar el estrés el daño es completamente reversible, en la segunda el material es deformado permanentemente produciendo en los cristalitos imperfecciones como vacancias, dislocaciones o desplazamientos de las celdas unitarias, cambios en las familias de planos y en las distancias interplanares. En general se expresa según la ecuación 3.13.

$$\beta_d = \eta \tan\theta \quad (3.13)$$

donde β_d es el ancho experimental debido a la deformación, η es la deformación y θ el ángulo de Bragg [15].

3.2.1. Análisis de Williamson-Hall

Como se indicó arriba el ensanchamiento de las líneas de difracción es realmente debido al tamaño de la partícula y a la deformación del cristalito (ec. 3.14). El método de Williamson-Hall considera ambos, empleando la ecuación de Scherrer y la ecuación de la deformación, tomando en cuenta todos los ángulos de Bragg en el difractograma.

$$\beta = \beta_t + \beta_d \quad (3.14)$$

Sustituyendo los valores 3.12 y 3.13 y multiplicando ambos lados de la ecuación por $\cos\theta$ se obtiene:

$$\beta = \frac{K\lambda}{t\cos\theta} + \eta\tan\theta \quad (3.15)$$

$$\beta \cos\theta = \frac{K\lambda}{t} + \eta\sin\theta \quad (3.16)$$

La ecuación 3.16 tiene la forma $y = mx + b$. Graficando $\beta\cos\theta$ en función de $\sin\theta$ se obtiene una recta cuya pendiente representa la deformación y el punto de intersección es inversamente proporcional al tamaño de grano [15].

DRX del $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$

La Difracción de Rayos X de las muestras de $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ a 0, 2, 5, 10, 20 y 30 horas de molienda al igual que para el hierro puro, se realizó en el Instituto de Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ciencias de la UCV.

El equipo usado fue un difractómetro BRUKER modelo D8 Advance, ver figura 3.17 y 3.18, el cual posee un goniómetro y un tubo emisor de Rayos X fijo, solo se mueve el detector y la muestra, esta última puede también hacerse rotar permitiendo obtener una mayor detección de las reflexiones de los distintos planos de los cristales. La radiación del tubo es la K_{α} del cobre ($\lambda = 0,15405 \text{ nm}$). Para todas las muestras de $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ más la muestra de hierro puro se les aplicó un barrido (2θ) desde 35° a 105° , con un paso (incremento en grados del movimiento del detector) de $0,1$ grados y a una velocidad de $1^{\circ}/\text{min}$. La corriente aplicada al filamento del tubo fue de 20 mA y el voltaje acelerador de 45 KV .



Figura 3.17: Difractómetro Bruker D8

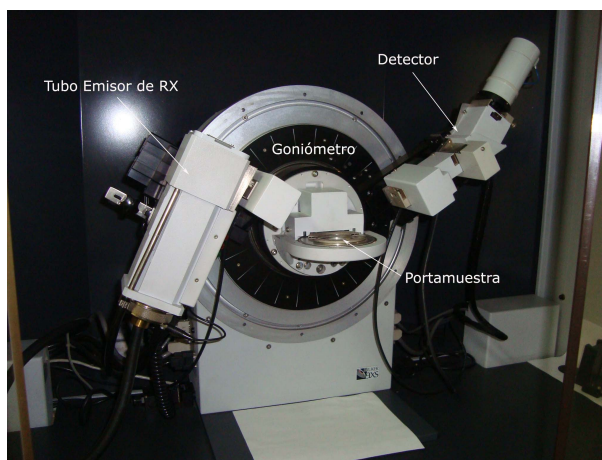


Figura 3.18: Difractómetro Bruker D8 parte interna: tubo emisor, goniómetro, porta muestra y detector

Tomando 100 mg de cada muestra, se mezcló con etanol o acetona (no reaccionan y se evaporan rápidamente) en un dispositivo adaptado al portamuestra, al precipitarse la el material se lograba una distribución uniforme sobre el portamuestra.

Una vez tomado los difractogramas obtuvimos el parámetro de red, y por medio del análisis de Williamson-Hall se halló el tamaño de grano y la deformación.

Parámetro de Red

El parámetro de red fue calculado para cada muestra incluyendo el hierro puro, siguiendo el siguiente procedimiento:

- Con los ángulos de Bragg de cada difractograma calculamos los valores de $\sin^2\theta$ y se dividieron por los primeros cinco valores de $(h^2 + k^2 + l^2)$, correspondientes a una cúbica simple (sc), una cúbica cuerpo centrado (bcc) y una cúbica cara centrada (fcc).

- En la sección (sc, bcc o fcc) donde los valores de $\text{sen}^2\theta/(h^2 + k^2 + l^2)$ fueron prácticamente iguales, se consideró la muestra de este tipo. Después en base a los hkl de la bcc se hallaron los parámetros de red para cada ángulo de Bragg del difractograma.

Análisis de Willason-Hall

Cada uno de los difractogramas de las muestras fueron analizados usando la herramienta computacional Origin 8. Donde cada pico fue ajustado por una función Pseudo-Voigt ($F_{PV}(x)$), la cual es una combinación de una función gaussiana ($f_G(x)$) y una lorentziana ($f_L(x)$), afectados por un parámetro de peso (ϕ) como puede verse en la ecuación 3.17 y 3.18; x representa el ángulo 2θ , w_L y w_G representan los anchos a media altura de las funciones lorentziana y gaussiana respectivamente [15].

$$F_{PV}(x) = \phi f_L(x) + (1 - \phi) f_G(x) \quad (3.17)$$

$$F_{PV}(x) = \phi \frac{F(0)}{1 + 4 \frac{x^2}{w_L^2}} + (1 - \phi) F(0) e^{-4 \ln 2 \frac{x^2}{w_G^2}} \quad (3.18)$$

Se usó esta función porque era la que se ajustaba más (según el programa Origin 8 usado) a los datos obtenidos, más que las funciones lorentziana y gaussiana por individual. Luego se calculó el área bajo la curva y la intensidad del pico, con el fin de hallar el ancho a media altura por el método del ancho integral, ec 3.19:

$$\beta = A/I_0 \quad (3.19)$$

Donde A es el área bajo la curva e I_0 es la intensidad del pico de difracción. De esta forma a los valores de β hallados se les sustrae el error instrumental obtenidos de los anchos de los picos del difractograma del hierro puro. En los ajustes de los picos de difracción con la Pseudo-Voigt, la parte lorentziana tuvo mayor peso (ϕ), entre 50 y 80 %, por ende la corrección instrumental se hizo empleando la ecuación 3.10. Una vez hallado los valores de β y el ángulo de Bragg, expresados en radianes, se procedió

a graficar $\beta \cos \theta$ vs $\sin \theta$. De las intersecciones con los ejes se calculó el tamaño de grano y de la pendiente de la curva la deformación siguiendo la ecuación 3.16. El valor de K usado fue de 0.9 el cual supone partículas esféricas, entonces idealmente los puntos deberían tener prácticamente una tendencia lineal. No siempre sucede así y generalmente los valores muy desplazados no se toman en cuenta en el ajuste [16].

3.3. Espectroscopía Mössbauer

Efecto Mössbauer

Absorción Resonante

Cuando un ente vibra a su frecuencia natural y es capaz de estimular la vibración a la misma frecuencia en otro ente ocurre el fenómeno de resonancia. Un ejemplo sencillo lo tenemos con una serie de péndulos conectados a través de un hilo, procurando que dos de ellos poseen igual longitud; al poner oscilar un péndulo seguidamente se puede notar la oscilación del que posee la misma longitud, entonces se dice que ambos entran en resonancia y se mueven a la misma frecuencia.

A nivel cuántico, si tenemos un átomo de sodio, por ejemplo, cuando ocurre una transición electrónica de un estado excitado a otro estable se puede emitir un fotón de energía $h\nu$, si dicho fotón incide en otro átomo de sodio produce una transición a un estado excitado generándose otro fotón con la misma energía $h\nu$, entonces se obtiene una absorción resonante. El Efecto Mössbauer es la absorción resonante de los núcleos sin retroceso y fue descubierto por Rudolf L. Mössbauer en 1957 [17].

Emisión de Rayos Gamma por los núcleos

Mössbauer estudió la absorción resonante de los rayos gamma en los núcleos y para ello empezó aplicando la conservación de momento, en principio ensayó con un núcleo moviéndose a una velocidad V , el cual después de emitir el rayo gamma sufre un retroceso en una sola componente como la horizontal (x). La conservación antes y después de la emisión nos dice:

$$mV_x = E/c + m(V_x - v) \quad (3.20)$$

$$mV_y = mV_y \quad (3.21)$$

$$mV_z = mV_z \quad (3.22)$$

Donde v es la velocidad de retroceso del núcleo después de emitir el rayo gamma obtenida de la ecuación 3.20

$$v = \frac{E}{mc} \quad (3.23)$$

Considerando la conservación de la energía en el núcleo:

$$E_0 + \frac{1}{2}m(V_x^2 + V_y^2 + V_z^2) = E + \frac{1}{2}m((V_x + v)^2 + V_y^2 + V_z^2) \quad (3.24)$$

Donde E_0 es la energía del núcleo en un estado excitado, E es la energía del rayo gamma emitido y los segundos términos en cada miembro de la igualdad representan las energías cinéticas del núcleo antes y después de la emisión.

$$E_0 - E = mvV_x + \frac{1}{2}mv^2$$

Definiendo:

$$E_R = \frac{1}{2}mv^2 ; \delta E = E_0 - E$$

Obtenemos

$$\delta E = E_R - \frac{EV_x}{c} \quad (3.25)$$

El segundo término representa el efecto Doppler, el cual puede explicarse por la velocidad aleatoria térmica que poseen los átomos.

La energía perdida por retroceso es pequeña comparada con la energía del rayo gamma, pero se hace significativa cuando se compara con el ancho de línea del mismo, este representa la precisión o incertidumbre, y depende del núcleo. El ancho de línea (Γ) se rige por el principio de incertidumbre de energía y tiempo de Heisenberg, es el mismo para un estado nuclear excitado como para el rayo gamma, por ende corresponde al

rango de energía donde el núcleo está en el estado excitado E_0 y al tiempo de vida media de dicho estado ($\tau_{1/2}$).

En un átomo libre, si la energía de retroceso E_R es mucho mayor que el ancho de línea no ocurre la absorción resonante, viéndolo de la siguiente forma, para que se produzca la resonancia se debe emitir un rayo gamma que contenga la energía exacta para que en el absorbedor se pueda pasar de un estado estable al estado E_0 excitado y emitir un rayo gamma con la misma energía. Al haber retroceso se pierde energía y si esta tiene una incertidumbre más pequeña que E_R esto hará que ningún valor de la incertidumbre caiga dentro del valor E_0 requerido, es decir que $E_0 = E$ [17].

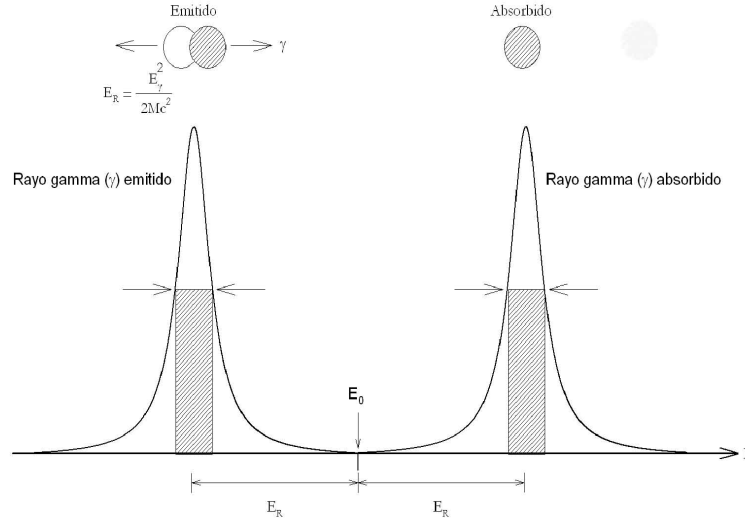


Figura 3.19: Anchos de línea de los rayos gamma absorbido y emitido separados por la energía de retroceso

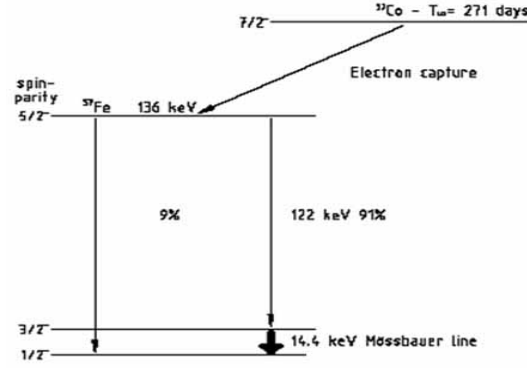
Experimentalmente Mössbauer se dio cuenta del efecto en 1957 al observar una mayor dispersión de rayos gamma de Ir^{191} en Ir que en Pt a bajas temperaturas. Él se dio cuenta desde un punto de vista cuántico que si la energía E_R es menor que la energía vibracional en la red del sólido o energía del fonón, entonces la red del sólido no podía ser excitada de forma arbitraria, por ende producía una mayor dispersión. Se le llamó evento de cero fonón donde el número cuántico n se anula. Esto debido a

que en la emisión de rayos gamma esta acompañada por la transferencia de fonones de energía $(0, \pm\hbar\omega, \pm2\hbar\omega, \dots)$ a la red, según el modelo del sólido de Einstein [17]. Al estar el átomo ligado a un sólido la energía de retroceso es disminuida, por lo cual puede llegar a ocurrir la absorción resonante.

La propiedad de cero fonón en los rayos gamma es debido a lo suficientemente pequeña que es la energía de retroceso transferida por el rayo gamma como para no perturbar la red. Para realizar experimentos se debe tener un rayo gamma lo más preciso posible, es decir con un ancho de línea pequeño y con un tiempo de vida media conveniente. Entonces lo recomendable es tener un isótopo que combine estas dos características en el primer estado excitado, el ^{57}Fe cumple con ellas y sus propiedades pueden verse en la tabla 3.2, experimentalmente para conseguirlo se usa una fuente de ^{57}Co que decae a ^{57}Fe (el cual es un isótopo estable), como puede verse en la figura 3.20. Pero la elección final del tipo de isótopo a usar depende del tipo de absorbedor o muestra a estudiar [17].

	Estado estable	Primer estado excitado
Energía (KeV)	0	14,36
Espín y Paridad	$1/2^-$	$1/2^-$
Momento Magnético (nm)	0,0903	-0,153
Momento cuadrupolar (barns)	0	0,29
Tiempo de Vida media	Estable	$1,4 \times 10^{-7}$

Tabla 3.2: Propiedades del ^{57}Fe

Figura 3.20: Decaimiento ^{57}Co a ^{57}Fe

Efecto Mössbauer para estudiar las estructuras hiperfinas en los núcleos

Desplazamiento Isomérico (DI)

Es también llamado Interacción Monopolar Eléctrica, y viene de la interacción electrostática de los núcleos con los electrones tipo s que los rodea y penetra, esto depende del radio nuclear de un estado estable a uno isomérico o excitado. Si se quiere ver como es la energía electrostática entre un nivel de energía nuclear a un radio específico, primero se define un núcleo uniformemente cargado de radio R y una densidad electrónica ρ distribuida uniformemente en el núcleo. Para simplificar se estudia la interacción electrostática tomando en cuenta la misma carga tanto en el nivel nuclear y el radio R . Los potenciales electrostáticos en ambos vienen dados por:

$$V_{pt} = \frac{Ze}{r} \quad (3.26)$$

$$V_R = \left(\frac{Ze}{R} \right) \left[\frac{3}{2} - \left(\frac{r^2}{2R^2} \right) \right] \quad (3.27)$$

La ecuación 3.26 V_{pt} es el potencial electrostático para $r \geq R$, la ecuación 3.27 V_R es el potencial para un punto finito para $r \leq R$. La diferencia de energía viene dada

por:

$$\delta E = \int_0^\infty \rho(V - V_{pt}) 4\pi r^2 dr = \frac{4\pi\rho Ze}{R} \int_0^R \left(\frac{3}{2} - \frac{r^2}{2R^2} - \frac{R}{r} \right) r^2 dr \quad (3.28)$$

Finalmente obtenemos:

$$\delta E = -\frac{2\pi}{5} Ze\rho R^2 = \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\psi(0)|^2 R^2 \quad (3.29)$$

La densidad de carga fue sustituida por una dependiente de la función de probabilidad para el nivel s , $\psi(0)$. Ahora si se desea ver como es la diferencia de energía entre un estado excitado (ex) y otro estable (est) se tiene: Finalmente obtenemos:

$$\delta E_{ex} - \delta E_{est} = -\frac{2\pi}{5} Ze^2 |\psi(0)|^2 (R_{ex}^2 - R_{est}^2) \quad (3.30)$$

Debido a la interacción electrostática los niveles nucleares tanto fundamental como excitado se desplazan cambiando la energía E_0 , como puede verse en la figura 3.21, entonces en el absorbedor a otros niveles nucleares se produce la absorción resonante, la energía de transición tanto en la fuente (f) como en el absorbedor (a) viene dada por:

$$E_f = E_0 + \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\psi_f(0)|^2 (R_{ex}^2 - R_{est}^2) \quad (3.31)$$

$$E_a = E_0 + \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\psi_f(0)|^2 (R_{ex}^2 - R_{est}^2) \quad (3.32)$$

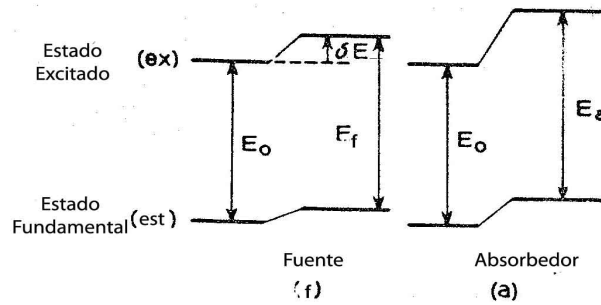


Figura 3.21: Desplazamiento de los estados fundamental y excitado tanto en la fuente como en el absorbedor

El Desplazamiento Isomérico (DI) se mide con respecto a la fuente y queda dependiendo de las funciones de onda tipo s del absorbedor y de la fuente al igual que de los radios nucleares del nivel excitado y del fundamental como puede verse en la ecuación 3.34.

$$DI = E_a - E_a \quad (3.33)$$

$$DI = \frac{2\pi}{5} Z e^2 |\psi_a(0) - \psi_f(0)|^2 (R_{ex}^2 - R_{est}^2) \quad (3.34)$$

En el espectro de Mössbauer se mide el DI al observar el desplazamiento del baricentro del espectro con respecto al cero de velocidad, figura 3.22.

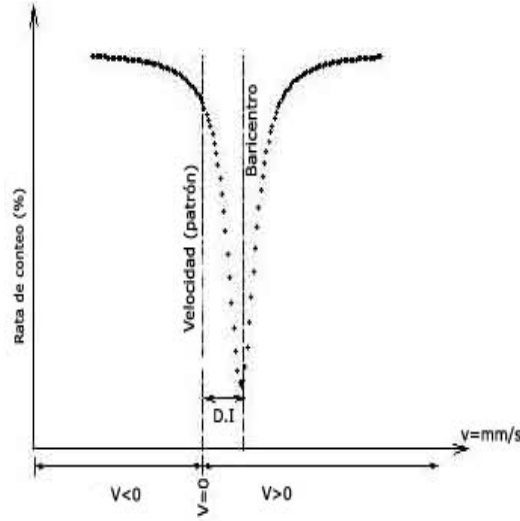


Figura 3.22: Desplazamiento Isomérico medido en un espectro de Mössbauer

Interacción Cuadrupolar Eléctrica (QS)

Representa la interacción del momento cuadrupolar eléctrico del núcleo Q con el gradiente de campo eléctrico debido a otras cargas en el cristal. Otro aspecto reflejado por Q , es la esfericidad del núcleo, una geometría esférica indica un Q nulo, si es achatado tiene un momento cuadrupolar negativo y si es alargado es positivo [17]. Un $Q = 0$ también refleja la estructura cristalina tipo cúbica, debido a que el gradiente

de campo se anula en el centro de la celda. La interacción del Q y del gradiente de campo puede ser expresada por el hamiltoniano:

$$H = Q \cdot \nabla E$$

Donde el tensor $Q = Q_{ij}$ es calculado por:

$$Q_{ij} = \int \rho x_i x_j d^3x \quad (3.35)$$

El gradiente de campo eléctrico es un tensor 3 x 3, el cual puede ser reducido a la diagonal realizando una buena escogencia del sistema de coordenadas con componentes $\partial^2 V / \partial x^2$, $\partial^2 V / \partial y^2$, $\partial^2 V / \partial z^2$; la cuales pueden definirse como $\partial_x^2 V$, $\partial_y^2 V$, $\partial_z^2 V$. Estas no son independientes pero cumplen con la ecuación de Laplace considerando que la densidad de carga se anula en el núcleo debido a la simetría circular de los electrones tipo s . Como resultado solo permanece independiente una sola componente escogiéndose $\partial_z^2 V$ que se denota como eq , y η es el parámetro asimétrico [17] y se define como:

$$\eta = \frac{\partial_x^2 V - \partial_y^2 V}{\partial_z^2 V}$$

Las componentes son escogidas de tal modo que $0 \leq \eta \leq 1$ [17]. El tensor gradiente de campo eléctrico esta definido por las propiedades de simetría del cristal, si este es invariante frente a rotaciones de noventa grados, por ejemplo, entonces el parámetro asimétrico (η) se anula como sucede en el ^{57}Fe .

En general, la interacción entre el momento cuadrupolar eléctrico y el gradiente de campo puede ser expresado por el hamiltoniano de la siguiente forma:

$$\mathcal{H} = \frac{eqQ}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1)] + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \quad (3.36)$$

La ecuación 3.36 tiene autovalores

$$E_Q = \frac{eqQ}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (3.37)$$

Donde I es el espín nuclear y m_I representa el número cuántico magnético el cual toma valores entre $-I, I+1, \dots, I-1, I$. De la ecuación 3.37 se puede observar en m_I un potencia de segundo orden lo cual significa que los estados degenerados no depende del signo. Entonces cuando hay transiciones de esos estados de espín nuclear específico a otro fundamental la diferencia de energía representa el acoplamiento cuadrupolar. En un espectro puede calcularse directamente como la distancia entre los dos picos de absorción, como puede verse en la figura 3.23 referente al ^{57}Fe .

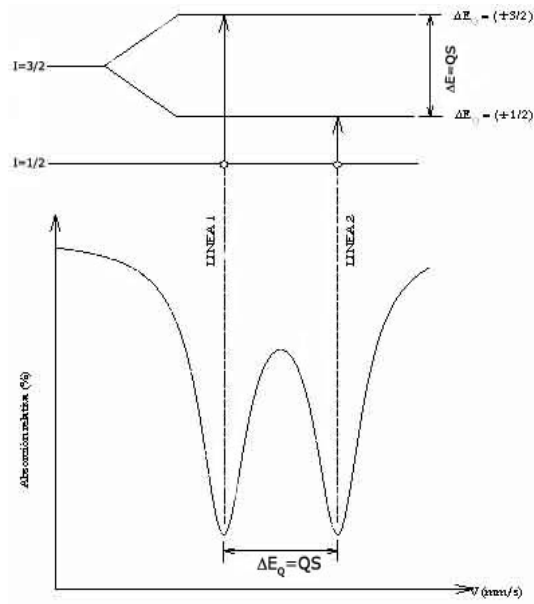


Figura 3.23: Desdoblamiento de los niveles 3/2 de ^{57}Fe debido a la Interacción Eléctrica

Los autovalores de energía para el ^{57}Fe vienen dado por .

$$E_Q(m_I) = eqQ \left[\frac{3m_I^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} \right] \quad (3.38)$$

Entonces el Acoplamiento Cuadrupolar Eléctrico (QS) queda expresado en la ecuación 3.41:

$$QS = \Delta E_Q = E_Q(3/2) - E_Q(1/2) = \frac{eqQ}{2} \quad (3.39)$$

Interacción Dipolar Magnética o Campo Hiperfino Magnético (CH)

Es la interacción del momento dipolar magnético nuclear ($\vec{\mu}$) con el campo magnético ($\vec{H}$) generado por los electrones del propio átomo[17]. Representa un efecto Zeeman a nivel nuclear donde los estados nucleares se degeneran debido a la presencia de $\vec{H}$. El hamiltoniano de interacción es:

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g\mu_n \vec{I} \cdot \vec{H} \quad (3.40)$$

Y sus autovalores de energía son:

$$E_m = -\mu H m_I / I = -g\mu_n H m_I \quad (3.41)$$

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

donde μ_n es el magnetón nuclear y g es el factor giromagnético.

En el efecto Mössbauer los rayos gamma corresponden a transiciones entre un subnivel particular magnético excitado a otro subnivel de un estado estable, la regla de selección depende de la multipolaridad de la radiación [17]. La diferencia de energía representa el campo hiperfino magnético, como puede verse en la ecuación 3.42. El campo hiperfino magnético contiene un parámetro nuclear (μ) y uno atómico (H) los cuales no pueden ser separados experimentalmente, pero por otro lado se han hecho experimentos observando el desdoblamiento de los niveles nucleares aplicando un campo magnético externo, mientras que no es posible aplicar un gradiente de campo eléctrico en el caso del QS.

$$-\Delta E_m = \mu H / I \quad (3.42)$$

De un espectro Mössbauer el CH puede medirse directamente a partir de la distancia entre los picos de absorción externos, como puede verse (por ejemplo) en la figura 3.24, la cual corresponde al ^{57}Fe donde se observa también las transiciones posibles que permiten la emisión de rayos gamma.

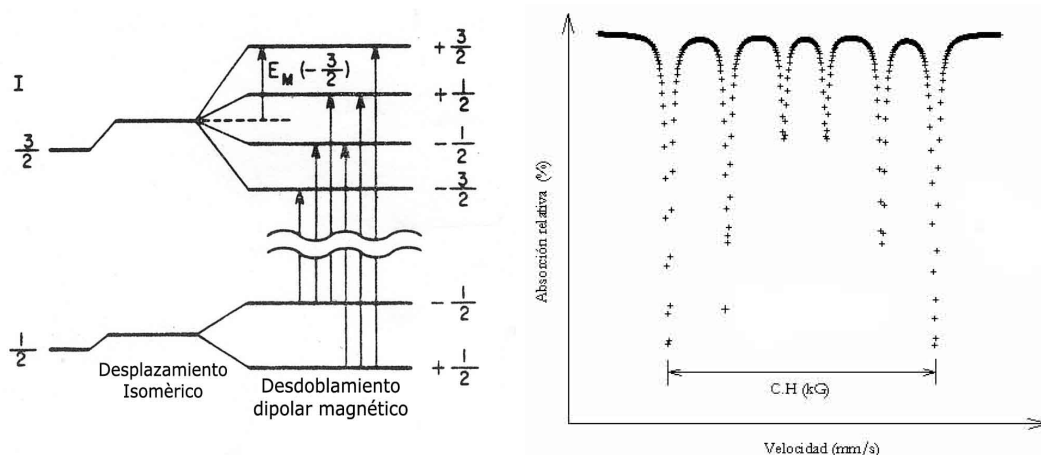


Figura 3.24: Desdoblamiento debido al campo magnético hiperfino en el ^{57}Fe con sus transiciones posibles

Instrumentos

El efecto Mössbauer puede estudiarse con la espectroscopía de rayos gamma. Un espectrómetro está compuesto básicamente de la fuente, el absorbedor y un detector proporcional.

También es necesario modular la energía a modo de obtener espectros y así poder examinar en una región la energía exacta del rayo gamma, esto se logra mediante el corrimiento Doppler. La técnica de modulación por efecto Doppler consiste en el movimiento mecánico de la fuente con una velocidad controlada y precisa, de tal modo que el cambio de energía del rayo gamma sea proporcional a la velocidad. Las propiedades requeridas para un espectro es una escala de energía lineal y un valor de cuentas de radiación lo más constante posible en ausencia de absorción [17].

El modo de hacer barridos de la velocidad y por ende de la energía, es haciendo que la fuente tenga una aceleración constante. Con el fin de almacenar las cuentas instantáneamente en cierto número de canales tratados como escalares, además de permitir conservar un valor fijo de las cuentas cuando no hay absorción, por lo que se

requiere iguales longitudes de tiempo para el incremento de la velocidad. El movimiento de la fuente se hace por medio de una oscilación la cual es del tipo de diente de sierra que proporciona una aceleración constante positiva y negativa sin producir fuerzas impulsivas, esto se logra con una señal diente de sierra [17].

Para almacenar convenientemente las cuentas de radiación gamma se usa un analizador multicanal que también es un analizador de tiempo, permitiendo controlar a una tasa específica el tiempo al cual entra cuentas al multicanal. El analizador también está sincronizado con el movimiento mecánico es decir con la señal diente de sierra de la velocidad. Es importante mencionar que tanto la fuente como el absorbedor se encuentra alineados, así ambos perciben el Efecto Doppler el cual es en una dirección [17]. Ejemplos de espectros de Mössbauer pueden verse en la figura 3.26, la forma de los mismos cumplen una lorentziana invertida.

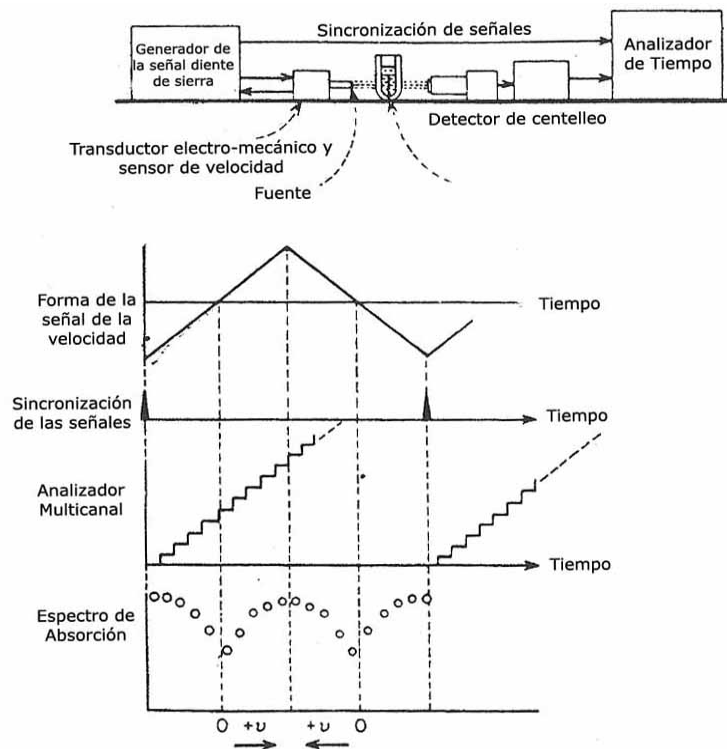


Figura 3.25: Componentes y diagrama de un Espectrómetro de Efecto Mössbauer

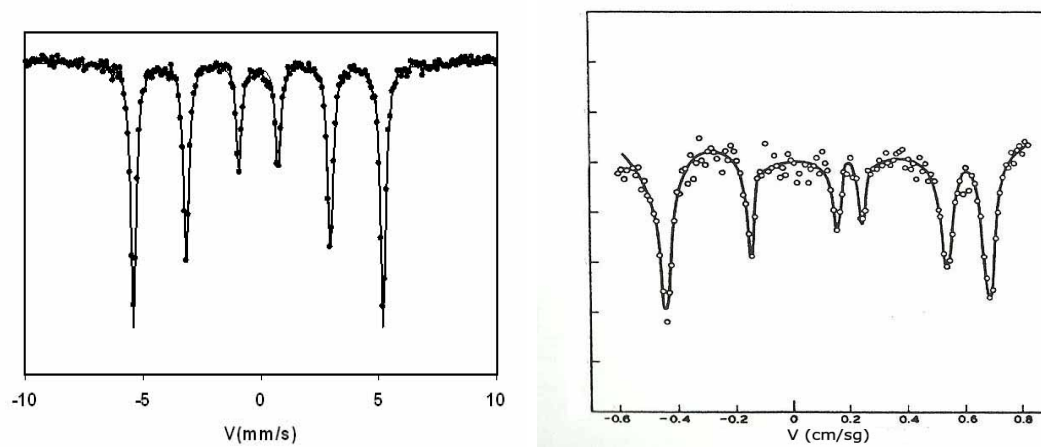


Figura 3.26: Espectro Mössbauer del Fe metálico y FeF₂ respectivamente

Espectroscopía de Mössbauer del $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$

Los espectros Mössbauer para las distintas muestras fue obtenido con un espectrómetro de transmisión usando un fuente radiactiva de ^{57}Co en una matriz de Rh, ver figura 3.27, 3.28. El esquema del espectrómetro se muestra en la figura 3.29



Figura 3.27: Espectrómetro Mössbauer

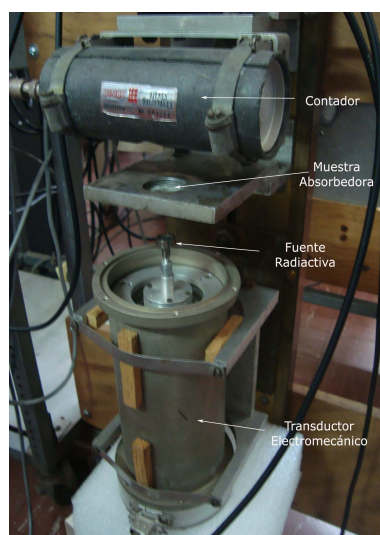


Figura 3.28: Componentes básicos para obtener el Efecto Mössbauer

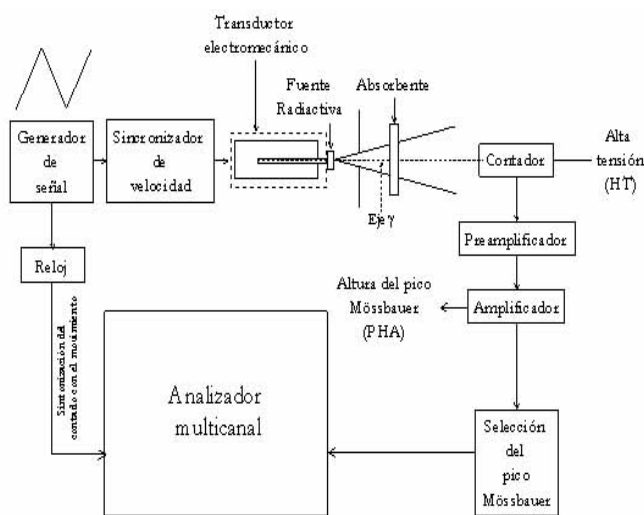


Figura 3.29: Esquema del ensamblaje del espectrómetro de Mössbauer

Las velocidades proporcionadas a la fuente radiactiva son del orden de los mm/s siguiendo una señal diente de sierra que posee una frecuencia de 12,5 ciclos por s y un período de 80 ms. Este espectrómetro usa un analizador multicanal, el cual posee un procesador que consta de 512 canales, y es disparado para cada ciclo de velocidad. Cada canal permanece abierto durante $156.25 \mu\text{s}$ recibiendo cuentas de radiación (resultado de la división de 512 entre 80 ms), para obtener el mismo rango de velocidad para cada canal. El máximo de velocidad por ciclo aplicado a la señal diente de sierra fue de 8 mm/sg

Los datos experimentales fueron ajustados usando una distribución de campos hiperfinos con el fin de obtener, según el tiempo de molienda, los valores promedios de los campos hiperfinos (CH) y el desplazamiento isomérico (DI) relativo al hierro puro y así observar cuando se alcanza el estado estacionario de molienda.

3.4. Medidas de histéresis del magnética a 300K

El ciclo de Histéresis fue obtenido para las muestras de $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ de 0, 5 y 30 horas, además del hierro puro, usando un magnetómetro de muestra vibrante marca VARIAN (figura 3.30) localizado en el Departamento de Ingeniería del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). Esta compuesto básicamente por dos grandes bobinas, pudiéndose producir entre ellos un campo magnético de hasta 12.000 gauss ó 12 KG. Entre los magnetos se encuentran las bobinas detectoras y una barra rígida en donde se coloca la muestra 3.30.

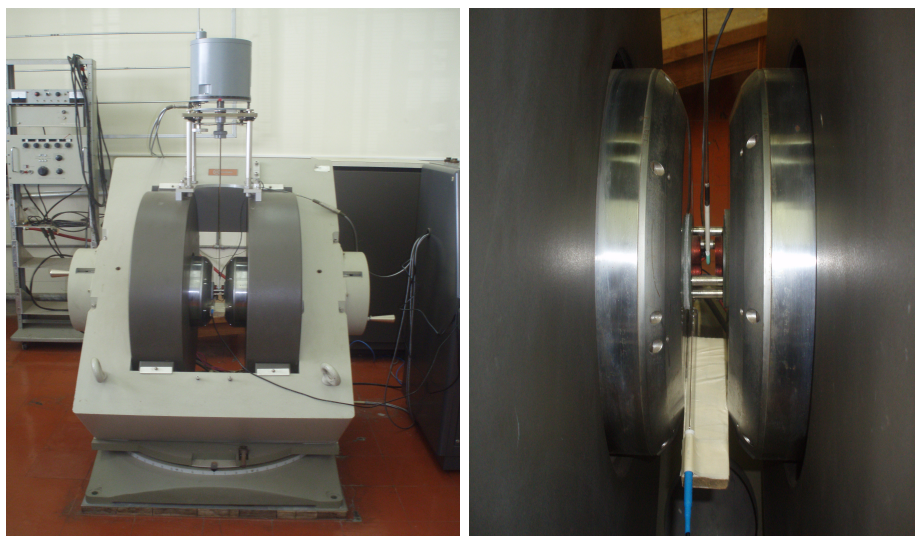


Figura 3.30: Magnetómetro de muestra vibrante VARIAN

La barra esta conectada a una base que permite ubicar a la muestra en el centro de las bobinas detectoras según las direcciones cartesianas, con el fin de producir una señal equitativa en ellas. Dicha base posee un motor el cual hace que la barra junto a la muestra se muevan de forma oscilante a una frecuencia de 83 Hz en una dirección perpendicular al campo externo aplicado. Las bobinas detectoras, registran la magnetización por Ley de Faraday: en ellas se genera un voltaje inducido por la variación del flujo del campo magnético producido por la muestra al hacerla oscilar.

Las bobinas detectoras están conectadas a un Lock -In encargado de detectar la señal de la magnetización y el campo externo, empleando una tarjeta de 1024 bits controlada por un computador.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

4.1. Difractogramas del $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$, tamaño de partícula y deformación

El difractograma del hierro puro y del cromo se presenta en la figura 4.1 y los difractogramas que siguen el proceso de formación del $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$, además del hierro puro, se presentan en la figura 4.2, donde se puede observar el aumento del ensanchamiento de los picos de difracción con el incremento del tiempo de molienda.

En la figura 4.3 se observa un poco mejor el ensanchamiento con respecto al hierro puro, ya para 30 horas pareciera que los picos casi desaparecen y realmente están ensanchados. En base a esto puede confirmarse la formación de pequeñas partículas en la aleación, recordemos que el ancho de los picos es inversamente proporcional al tamaño de grano.

Los ángulos de Bragg son muy parecidos en todos los difractogramas. En la muestra de 0 horas, según la figura 4.3 están presentes prácticamente los mismos ángulos que el hierro puro por tener tanto él como el cromo los mismos parámetros de red. En aleaciones de $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ según [18], en el difractograma a 0 horas aparecen por separado los picos de difracción tanto del Fe como del Ni puros, pero a medida que aumenta el tiempo de molienda desaparecen los picos de Ni.

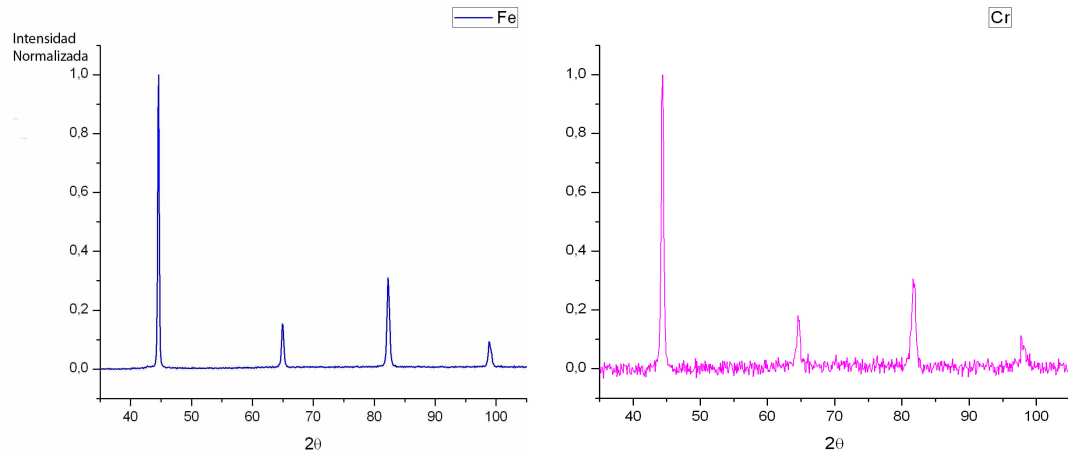
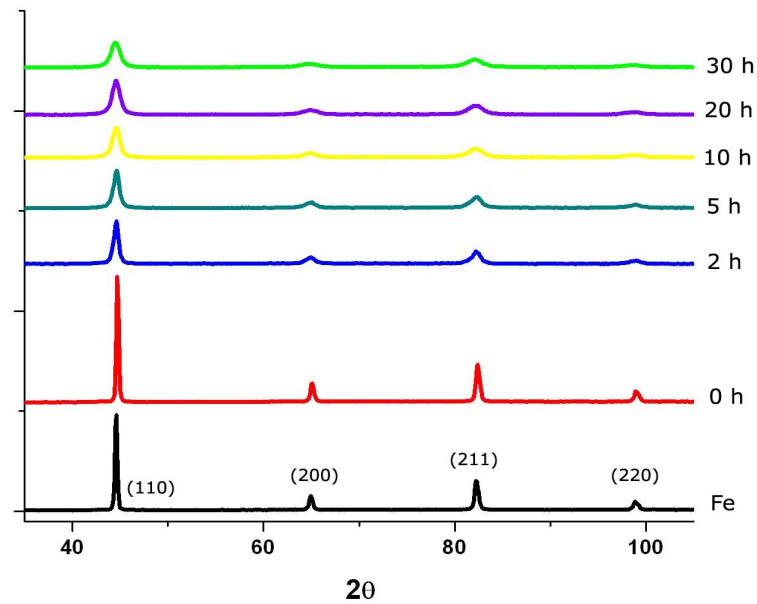
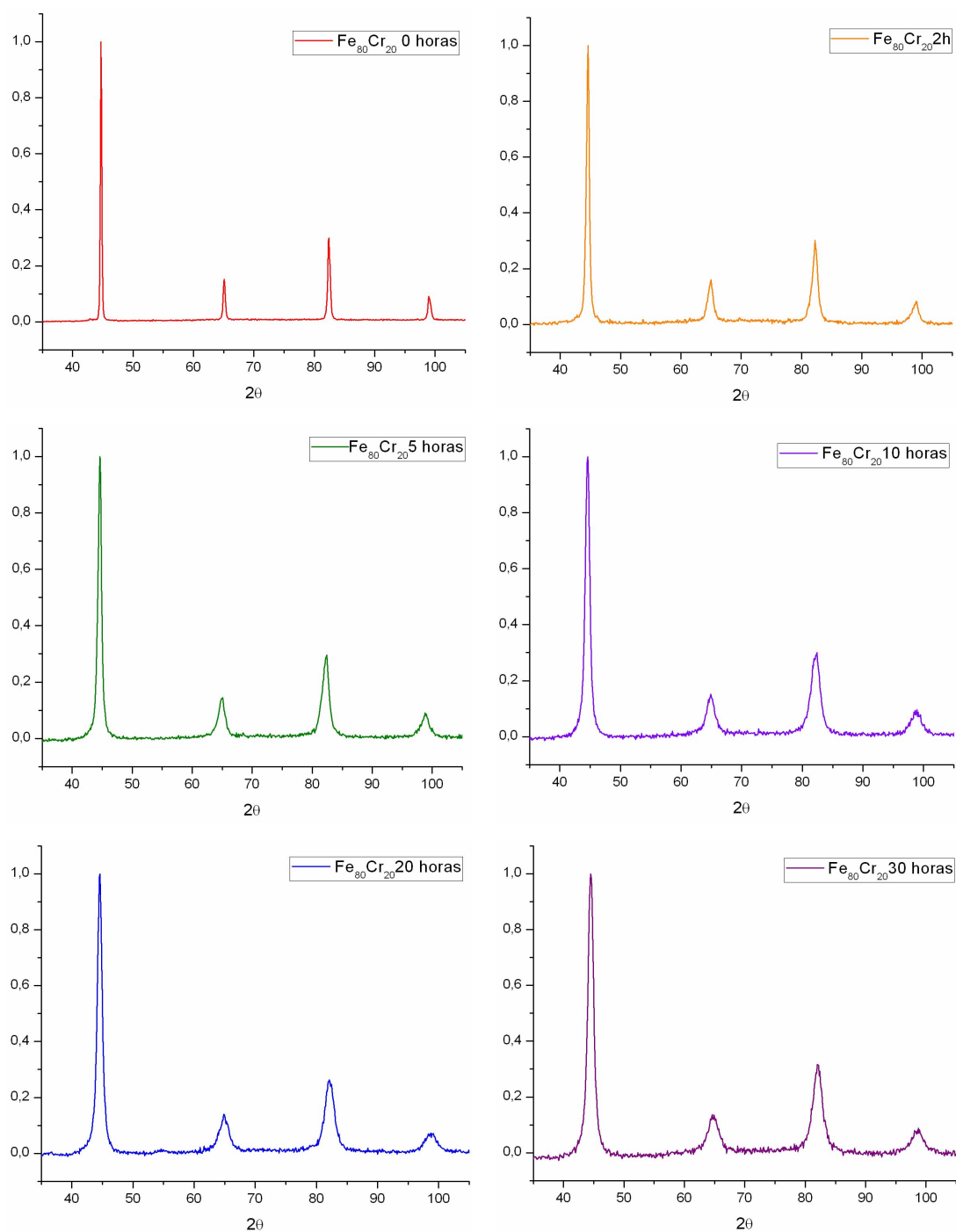


Figura 4.1: Difractograma del hierro y cromo puro en polvo

Figura 4.3: DRX $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ a las distintas horas de molienda y el hierro puro

Como el hierro y el cromo poseen parámetros de red muy parecidos sus ángulos de reflexión son casi los mismos. No obstante para tratar de observar el ensanchamiento y los ángulos de Bragg, se tomaron los primeros picos normalizados de todas las muestras, figura 4.4, en ellos se puede notar como el pico de 0h se encuentra desplazado del hierro puro debido a la presencia de cromo. En las otras muestras a medida que

Figura 4.2: Difractogramas del $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ para 0, 2, 5, 10, 20 y 30 horas de molienda

aumenta el tiempo de molienda los ángulos se desplazan del hierro, por ende se puede inferir que el cromo se va introduciendo en la estructura cristalina del hierro y de forma rápida.

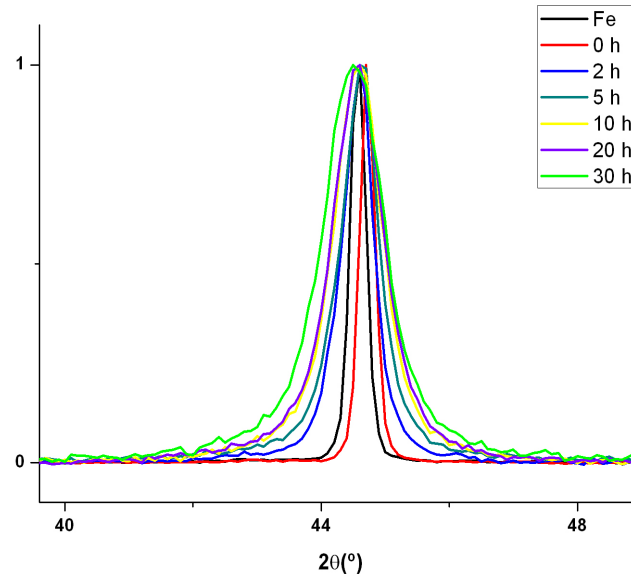


Figura 4.4: Primer pico de Difracción del Fe y del $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ a distintas horas de molienda

Los valores de los ángulos de Bragg y del ancho del pico de difracción (β) fueron calculados por el método de ancho integral, y posteriormente corregido con el error instrumental. En las tablas 4.1 y 4.2 se muestran a modo de ejemplo dicha información para el hierro puro y la muestra de 30 horas.

Pico	Reflexión	$2\theta(^{\circ})$	$\theta(^{\circ})$	$\beta_{\text{inst}}(^{\circ})$	$\beta_{\text{inst}}(\text{rad})$
1	(110)	44,564	22,282	0,336	0,0059
2	(200)	64,994	32,497	0,517	0,0090
3	(211)	82,321	41,161	0,564	0,0098
4	(220)	98,923	49,462	0,707	0,0123

Tabla 4.1: Ángulos de Bragg del Fe y ancho instrumental (β_{inst})

Pico	Reflexión	$2\theta(^{\circ})$	$\theta(^{\circ})$	$\beta_{\text{exp}}(^{\circ})$	$\beta_{\text{exp}}(\text{rad})$	$\beta(\text{rad})$	$\cos\theta$	$\beta\cos\theta(\text{rad})$	$\text{sen}\theta$
1	(110)	44,57	22,28	1,422	0,025	0,019	0,93	0,018	0,38
2	(200)	64,74	32,34	2,428	0,042	0,033	0,84	0,028	0,54
3	(211)	82,03	41,03	2,223	0,039	0,029	0,75	0,022	0,66
4	(220)	98,57	49,28	2,847	0,050	0,037	0,65	0,024	0,76

Tabla 4.2: Datos para el análisis de Williamson-Hall para el $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ para 30 horas de molienda

Empleando el análisis de Williamson-Hall se halló el tamaño de grano y la deformación, graficando $\beta\cos\theta$ en función de $\text{sen}\theta$ en donde se ajustan los puntos con una tendencia lineal. Las funciones lineales obtenidas para las muestras a 2h, 5h, 10h, 20h y 30 h se observa en el gráfico 4.5:

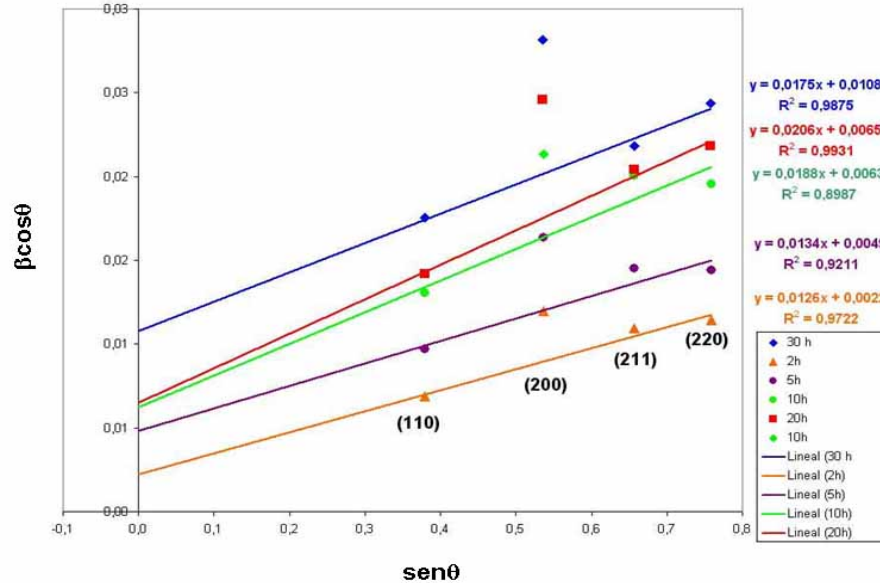


Figura 4.5: Gráfico de Williamson-Hall del $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ para 2, 5, 10, 20 y 30 horas

Del gráfico se puede observar como a medida que aumenta el tiempo de molienda el punto de corte es mayor, lo cual era de esperarse ya que mientras mayor sea el corte,

más pequeño es el tamaño de grano, de acuerdo al primer término de la ecuación 4.5. Por otro lado un incremento de la pendiente indica el aumento de la deformación debido al esfuerzo ocasionado por el impacto de las esferas. En la tabla 4.3 se resumen los valores obtenidos de la pendiente y punto corte con el eje de ordenadas para las distintas horas de molienda:

Tiempo de molienda	Pendiente	Corte con el eje	R^2
2 horas	0,0126	0,0022	0,9722
5 horas	0,0134	0,0049	0,9211
10 horas	0,0188	0,0063	0,8987
20 horas	0,0206	0,0065	0,9931
30 horas	0,0175	0,0108	0,9875

Tabla 4.3: Datos obtenidos del análisis de Williamson-Hall para el $Fe_{80}Cr_{20}$ para las distintas horas de molienda

En la tabla 4.4 y el gráfico 4.6. se muestra los tamaños de las partículas obtenidos por el método de Williamson-Hall(W-H) y utilizando la ecuación de Scherrer, para esta ultima se tomó en cuenta los primeros picos de cada difractograma.

Tiempo de molienda	Tamaño de partícula (nm)	
	Williamson-Hall	Scherrer
2 horas	63.0	20.2
5 horas	28.3	14.3
10 horas	22.0	10.6
20 horas	21.3	9.8
30 horas	12.8	7.9

Tabla 4.4: Tamaño de partícula para el $Fe_{80}Cr_{20}$ obtenido por W-H y por la ecuación de Scherrer

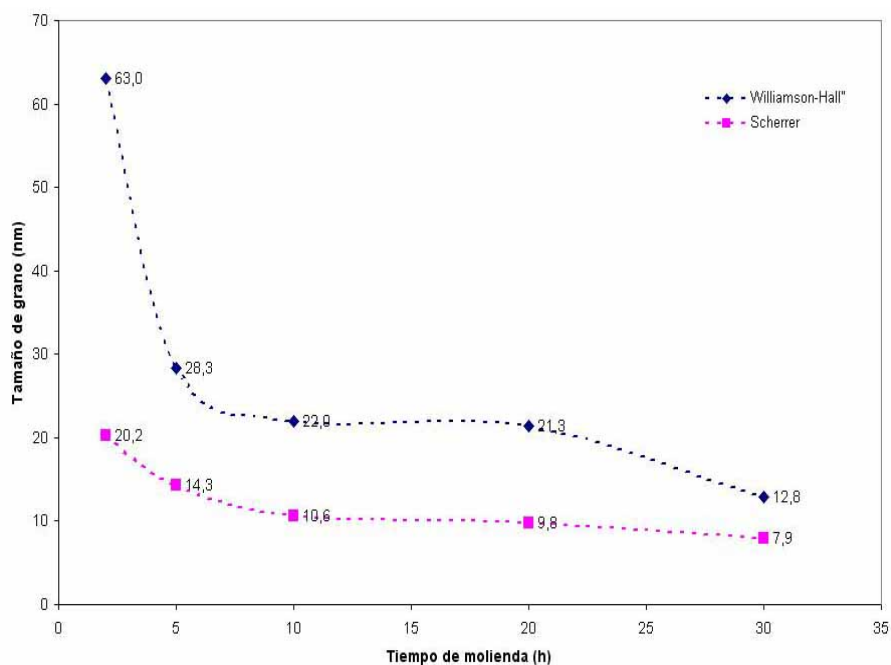


Figura 4.6: Tamaño de partícula según el tiempo de molienda del $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$

Del gráfico anterior puede observarse como a medida que aumenta el tiempo de molienda disminuye el tamaño de partícula. Comparando los dos métodos, la ecuación de Scherrer reporta valores más pequeños los cuales no deben considerarse del todos verdaderos, por no considerar la deformación y la contribución de todas las reflexiones de Bragg, permitiendo solo saber el tamaño correspondiente a la dirección perpendicular a la familia de planos que aporta una determinada reflexión de Bragg, y considera la partícula de forma esférica.

En el gráfico 4.5, para el ajuste no se tomó en cuenta el segundo punto experimental, correspondiente al plano (200), por estar desplazado. En trabajos donde se emplea este Williamson-Hall [16] hacen lo mismo, ya que el valor de la constante K del término de Scherrer influye en la ecuación 4.5, al tomar un valor de 0.9 se considera los cristallitos de forma esférica. Ese punto experimental disperso en la dirección (200) en todos los difractogramas, indica que la partícula no es esférica y que en esa dirección tiene una dimensión distinta y menor basándonos en el valor alto de $\beta \cos \theta$ la ecuación de

scherrer. Entonces para 30 horas de molienda las partículas son de aproximadamente de 12.8 nm.

En lo referido al comportamiento de la microdeformación en la gráfica 4.7 se observa su incremento con el tiempo de molienda hasta las 20 horas, produciéndose un descenso para las 30 horas. La microdeformación es algo característico en el proceso de aleación por molienda mecánica y para esta aleación ocurre mayormente entre las cinco y diez horas de molienda, donde se observa una subida más rápida.

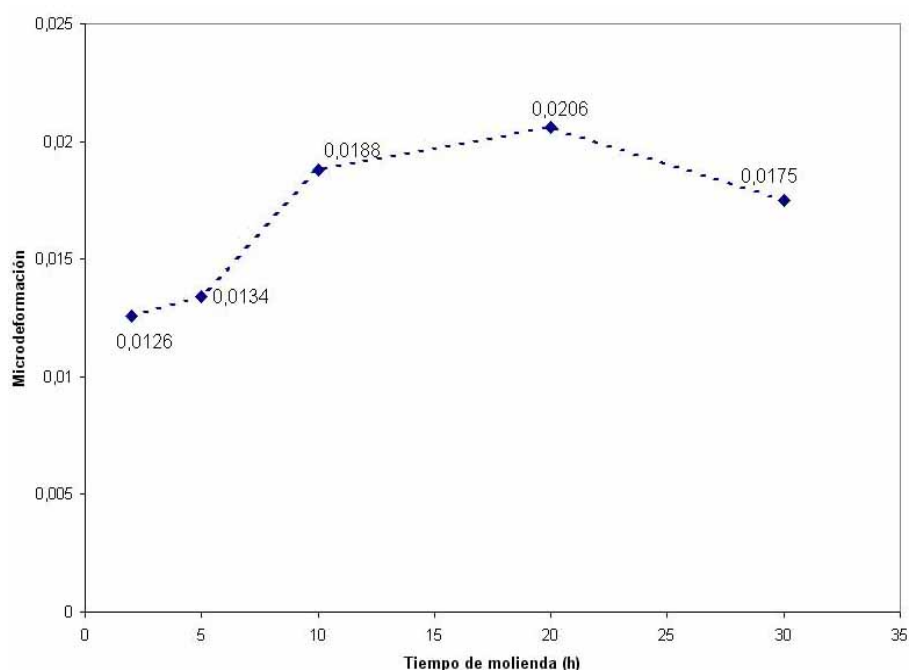


Figura 4.7: Deformación del $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ en función del tiempo de molienda

Parámetro de Red

En el gráfico 4.8 muestra los valores obtenidos de parámetro de red según el tiempo de molienda. En donde se puede observar como este aumenta a medida que lo hace el tiempo de molienda, este comportamiento se debe a la deformación plástica producida por la molienda mecánica y no únicamente por la formación de la aleación

sólida, por ejemplo en algunos trabajos como [19] en donde trabajan moliendo hierro puro se observa de igual forma un aumento del parámetro con el tiempo de molienda.

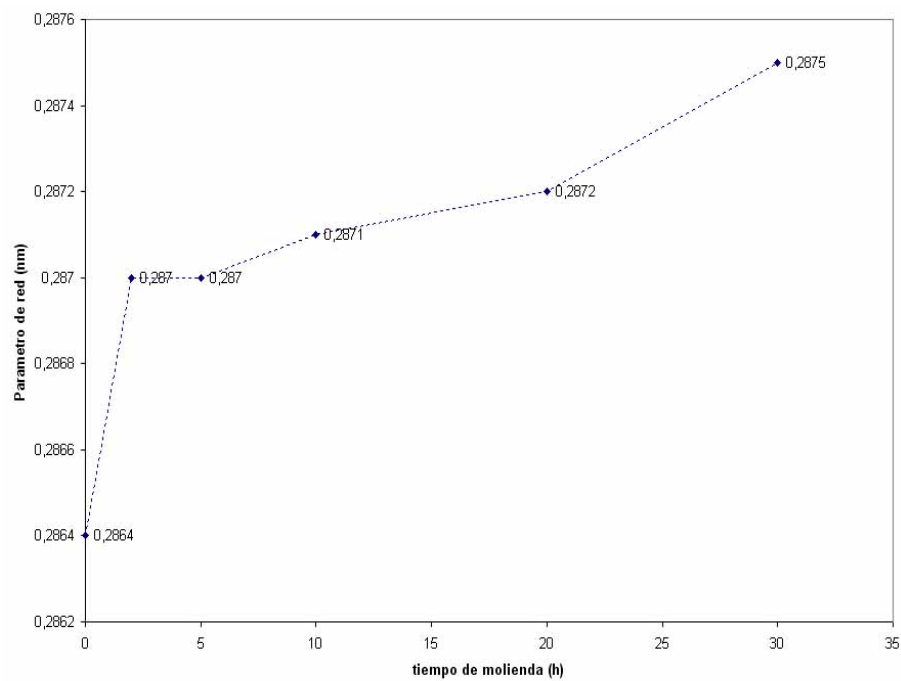


Figura 4.8: Parámetro de red según el tiempo de molienda del $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$

4.2. Espectros de Mössbauer del $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$

Los espectros de Mössbauer del $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ obtenidos a 300K se muestran en la figura 4.9, en ellos se puede observar a primera vista una tendencia a disminuir del campo hiperfino con el tiempo de molienda, aunque el espectro de cinco horas se comporta de forma distinta. Para 20 y 30 horas fue necesario agregar un subespectro del tipo singlete con poca amplitud, ver figura 4.9, con el fin de lograr ajustar la parte central del sextuplete (espectro de seis líneas). Los espectros donde solo hay una línea corresponden a muestras paramagnéticas y su presencia puede significar la presencia de nanopartículas con monodominios, en las cuales el momento magnético de dicho dominio se mantiene oscilando. Observando los histogramas, puede verse que el mayor valor del campo hiperfino se encuentra cerca de los 300 KG y no varía mucho con respecto al hierro puro. Para las 20 y 30 horas de molienda se observa como tienden a aparecer mas picos debido a que tenemos una aleación sólida y la misma es aleatoria o no homogénea.

Los valores del campo hiperfino promedio ($\langle CH \rangle$) y del desplazamiento isomérico (DI) según el tiempo de molienda se muestran en la tabla 4.5 y en la figura 4.10. Se puede observar que para 20 y treinta horas se tiene un valor prácticamente constante lo cual indica que se alcanzó el estado estacionario de molienda, es decir se tiene la aleación formada. Lo esperado era la disminución del CH con el incremento del tiempo de molienda debido a la introducción del cromo en la estructura del hierro, pero la muestra de 5 horas muestra un descenso. Observando los espectros de mössbauer el de cinco horas tienen un campo hiperfino menor al de diez horas; se repitió nuevamente la medida y no hubo cambios, por ende se presume que en esa fase se este formando más una aleación con una predominación del cromo, por supuesto no descartamos cualquier error experimental. Con respecto al desplazamiento isomérico no se observa una variación significativa con el tiempo de molienda, por lo cual no influye la aleación.

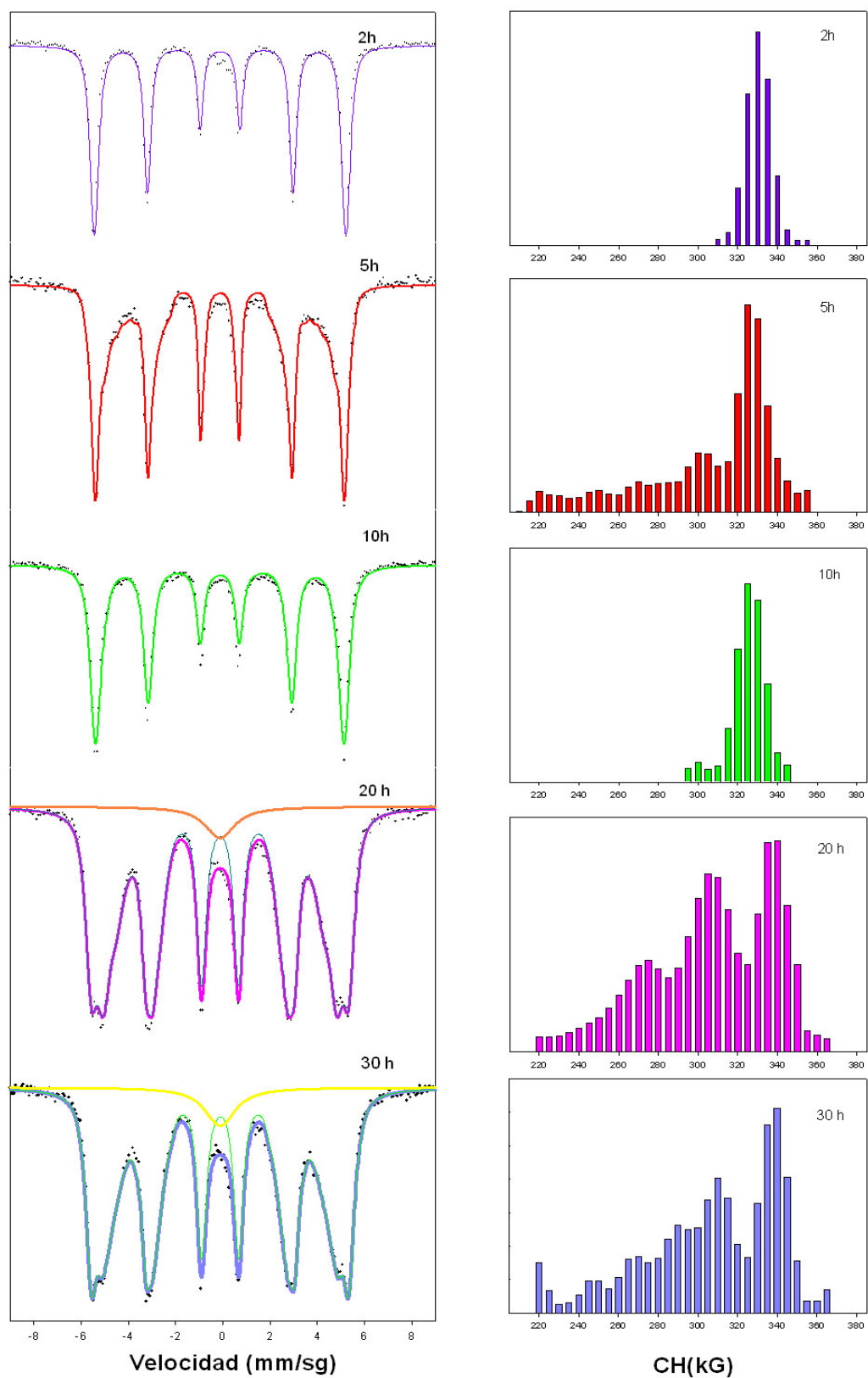


Figura 4.9: Espectros e histogramas de Mössbauer del $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ a 300 K para 2, 5, 10, 20 y 30 horas de molienda

Tiempo de molienda	$\langle CH \rangle$ (KG)	DI (mm/sg)
2 horas	330.49	-0.109
5 horas	306.91	-0.110
10 horas	325.09	-0.110
20 horas	306.95	-0.110
30 horas	306.91	-0.100

Tabla 4.5: Campo magnético hiperfino promedio y desplazamiento isomérico del $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ según el tiempo de molienda

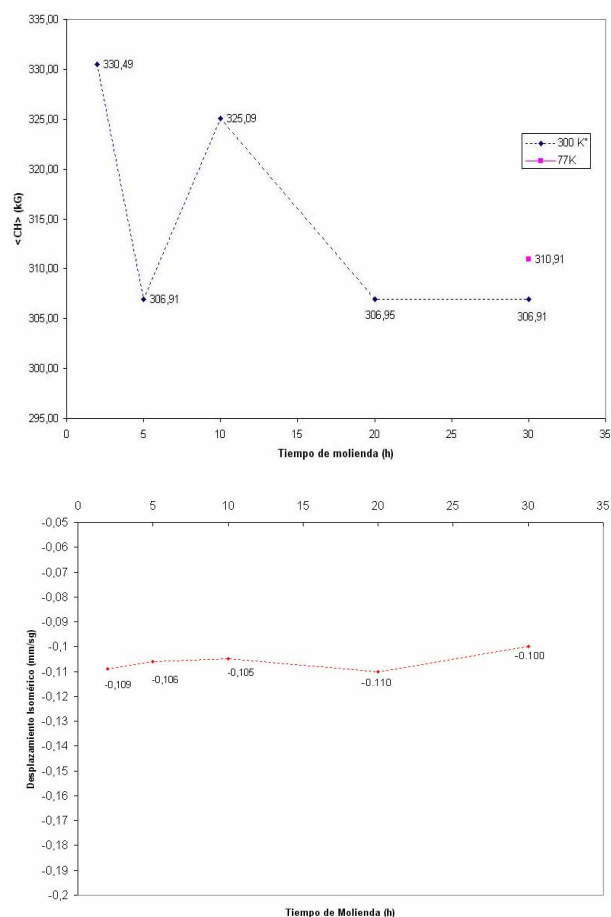


Figura 4.10: Campo hiperfino promedio y desplazamiento isomérico del $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ en función del tiempo de molienda

En la figura 4.11 se muestra el espectro y el histograma para 30 horas de molienda a una temperatura de 77K, el campo hiperfino no varía mucho con la disminución de la temperatura siendo de 310,9 KG, lo observado es que el subespectro paramagnético se reduce, lo cual era de esperarse ya que la temperatura ayuda a disminuir la fluctuación de los monodominios presentes en algunas de las pequeñas partículas.

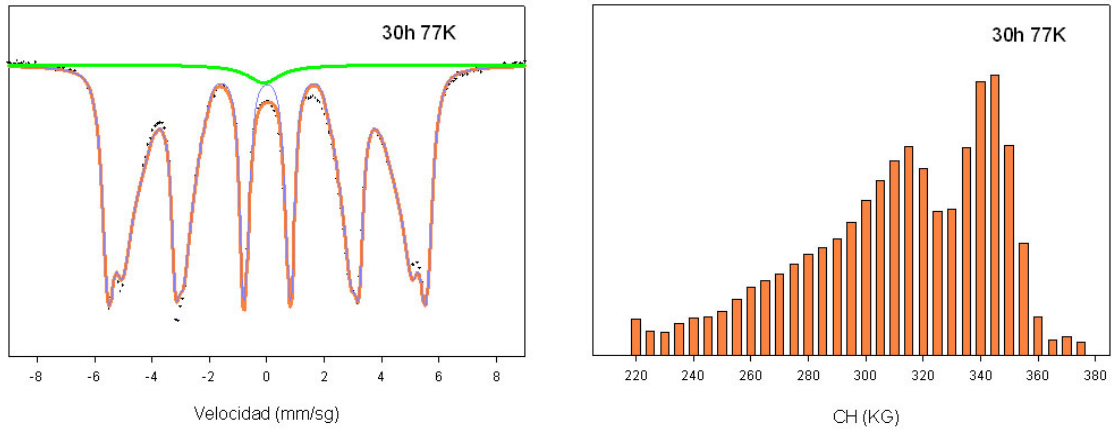


Figura 4.11: Espectro e histograma del $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ para 30 horas de molienda

4.3. Ciclos de Histéresis de la cinética de formación del $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ a 300K

En la figura 4.12 se muestra los ciclos de histéresis para 0 horas, 5 horas y 30 horas con el fin de observar de forma con valores un poco más distantes el comportamiento de los ciclos de de histéresis. Además se presenta una ampliación de la parte central de los ciclos de histéresis, para observar mejor los valores del campo coercitivo y de la magnetización remanente.

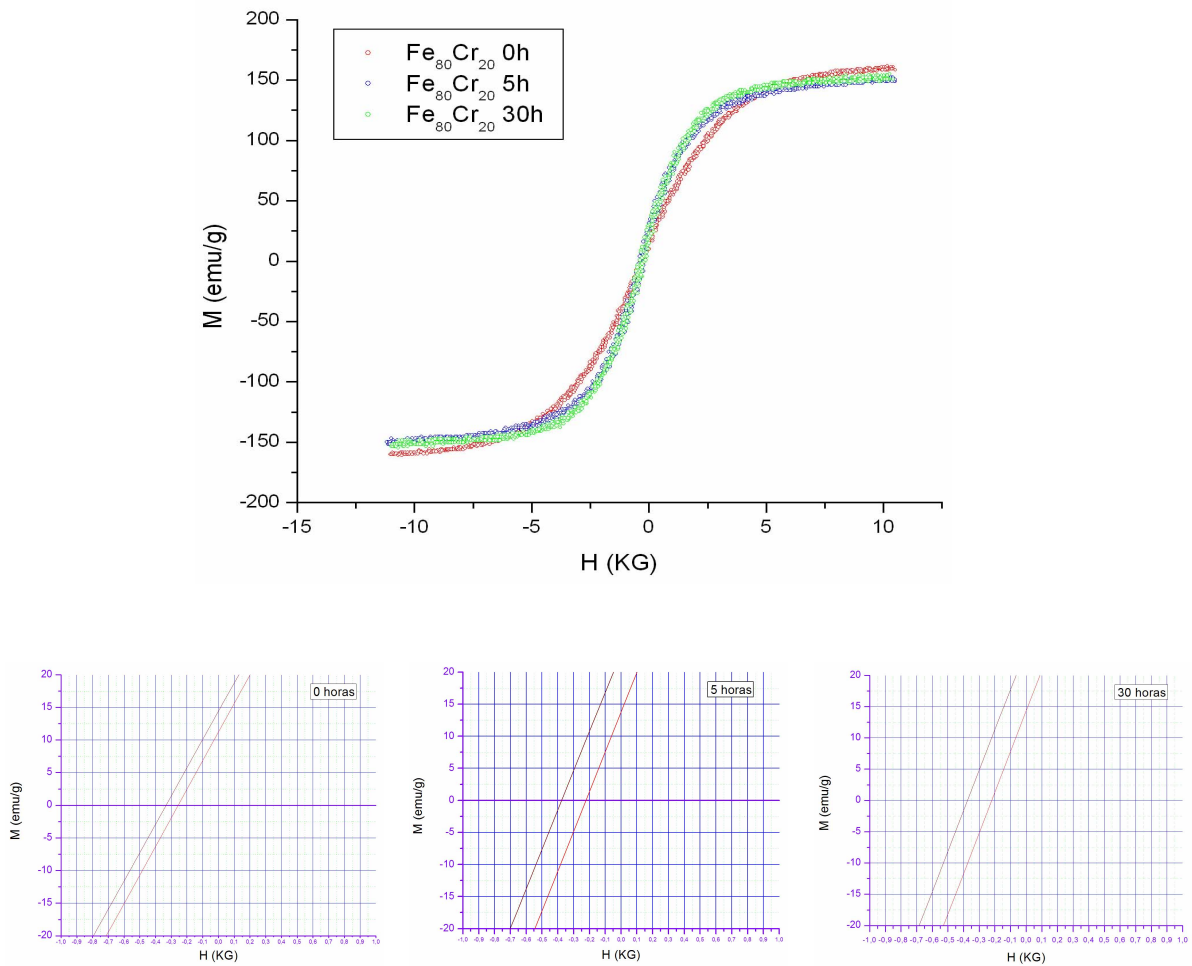


Figura 4.12: Ciclos de histéresis del $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ a 300K para 0, 5 y 30 horas

En la tabla 4.6 se muestra a modo de resumen los valores obtenidos de la gráfica anterior.

Tiempo de molienda	H_C (Gauss)	M_S (emu/g)	M_R (emu/g)
0 horas	38,88	161.1	1.2
5 horas	77.7	150	4.5
30 horas	77.7	152.8	5

Tabla 4.6: Datos obtenidos de los ciclos de histéresis del $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ para 0, 5 y 30 horas a temperaturas de 300K

Para una temperatura de 300K se observa como las muestras de 30 horas y 5 horas saturan más rapido en comparación con la muestra de 0 horas, puede deberse a la presencia de pequeñas partículas en donde la tendencia a magnetizarse es mayor al estar inmersos en un campo magnético externo. Los ciclos para cinco y treinta horas son parecidos si se observa en la tabla 4.6, los valores de campo coercitivo aumenta considerablemente hasta cinco horas y luego permanece constante, dicho aumento puede deberse al estrés impuesto y el hecho de permanecer constante puede ser por la reducción progresiva del tamaño predominando sobre el estrés. Los valores M_S de La magnetización se saturación de 0 horas es un poco mayor que las otras pues tenemos el hierro en bulto con una magnetización típica de dominios, para 5 y 30 horas se reduce debido a la formación de la aleación.

Capítulo 5

Conclusiones

Podemos llegar a las siguientes conclusiones:

- Según los patrones de Rayos X los ángulos de Bragg se desplazan del hierro puro con el tiempo de molienda, infiriendo así que el cromo se introduce dentro de la estructura del hierro.
- Basándonos en el análisis de Willamsom - Hall, el tamaño de grano o de nanopartícula disminuye a medida que aumenta el tiempo de molienda encontrándose un tamaño de 12 nm a las 30 horas. Debido a lo desplazado del punto experimental correspondiente a la dirección (200) podemos decir que los cristalitos obtenidos no tienen formas esféricas, se recomendará realizar un estudio de microscopía electrónica para tener una idea de como son sus dimensiones. La deformación aumenta con el tiempo de molienda hasta la 20 horas teniéndose un descenso para 30 horas.
- El parámetro de red aumenta levemente con el tiempo de molienda debido a la deformación producida en el material, los valores obtenidos del parámetro de red prácticamente no varían con respecto al hierro puro, pues tanto el como el cromo tienen parámetros muy parecidos.

- Con respecto a la espectroscopía Mössbauer se observa que el estado estacionario de molienda se alcanza a las 20 horas, teniéndose la aleación formada para ese tiempo. Con el aumento del tiempo de molienda se esperaba la reducción gradual del campo hiperfino, pero la muestra de cinco horas no sigue dicho comportamiento, se presume que podría ser debido a la formación de la aleación con más cromo en esa fase. A partir de las 20 horas se observan la aparición de una pequeña componente paramagnética, por lo que se considera la presencia de partículas con monodominios magnéticos, dicha componente tiende a disminuir con la temperatura.
- Con respecto a los ciclos de histéresis a 300K, las muestras de 5 y 30 horas tienden a saturar más rápido que la muestra de 0 horas, implicando la formación de pequeñas partículas a partir de las cinco horas donde se magnetizan de forma rápida. La magnetización de saturación es menor a la de 0 horas debido a la formación de la aleación, recordemos que el cromo no es ferromagnético y contribuye a disminuir la magnetización del material. El campo coercitivo aumenta para las 5 horas manteniéndose prácticamente constante, el aumento de H_C puede deberse al estrés aplicado al material produciendo anisotropías. En cambio a partir de las cinco horas permanece constante, y podría ser consecuencia de la reducción del tamaño de partícula con el tiempo de molienda, predominando sobre el estrés y contribuyendo así a que no aumentase H_C .

Bibliografía

- [1] C. Lemoine, A. Fnidiki.(1999) *Grain core study of FeCr nanograins obtaines by mechanical alloying*. J. Phys.:Condens.Matter, 11, 8341 .
- [2] A. Fnidiki, C. Lemoine, J. Teillet (2005). *Properties of mechanically alloyed $Fe_{100-x}Cr_x$ powder mixtures: Mössbauer study*. Physica B 357, 319-325.
- [3] T. Koyano, T. Takizawa, T.Fukunaga and U.Mizutani (1993). *Mechanical alloying process of Fe-Cr powders studied by magnetic measurements*. J Appl. Phys 73 (1).
- [4] A. Fnidiki, C. Lemoine, J. Teillet (2005), M. Nogués. *Properties of mechanically alloyed $Fe_{100-x}Cr_x$ powder mixtures: Magnetic measurements*. Physica B 363, 271-281.
- [5] R.Eisberg y R.Resnick.(2006) *Física Cuántica*. Editorial Limusa.
- [6] J. Crangle.(1977) *The Magnetic Properties of Solids*. Publishers Edward Arnold.
- [7] Kittel, Charles.(2005) *Introducción a la Física del Estado Sólido*. John Wiley & Sons Inc. Octava edición.
- [8] Morrish A.H. (2001) *The Physical Principles of Magnetism*. Edición original en 1965, John Wiley & Sons, Inc. Reeditado por IEEE, Inc.
- [9] B.S Murty y S. Ranganathan. (1998) *Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling*. International Material Reviews Vol 43 No. 3.

- [10] E.Gaffet, M.Abdellaoui and N. Malhouroux (1995). *Formation of Nanostructural Material Induced by Mechanical Processings*. Material Transactions, JIM, Vol 36, No 2, pp 198 to 209.
- [11] C. Suryanarayana.(2001) *Mechanical alloying and milling*. Progress in Material Science 46 1-184
- [12] D' Angelo, Luisa () *Obtención y caracterización de intermetalicos nanofásicos tipo Al M (M = Fe, Ni, Ti)*
- [13] N. Ashcroft, D. Mermin (1976) *Solid State Physics*. W.B. Saunders Company.
- [14] Cullity, B.D.(1967) *Elements of X-Ray Difraccction*. Addison-Wesley Publishing Company. Tercera edición.
- [15] Pratapa, Suminar (2003) *Difraccction based modeling of microstructural size and strain effects in sintered ceramics*. Curtin University of Tecnology Australia. Tesis de PhD.
- [16] M.L. Meier.*Measuring crystallite size using X-Ray diffracion, the Williamson-Hall method*. University of California, Davis 95616.
- [17] Westhein, Gunther K.(1964)*Mössbauer Effect: Principles and Aplicactions*. Academic Press New York
- [18] A. Guittoum, A. Layadi, h. Tafat, A. Bourzami, N. Souami y O.Lenoble.(2008) *Structure, Mössbauer and magnetic studies of nanostructured Fe₈₀Ni₂₀ alloy elaborated by mechanical alloying*. Philosophal Magazine Vol. 88, No 7,1 1085 - 1098.
- [19] H. Moumenia, S. Alleg, J.M. Greneche (2005) *Structural properties of Fe₅₀Co₅₀ nanostructured powder prepared by mechanical alloying*. Journal of Alloys and Compounds 386 12-19.