



Preparación y caracterización de aleaciones de Gd-Fe-Mn

Antonio Vidal Crespo

Tutores: Javier S. Blázquez Gámez y Jhon J. Ipus Bados

Trabajo de Fin de Grado

Doble Grado Física e Ingeniería de Materiales

Departamento de Física de la Materia Condensada

Facultad de Física – Universidad de Sevilla

Agradecimientos

Quería mostrar mis agradecimientos a todas aquellas personas que durante el desarrollo de este trabajo me han ayudado a seguir adelante, en los momentos buenos y malos.

A mis tutores, Javier S. Blázquez Gámez y Jhon J. Ipus Bados, por todo el tiempo dedicado para que el trabajo llegase a buen puerto.

A los integrantes del equipo de rayos X del CITIUS, por permitir y ayudarme a llevar a cabo parte del trabajo.

A todos los compañeros de clase, que sin sus ánimos en algunos instantes no podría haber seguido adelante.

A todos mis amigos, por aguantarme en días en los que me encontraba completamente irritable y por todas y cada una de las palabras de aliento.

A mi familia, por apoyarme en todo momento y comprender mis cambios de humores.

A todos, muchas gracias de corazón.

Índice

1. Resumen	1
2. Objetivos y metodología	2
2.1. Introducción	2
2.2. Descripción de las técnicas empleadas	5
2.2.1. Aleado mecánico	5
2.2.2. Difracción de rayos X	8
2.2.3. Espectroscopía Mössbauer	17
3. Desarrollo de los contenidos	23
3.1. Preparación de las muestras	23
3.2. Caracterización de las muestras	25
3.2.1. Difracción de rayos X	25
3.2.2. Espectroscopía Mössbauer	27
3.3. Análisis de los resultados	29
3.3.1. Identificación de las muestras	29
3.3.2. Cuantificación de las muestras	32
3.3.3. Estudio de los sitios de los átomos de Fe	39
4. Conclusiones	46
5. Bibliografía	48

1. Resumen

La producción de materiales en los últimos años ha cobrado gran importancia en el campo de la ciencia. Por ello se han desarrollado múltiples técnicas que permiten obtener materiales metaestables con propiedades superiores a los que se obtienen por técnicas convencionales. Una de estas técnicas es el aleado mecánico en molinos planetarios de alta energía.

Se pretende fabricar muestras de aleaciones de gadolinio, hierro y manganeso en diferentes proporciones con la finalidad de caracterizarlas microestructuralmente, así como sus entornos atómicos, y poder usarlas como materiales magnetocalóricos, los cuales se emplean en lo que se conoce como refrigeración magnética.

La caracterización de una muestra metálica puede realizarse mediante múltiples técnicas conocidas. Las elegidas para este estudio son la difracción de rayos X, la cual permitirá la identificación de cada una de las fases y mediante el uso de un método cuantitativo, concretamente el método Rietveld, se podrán obtener las fracciones en peso y la evolución de múltiples propiedades (tamaño de partícula, microdeformaciones y parámetro reticular). Por otro lado, se empleará la espectroscopía Mössbauer, con la que se podrán estudiar los entornos de los átomos de Fe presentes en las diferentes fases formadas, así como establecer relaciones entre el área de las distintas contribuciones a los espectros y la composición del hierro en los entornos considerados y el tamaño del cristal.

2. Objetivos y metodología

2.1. Introducción

La producción y mejora de las propiedades de los materiales es uno de los principales objetivos del ámbito científico en los últimos años. Se han desarrollado múltiples técnicas con las cuales se consiguen las modificaciones buscadas, como por ejemplo, una mayor resistencia, materiales más ligeros, etc.

En lo que respecta al desarrollo de estos materiales, se busca controlar en gran medida la microestructura de los mismos, para así obtener una serie de características muy concretas. Hay muchos procesos de este tipo, como por ejemplo, la solidificación rápida desde estado líquido, el aleado mecánico, los procesos que hacen uso del plasma y las técnicas de deposición química y física en fase vapor (CVD y PVD respectivamente). Todos ellos se basan en la misma idea, suministrar la energía suficiente para alcanzar la fase de no equilibrio o metaestable, de manera que el material permanece inalterable en la misma y no llega a formarse la fase de equilibrio. Esto puede reflejarse en la figura 1.

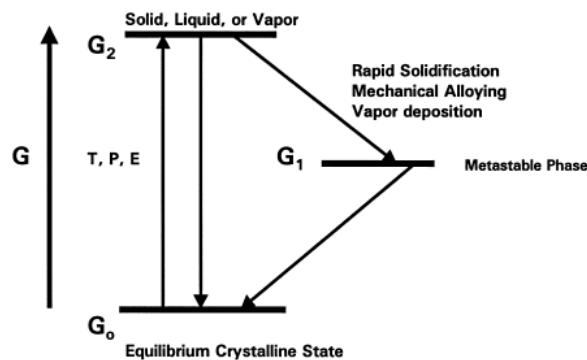


Figura 1. Síntesis de materiales de no equilibrio (donde G es la energía de Gibbs) [1].

De esta forma se obtienen materiales con unas propiedades muy superiores a aquellos que se han procesado bajo técnicas convencionales, como el moldeo [1].

Para que se dé la activación mecánica, es decir, proceso mediante el cual se obtiene la fase metaestable mediante la aplicación de energía mecánica, se requiere el uso de molinos de alta energía que funcionen en diferentes regímenes de trabajo. En la figura 2 se presentan algunos de los molinos más utilizados.

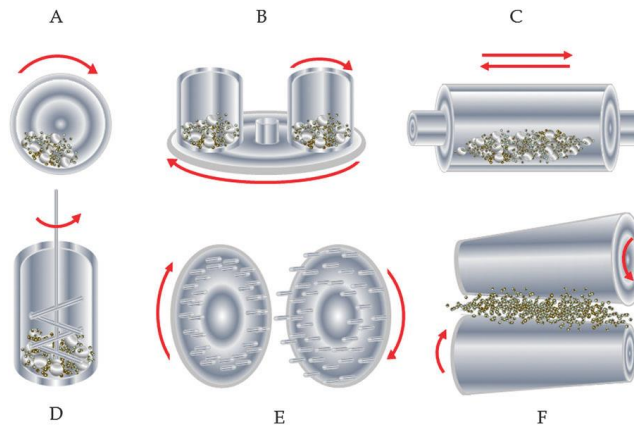


Figura 2. Esquema que muestra los diferentes tipos de molinos para la molienda de alta energía (A – molino de bolas, B – molino planetario, C – molino vibratorio, D – molino con agitación, E – molino Pin, F – molino de laminación) [2].

Entre las ventajas de las técnicas de molienda se tienen: obtención de materiales con microestructura nanométrica, producción de grandes cantidades de material de manera económica, pudiendo procesarse para cumplir los diferentes requerimientos que se busquen. Por ejemplo, en el sector industrial, existen molinos planetarios que funcionan en continuo, los cuales se caracterizan por una productividad de entre tres y cinco toneladas por hora [2].

El aleado mecánico es una técnica que ha sido usada para producir una gran variedad de materiales útiles en el sector de la ciencia. Se ha empleado para la síntesis de fases estables y metaestables incluyendo en ellas soluciones sólidas supersaturadas y fases cristalinas y cuasicristalinas intermedias. Permite la obtención de metales y materiales compuestos a temperaturas menores que las que se emplean en los procesos convencionales, además también induce la activación de reacciones químicas.

Todas estas posibilidades conducen a que la técnica haya alcanzado una gran aceptación por los investigadores. En la siguiente tabla se muestran los principales hitos que se han alcanzado durante el desarrollo de esta técnica:

Tabla 1. Hitos importantes en el desarrollo del aleado mecánico [1]	
Año	Hito
1966	Desarrollo de aleaciones base níquel con dispersión de óxidos reforzada
1981	Amorfización de intermetálicos
1982	Desorden de compuestos ordenados
1983	Amorfización de mezclas de polvo elemental
1987/88	Síntesis de fases nanocristalinas
1989	Síntesis de fases cuasicristalinas

Por otra parte, el efecto magnetocalórico es el cambio reversible de la temperatura de un material magnético tras la aplicación o retirada de un campo magnético. Su descubrimiento se atribuye a Warburg en 1881 [3] y se ha usado para alcanzar temperaturas extremadamente bajas en trabajos de investigación de laboratorio. En los últimos años, hay una conciencia medioambiental en lo que se refiere a la energía, de manera que si se mejora la eficiencia energética de los sistemas refrigerantes se produciría un cambio perceptible en el consumo medio de cada hogar. Por ello la refrigeración magnética podría ayudar en este cometido, en algunos prototipos se han alcanzado eficiencias en torno al 60% con respecto a la que presenta un ciclo de Carnot ideal, mucho mayores que los sistemas de refrigeración por compresión y expansión de gases convencionales [4].

Un material magnetocalórico puede dividirse en dos subsistemas: el formado por los momentos magnéticos y la red cristalina. A una temperatura dada y en ausencia de campo magnético, la orientación de los momentos magnéticos fluctúa y la red vibra en función de la temperatura del material. Si aplicamos un campo externo, los momentos magnéticos se orientan en la dirección del campo disminuyendo consigo la entropía del subsistema. Si la imanación se realiza en condiciones adiabáticas, la entropía total del sistema no cambia, por lo que necesariamente debe producirse un aumento de la misma en el subsistema de la red, esto trae consigo un aumento de la temperatura de la muestra. Empleando un líquido que permita la transferencia de calor con el sistema, es posible volver a la temperatura inicial. Tras un proceso de desimanación adiabática, aumenta el valor de la entropía del subsistema de los momentos, lo que trae consigo una disminución de la temperatura de la muestra. Con la ayuda del mismo fluido es posible volver a la situación inicial, completándose así el ciclo [4].

El efecto magnetocalórico depende de la variación de la imanación con la temperatura. Por lo tanto, es importante encontrar materiales que presenten una transición de fase a una temperatura cercana a la ambiente si lo que se pretende es desarrollar refrigeradores magnéticos para aplicaciones domésticas.

Existen multitud de tipos de materiales magnetocalóricos, como aquellos que contienen tierras raras (Sc, Y y el grupo de los lantánidos). De todos ellos, el gadolinio (Gd) es el único metal puro con una temperatura de Curie cercana a la temperatura ambiente (292K), además se ha establecido que la adición de niobio (Nb) o hierro (Fe) mejora ligeramente el efecto magnetocalórico. También la adición de manganeso (Mn) produce ciertos efectos, como el

decremento de la temperatura de Curie sin efectos significativos en el efecto magnetocalórico [5].

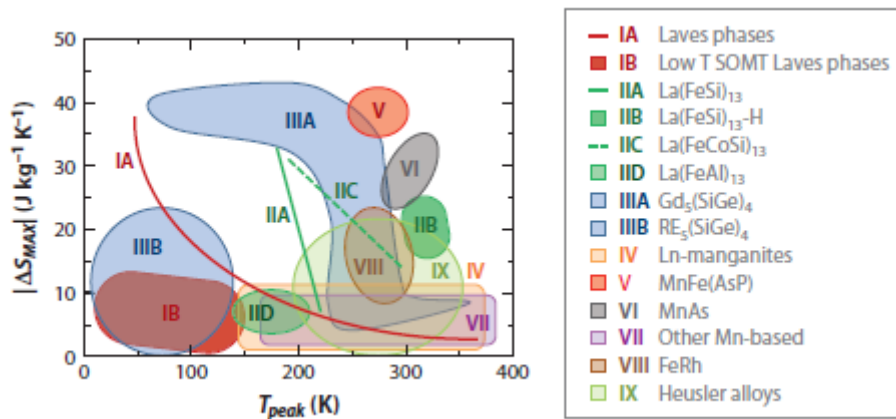


Figura 3. Variaciones de entropía magnética máxima para cambios del campo magnético ($5T$) frente a la temperatura para diferentes familias de materiales magnetocalóricos [4].

En la figura 3 se muestran los diferentes tipos de materiales magnetocalóricos en función de la temperatura y la variación de entropía máxima. Los intermetálicos de gadolinio, $Gd_5(SiGe)_4$, son los que presentan mayores variaciones de entropía y se encuentran en un mayor rango de temperaturas. Concretamente, la composición de referencia de esta familia es $Gd_5Ge_2Si_2$, la cual fue descubierta por Pecharsky y Gschneidner en 1997. Esta composición ha supuesto un gran impulso al estudio de la refrigeración magnética a temperatura ambiente [5].

En este trabajo se tratará de preparar muestras de una aleación de gadolinio, hierro y manganeso mediante la técnica de aleado mecánico. Posteriormente se procederá a caracterizar las muestras mediante difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer.

2.2. Descripción de las técnicas empleadas

2.2.1. Aleado mecánico

El aleado mecánico es un proceso de no equilibrio que permite la producción de aleaciones a partir de polvos, que pueden ser elementos puros o prealeados. El proceso se realiza en molinos de bolas de alta energía donde se transfiere energía al polvo mediante colisiones y fricción con los elementos que conforman la molienda (las bolas y la pared del vial), los cuales se pueden observar en la figura 4.



Figura 4. Molino planetario Fritsch Pulverisette 4 Vario - Medios de molienda [6].

Esta técnica fue desarrollada en 1966 por John Benjamin y sus colaboradores en la International Nickel Company (INCO). Fue el resultado de una larga búsqueda para producir una superaleación con base níquel para su aplicación en partes para turbinas de gas, las cuales requerían alta resistencia a la corrosión y a la termofluencia [1].

El aleado mecánico es una alternativa a las técnicas convencionales de fusión y solidificación que permite combinar metales y otros compuestos para la formación de aleaciones, que de otra manera sería imposible de realizar.

Durante el proceso las partículas de polvo sufren una gran deformación plástica debido al impacto de las bolas, lo que conduce a que se produzca soldadura en frío y la fractura de las mismas. La acción conjunta de la soldadura fría (deformación plástica y aglomeración de partículas) y la fractura (reducción de los tamaños de partículas) llevan al refinamiento y homogeneización de cada uno de los componentes.

En la figura 5 se ve representado el movimiento de las bolas por la acción conjunta de la rotación del disco soporte y la rotación del vial.

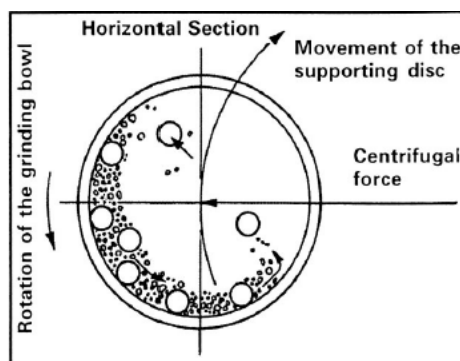


Figura 5. Esquema que representa el movimiento de las bolas en el interior del molino [1].

Existen una serie de etapas por las que pasan las partículas de polvo. Inicialmente estas son deformadas y adquieren una forma alargada al estar entre las bolas. Los polvos de materiales dúctiles se deforman fácilmente mientras que los polvos de materiales frágiles son más propensos a que se fracturen. A continuación, se da el proceso de soldadura fría, en el cual comienzan a formarse estructuras multicapas, tendiendo así a aumentar el tamaño de las partículas. Llega un momento que el material deja de ser dúctil, es decir, se produce un endurecimiento por deformación que lleva a la fragilización de las partículas. Por ello los procesos de fracturas van a ser más predominantes, obteniéndose partículas con soldaduras orientadas al azar. Por último, cuando se consigue el equilibrio entre la fractura y la soldadura, se alcanza la homogeneización interna del polvo. El proceso se describe en la figura 6.



Figura 6. Esquema de la morfología de los polvos durante el proceso [1].

Es muy importante que se tengan controlados en todo momento aquellos parámetros que puedan afectar al proceso. Algunos de los más sencillos de controlar son:

- **Velocidad de rotación del disco soporte y de los viales:** mientras mayor sea la velocidad, mayor será la energía transmitida a las partículas, siempre y cuando no se supere un cierto nivel en el cual las bolas se fijarían a la pared del vial por acción de la fuerza centrífuga. También el aumento de velocidad puede provocar un incremento de la temperatura. Se ha demostrado que la potencia suministrada al polvo es proporcional al cubo de la velocidad de rotación [7].
- **Tiempo de molienda:** a medida que aumenta el tiempo de molienda el tamaño de las partículas es reducido, de manera que este parámetro va a controlar la energía total entregada a las partículas. Para tiempos muy altos, pueden formarse fases no deseadas y la contaminación se ve acrecentada.

- **Relación de carga:** representa la relación entre las masas de las bolas y el polvo introducido en el vial. Mientras mayor sea, menor será el tiempo requerido para que se dé el proceso.
- **Vial y bolas de molienda:** lo ideal es que el vial y las bolas sean del mismo material que el polvo, así evitamos posibles problemas de contaminación. Si esto no fuera posible, se emplean bolas de materiales más duros que el polvo a moler. En lo que respecta al tamaño del recipiente y de las bolas, vendrán determinados por el molino empleado.

2.2.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica que nos permite obtener información acerca de la estructura de los cristales. Al incidir sobre el cristal un haz de rayos X de longitud de onda, λ , del orden de la separación atómica, los haces dispersados interfieren constructivamente, dando lugar a una representación de máximos conocida como patrón de difracción cuando se cumple la ley de Bragg [8]:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

donde d es el espaciado interplanar y 2θ es el ángulo de dispersión. En la figura 7 se representa un esquema de la situación descrita.

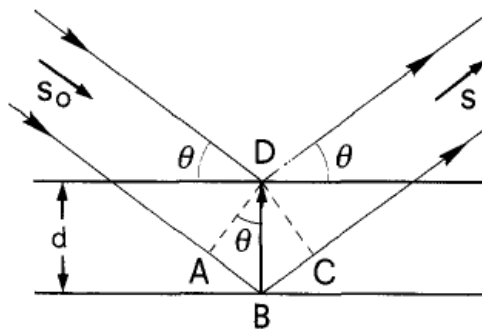


Figura 7. Reflexión de rayos X de dos planos cristalinos [9].

Las características más importantes que definen el patrón de difracción son las posiciones, la intensidad y el perfil de cada uno de los picos.

De las posiciones de los picos es posible obtener el parámetro reticular de la fase considerada. Para ello es necesario la indexación de cada uno de los máximos para así poder establecer una relación directa entre el parámetro reticular, los índices de Miller, la longitud de onda de la radiación considerada y el ángulo de dispersión. Las direcciones difractadas van a depender

del sistema cristalino así como de los parámetros reticulares, es decir, están determinadas únicamente por la forma y el tamaño de la celda unidad (p.91 [8]). Por ejemplo, para un cristal cúbico:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \cdot (h^2 + k^2 + l^2) \quad (2)$$

donde h, k y l son los índices de Miller correspondientes a un plano cristalográfico dado.

Es importante destacar que el número de cuentas relativas al total a un cierto ángulo no es la variable de interés, sino más bien el número total de cuentas relativas en el pico, es decir, su área. Esta variable se conoce como intensidad integral y es aproximadamente la intensidad máxima por la anchura a mitad de altura del pico, $FWHM$, esta variable se muestra en la figura 8.

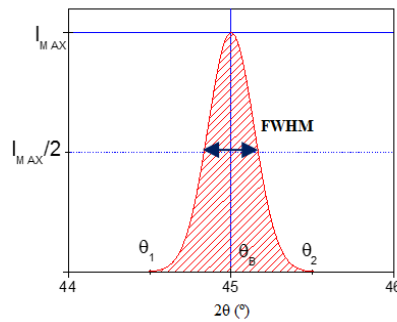


Figura 8. Pico de difracción

En lo que respecta a la intensidad de los picos de difracción hay múltiples factores que van a afectar. La intensidad de un haz difractado viene dada por la siguiente expresión (pp. 183-184 [9]; pp. 107-143 [8]):

$$I = \frac{I_0}{r^2} k_1 k_2 L p |F_{hkl}|^2 m A E \quad (3)$$

donde I_0 es la intensidad incidente, r es la distancia de la muestra al detector, L es el factor de Lorentz, p es el factor de polarización, F_{hkl} es el factor de estructura asociado a los índices de Miller ($h k l$), m es la multiplicidad, A es el efecto de la absorción y E es el factor de extinción.

Las constantes k_1 y k_2 se expresan como: $k_1 = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{e^4}{m^2}$ y $k_2 = \frac{\lambda^3 \Omega}{V_{cel}^2}$.

Donde Ω es el volumen del cristal y V_{cel} el volumen de la celda.

A continuación se irán analizando cada uno de los factores y cómo estos afectan a la intensidad del rayo difractado:

- **Factor de polarización:** aunque los electrones dispersan los rayos X en todas las direcciones, la intensidad del haz dispersado va a depender del ángulo de dispersión, concretamente la intensidad es máxima en la dirección del haz incidente y mínima en la dirección perpendicular a la incidente. Este factor adopta la siguiente forma:

$$p = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} . \quad (4)$$

- **Factor de Lorentz:** incluye una serie de factores geométricos dependientes del difractómetro que influyen en la intensidad difractada. Consideramos aquí un difractómetro de polvo con geometría Bragg-Brentano (θ - 2θ), el cual es el que se ha utilizado en el estudio. Primero se considera el tamaño finito del plano del cristal, se observan picos con anchura no nula a ángulos ligeramente desviados. El segundo factor trata sobre la probabilidad de un cristal de hallarse en la orientación de Bragg, pueden existir ciertas desviaciones si hubiera una orientación preferencial. Por último, la fracción de área registrada por el detector también es fundamental, dado que para ángulos bajos o próximos a 180° se recoge una fracción de ángulo sólido mucho mayor que para ángulos alrededor de $2\theta = 90^\circ$. Estos tres factores se combinan y dan lugar al factor de Lorentz:

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta_B} \cdot \cos \theta_B \cdot \frac{1}{\sin 2\theta_B} = \frac{1}{4 \sin^2 \theta_B \cos \theta_B} \quad (5)$$

donde θ_B es el ángulo de Bragg, es decir, ángulo para el cual se cumple la ley de Bragg.

El efecto global del factor de polarización y el factor de Lorentz es reducir la intensidad del haz difractado a ángulos medios respecto a las de ángulos próximos a 0 ó 180° .

- **Factor de estructura:** la dispersión de rayos X por un átomo es la resultante de la dispersión por cada electrón, de manera que el factor de dispersión atómica, f , es proporcional a la distribución electrónica en el átomo. La amplitud dispersada por una celda unidad se consigue sumando la amplitud dispersada por todos los átomos que la constituyen, es importante que se tenga en cuenta en la suma la diferencia de fase entre

las ondas dispersadas. Esta magnitud recibe el nombre de factor de estructura y su expresión para un máximo de difracción (h k l) es:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j e^{i\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{r}_j} \quad (6)$$

donde \vec{G}_{hkl} es un vector de la red recíproca y \vec{r}_j es el vector de posición de los átomos en la celda unidad.

- **Factor de multiplicidad:** correspondiente al número de familias de planos que comparten el mismo espaciado $d_{hkl} = d_{h'k'l'}$, es decir, número de permutaciones de posición y de signo de los índices de Miller para planos que tienen los mismos valores de d y F .
- **Factor de absorción:** se tiene en cuenta la atenuación de la intensidad conforme la radiación atraviesa la muestra. Depende del dispositivo que se use, concretamente para un difractómetro de polvo es independiente de θ .
- **Extinciones:** los haces doblemente reflejados contribuyen destructivamente (extinción primaria). Por otra parte, los primeros planos reflejan parte del haz, lo que se traduce en un aumento del coeficiente lineal de absorción, el cual será mayor mientras más perfecto sea el cristal.
- **Efecto de la temperatura:** los átomos no ocupan posiciones fijas sino que se ven sometidos a una vibración térmica en torno a sus posiciones de equilibrio. Esto lleva a una disminución de la intensidad de los máximos, la cual es mayor a ángulos altos que a bajos. En este estudio no se han ensayado muestras a diferentes temperaturas.

A parte de la anchura inherente de los picos, hay dos efectos que pueden ensanchar las anchuras de los mismos debido a la naturaleza policristalina de las muestras reales.

Por un lado tenemos el efecto del tamaño de los cristales, Scherrer estableció que si el tamaño de los cristales era menor a $1 \mu\text{m}$, la anchura integral del pico aumentaría de acuerdo a la siguiente ecuación, la cual recibe su nombre:

$$\beta = \frac{C\lambda}{L_{vol} \cos \theta} \quad (7)$$

donde C es una constante con un valor entorno a la unidad (normalmente entre 0,87 y 1) y L_{vol} es el tamaño de los dominios coherentes de difracción, es decir, una cota inferior del tamaño del cristal (p. 137 [12]).

Es importante tener en cuenta dos consideraciones: por un lado, L_{vol} puede no ser isotrópico y por otro, a la hora de obtener la anchura integral del pico habrá que corregirla de los factores instrumentales. Si la causa predominante del ensanchamiento de los picos es el tamaño del cristal, se suele simular bien con una lorentziana simétrica y los picos se mantienen estrechos a altos ángulos de difracción.

Las microdeformaciones también van a provocar un ensanchamiento de los máximos, concretamente las microdeformaciones no uniformes, las cuales son las responsables de los desplazamientos de los átomos desde su posición ideal. Entre los diferentes factores que las originan están las inhomogeneidades de composición, defectos lineales o dislocaciones. El ensanchamiento por microdeformaciones viene dado por:

$$\beta = k\varepsilon_0 \tan \theta \quad (8)$$

donde ε_0 es la microdeformación y k es una constante que depende de cómo se defina la microdeformación, usualmente 4 ó 5 [10].

En el ensanchamiento por microdeformaciones cabe esperar que las variaciones locales de los parámetros de celda produzcan un ensanchamiento de tipo gaussiano, sin embargo, hay algunas evidencias experimentales que sugieren que el ajuste es mejor empleando una lorentziana. Si el efecto predominante es este, los picos a ángulos de difracción altos son muy anchos.

La principal dificultad que se presenta es la imposibilidad de separar en la anchura integral las contribuciones al ensanchamiento de los picos de difracción debido a tamaños de los cristales y microdeformaciones, en los casos en los que ambos estén presentes en la muestra. Williamson y Hall [11] establecieron un método para determinar a la vez ambas contribuciones basándose en su dependencia con el ángulo de Bragg. Atendiendo a las formas de las ecuaciones (7) y (8) establecieron que el efecto combinado de ambas contribuciones

podría determinarse mediante su convolución, pero lo simplificaron, asumiendo que la convolución podría tratarse como una suma, en el caso de picos lorentzianos:

$$\beta = k\varepsilon_0 \tan \theta + \frac{C\lambda}{L_{vol} \cos \theta} \quad (9)$$

Una vez establecidas las características del difractograma se explicarán las posibles aplicaciones y la información que se puede obtener a partir del análisis de dichos patrones.

Una fase cristalina dada presentará un patrón de difracción característico, lo cual se puede utilizar para la identificación de las posibles fases que constituyen la muestra de estudio.

Por otra parte, mediante el uso de métodos cuantitativos es posible determinar la composición de dichas fases (relacionada con los parámetros reticulares), así como el análisis de los tamaños de los cristales y microdeformaciones. En este estudio se empleará el método de Rietveld, el cual considera el difractograma total como la suma de los patrones individuales para cada una de las fases presentes y permite extraer información sin separar en componentes.

Para el empleo de este método es preciso conocer la estructura cristalina de las fases que componen la muestra, en este estudio esto no es un problema, ya que en primer lugar se procede a la identificación de las mismas.

Una de las principales aplicaciones del método de Rietveld es el refinamiento de una estructura cristalina [12]. Este refinamiento consiste en minimizar la diferencia existente entre los puntos de un patrón de difracción experimental y los puntos de un patrón calculado. Como se ha comentado, el método considera todo el difractograma, es decir, no usa las intensidades integradas. La función a minimizar, S_y , se da en la siguiente ecuación:

$$S_y = \sum_i w_i |y_i(o) - y_i(c)|^2 \quad (10)$$

donde $y_i(o)$ e $y_i(c)$ son la intensidad observada y la calculada, respectivamente, del punto i -ésimo del conjunto de datos, y w_i es el peso asignado a cada punto.

Para la obtención de las intensidades calculadas se necesita una serie de parámetros que se pueden dividir en dos grupos, por un lado los parámetros atómicos que permiten calcular las intensidades de las diferentes reflexiones (parámetro reticular, grupo espacial, posiciones

atómicas, parámetros de desplazamiento atómicos,...) y por otro lado, los parámetros globales, aquellos que afectan a todo el difractograma y que permiten distribuir las intensidades de las reflexiones en cada uno de los puntos que componen el patrón (factor de escala del difractograma, parámetros para describir el fondo, desplazamiento del cero, parámetros para describir las formas de los picos, factores de escala de cada fase para mezclas de compuestos cristalinos,...).

Durante el refinamiento, los parámetros atómicos y los globales se optimizan mediante un procedimiento de mínimos cuadrados hasta la obtención del mejor ajuste posible.

La intensidad calculada para cada punto se obtiene como suma de las contribuciones de todas las reflexiones más la contribución del fondo del difractograma a dicho punto:

$$y_i(c) = y_b(2\theta_i) + \sum_{\alpha=1} S_{\alpha} \sum_{hkl} m_{hkl} |F_{hkl}|^2 h(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) Lp(\theta_i) P_{hkl} \quad (11)$$

Donde y_b es la contribución del fondo del difractograma, S_{α} es el factor de escala de la fase α estudiada, $(h \ k \ l)$ representa los índices de Miller para una reflexión concreta, m_{hkl} es la multiplicidad de la reflexión, h es la función que describe la forma de la reflexión, Lp contiene los factores de corrección de Lorentz y polarización, P_{hkl} es una función que puede corregir efectos relacionados con la orientación preferente, la absorción (dependiente de la geometría del difractómetro) y de extinción y F_{hkl} es el factor de estructura.

Para evaluar la calidad de un ajuste mediante el método de Rietveld existen diferentes indicadores (pp 124-126 [12]), algunos de ellos son el factor del difractograma ponderado (R_{WP}), el factor estadístico esperado (R_{exp}) y la bondad del ajuste (GOF). En el caso ideal, la bondad del ajuste debería ser igual a la unidad.

$$R_{WP}(\%) = 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n w_i (y_i(o) - y_i(c))^2}{\sum_{i=1}^n w_i y_i^2(o)}} \quad (12)$$

$$R_{exp}(\%) = 100 \cdot \sqrt{\frac{M - P}{\sum_{i=1}^n w_i y_i^2(o)}} \quad (13)$$

donde M es el número de puntos de datos y P es el número de parámetros afinados.

$$GOF = \chi^2 = \frac{R_{WP}}{R_{exp}} \quad (14)$$

En lo que respecta al ajuste de la forma de los picos existe una serie de funciones que permiten ajustar un pico de difracción aislado [13], como una gaussiana, una lorentziana y una pseudo-Voigt. A continuación se describirán numéricamente cada una de ellas:

- **Gaussiana**

$$G(x) = \frac{1}{\beta} \cdot e^{-\frac{\pi x^2}{\beta^2}} \quad (15)$$

- **Lorentziana**

$$L(x) = \frac{\beta}{\beta^2 + \pi^2 x^2} \quad (16)$$

- **Pseudo-Voigt**

$$PV(x) = \eta L(x) + (1-\eta)G(x) \quad (17)$$

donde η es el parámetro de mezcla de la pseudo-Voigt.

Cabe destacar que los ajustes de los difractogramas se realizarán mediante funciones pseudo-Voigt, es decir, sumas de gaussianas y lorentzianas en una relación determinada por el parámetro de mezcla. En la figura 9 se tiene un ejemplo de ajuste mediante las tres funciones definidas.

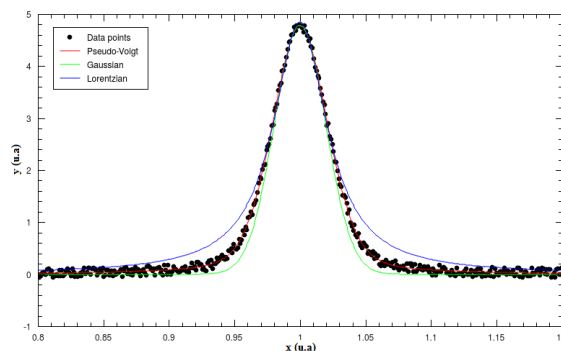


Figura 9. Ajustes mediante una pseudo-Voigt (rojo), una gaussiana (verde) y una lorentziana (azul). Se observa como el ajuste con la pseudo-Voigt es mejor [14].

A partir de los valores ajustados de los factores de escala y las densidades de las fases presentes en la muestra se puede obtener sus fracciones en peso. El método de Rietveld permite realizar un análisis semicuantitativo sin la necesidad de añadir un patrón interno (fase conocida que se mezcla con la muestra original con el objetivo de evaluar la presencia de fases no identificadas). Se consideran todas las intensidades de todas las reflexiones y no unas pocas como en los métodos clásicos de cuantificación.

El factor de escala de una fase j en una mezcla de fases viene definido por:

$$S_j = K_e \frac{W_j \rho_m}{\rho_j V_j^2 \mu_m} \quad (18)$$

donde W_j es la fracción en peso de la fase considerada, ρ_m y μ_m son la densidad y el coeficiente de absorción lineal de la muestra, respectivamente, ρ_j y V_j son respectivamente la densidad y el volumen de la celda de la fase j y K_e es una constante que depende exclusivamente de parámetros instrumentales y además tiene el mismo valor para todas las fases presentes en la muestra en un experimento determinado (pp. 209-212 [12]).

La principal dificultad en el análisis cuantitativo radica en el conocimiento de ρ_m y μ_m , pero con este método no es necesario. Se establece que la suma de las fracciones en peso de todas las fases es igual a la unidad y a partir de dicha relación y las densidades de cada una de las fases (calculada con el volumen de la celda, V , la masa molecular, M , y el número de unidades por celda unidad, Z) se obtiene la siguiente relación para la fracción en peso de una fase α dada:

$$W_\alpha = \frac{S_\alpha M_\alpha Z_\alpha V_\alpha}{\sum_{j=1}^n S_j M_j Z_j V_j} \quad (19)$$

De igual forma, mediante el ajuste de los difractogramas y teniendo en cuenta la ecuación (9) se pueden obtener resultados del tamaño de los cristales, así como de las microdeformaciones.

2.2.3. Espectroscopía Mössbauer

El efecto Mössbauer es el fenómeno de emisión y absorción resonante de rayos gamma sin pérdida de energía por retroceso del núcleo. Este efecto fue descubierto por Rudolf Mössbauer en 1957 y en 1961 le hizo merecedor del Premio Nobel en Física.

Consideremos que un núcleo libre emite un fotón. De esta manera el sistema se desexcita desde un estado de energía E_2 a un estado de energía E_1 . Si toda la energía se la llevase el fotón, su frecuencia ν_0 sería:

$$h\nu_0 = E_2 - E_1 = E_0 \quad (20)$$

donde E_0 sería la energía del fotón procedente de la desexcitación.

Esto realmente no es así, dado que el fotón inicial tiene un momento dado y por lo tanto el sistema emisor tendrá que retroceder con un cierto momento para que el momento total se conserve. De esta forma, el emisor se lleva una cierta energía de retroceso E_R . En consecuencia, el fotón sólo puede llevarse una energía $E_0 - E_R$. Se puede hacer el razonamiento análogo para la absorción, con lo que las líneas de absorción y emisión no coincidirían en energía. En la figura 10 se muestra la separación energética para las emisiones y absorciones de la radiación gamma producida por el retroceso de un núcleo libre.

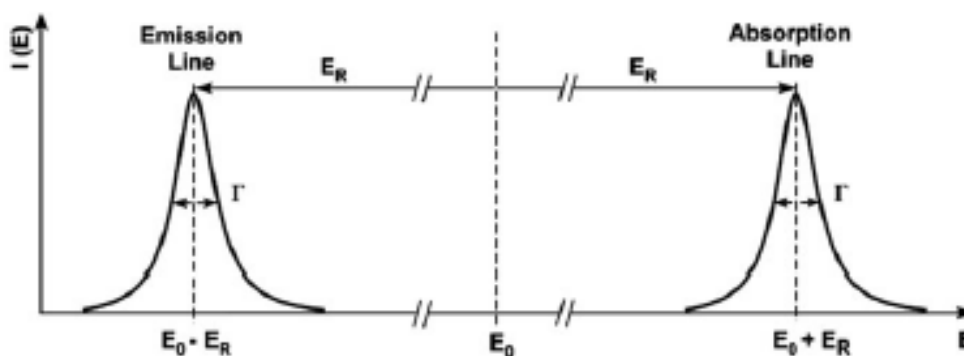


Figura 10. Separación energética de la emisión y absorción de rayos gamma producida por el retroceso de un núcleo libre [15]

Para que se dé la absorción resonante es importante que durante la emisión y la absorción de la radiación los núcleos correspondientes no retrocedan, ya que este retroceso va a tomar parte de la energía de la radiación provocando un desplazamiento de las líneas de emisión y absorción. Para ello hay dos soluciones: ensanchar las líneas de emisión/absorción o disminuir E_R .

Weisskopf y Wigner [16] mostraron que la anchura natural de la emisión, Γ , y la absorción está determinada por la vida media, τ , del estado excitado a través de la relación:

$$\Gamma \tau = \hbar \quad (21)$$

De esta manera Γ/E_0 va a definir la precisión necesaria para que haya una absorción resonante. Los tiempos de vida de estados nucleares adecuados para la espectroscopía Mössbauer van de $\sim 10^{-6}$ a $\sim 10^{-11}$ s. Tiempos mayores producen emisiones demasiado estrechas y absorciones tales que en un experimento no pueden superponerse lo suficiente debido a dificultades experimentales. Para tiempos menores, las líneas de transición son demasiado anchas como para que la superposición de resonancia no se distinga de la línea de base de un espectro.

Por otra parte, otra condición para que ocurra la resonancia se da cuando un átomo está sujeto a la malla cristalina de un sólido y la energía de retroceso es tal que el cristal no se ve alterado. El átomo emisor en este caso sólo puede excitar los fonones del cristal. Sin embargo, puede suceder que la energía de retroceso sea menor que la energía de excitación fonónica, entonces será el cristal el que retrocede como un todo y dada la diferencia entre el momento de retroceso y el momento debido a la masa del cristal, las líneas de emisión y absorción no sufren corrimiento alguno. Hay una determinada probabilidad de que las transiciones nucleares se produzcan sin retroceso de los núcleos, esta viene dada por el factor f .

$$f = e^{-\frac{\langle x^2 \rangle E_\gamma^2}{(\hbar c)^2}} \quad (22)$$

Donde $\langle x^2 \rangle$ es la amplitud vibracional cuadrática media del núcleo en la dirección de la radiación y E_γ es la energía de la radiación gamma.

El factor f depende del cuadrado de la energía de la radiación incidente, al igual que le ocurre a E_R . Este hecho va a limitar la elección de los isótopos para la espectroscopía Mössbauer, núcleos con estados excitados con energías superiores a 0,2 MeV son impracticables a causa de los bajos valores del factor f .

La energía procedente de la radiación puede modificarse si la fuente y el absorbente están en movimiento relativo con una velocidad v , de tal manera que la energía va a modificarse por efecto Doppler:

$$E_\gamma = E_0 \left(1 + \frac{v}{c} \right). \quad (23)$$

Un espectro Mössbauer representa la relación existente entre la intensidad transmitida y la velocidad Doppler entre la fuente y el absorbente. Consideremos una emisión y absorción entre dos situaciones diferentes. Para $v=0$ hay emisión y absorción sin retroceso y absorción resonante (mínimo en el espectro). A medida que la velocidad aumenta no se producirá la resonancia y por tanto, la intensidad del espectro aumentará. En la figura 11 se puede ver esquematizado el experimento en varios pasos.

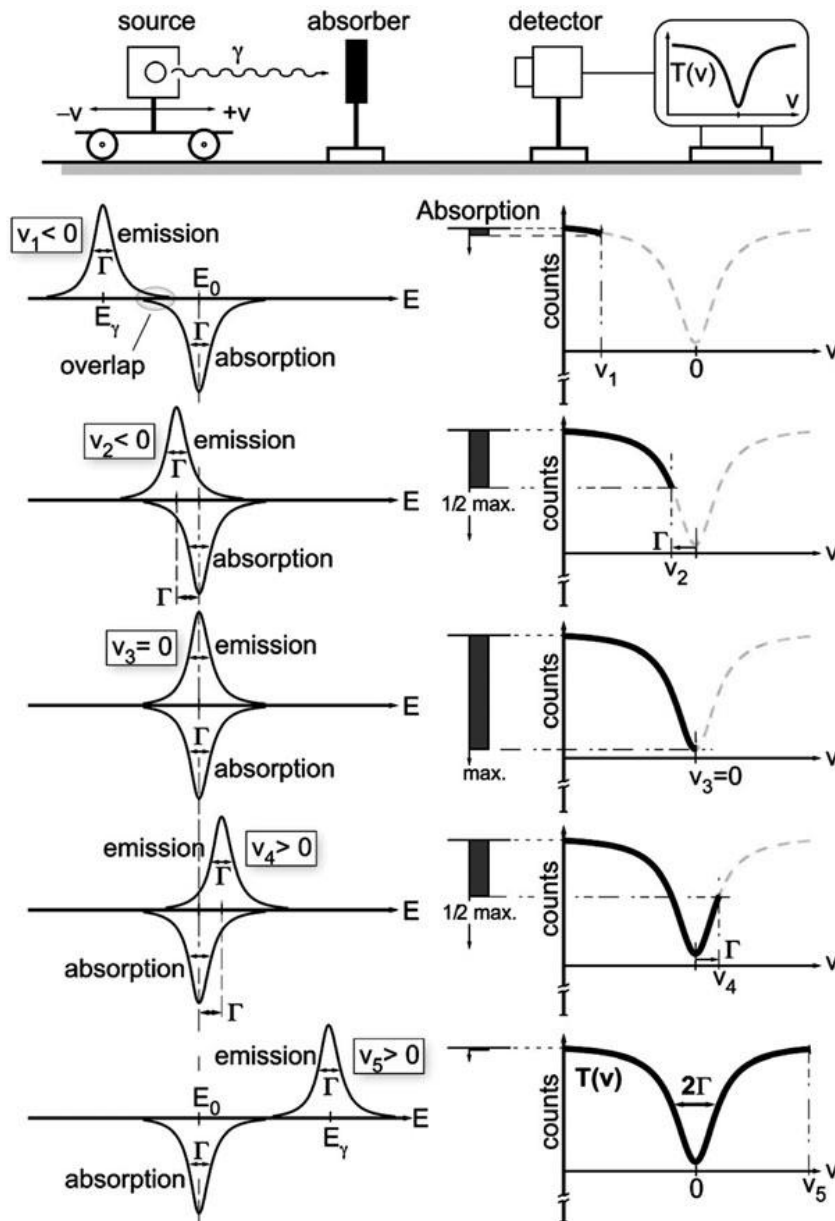


Figura 11. Esquema ilustrativo del experimento Mössbauer en cinco pasos. Las barras de absorción indican la fuerza de absorción resonante nuclear sin retroceso según la superposición de las líneas de absorción y emisión cuando la línea de emisión se desplaza mediante una modulación Doppler [15].

El núcleo más utilizado para la espectroscopía Mössbauer es el ^{57}Fe . Este isótopo presenta una relación Γ/E_0 ($E_0 = 14,4 \text{ keV}$, $\tau = 1,43 \cdot 10^{-7} \text{ s}$) del orden de 10^{-13} lo que implica que es capaz de detectar cambios fraccionales de energía de dicho orden. La fuente utilizada es de ^{57}Co , en la que los núcleos de la misma decaen a ^{57}Fe por captura electrónica quedando en un estado excitado con $I = 5/2$. El esquema de la desintegración del ^{57}Co se muestra en la figura 12.

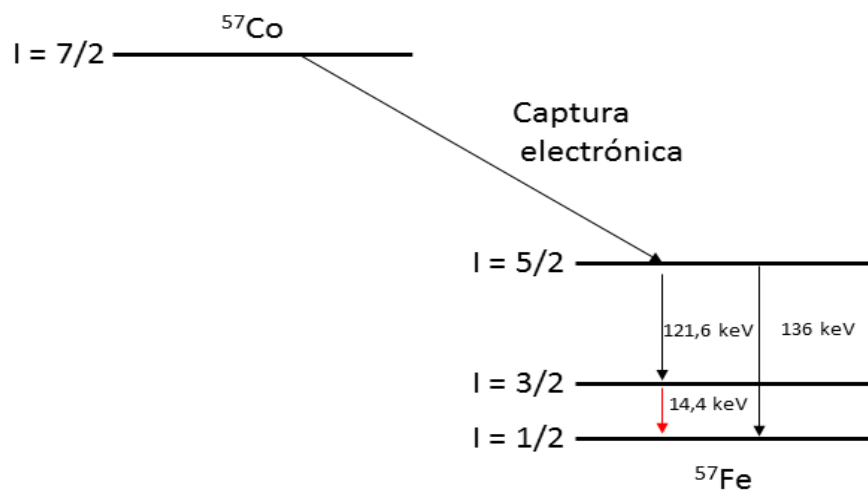


Figura 12. Esquema de la desintegración del ^{57}Co hasta llegar al estado fundamental de ^{57}Fe (en rojo el fotón usado en espectroscopía Mössbauer).

El decaimiento desde el estado excitado del ^{57}Fe ($I = 5/2$) hasta el estado fundamental ($I = 1/2$) tiene lugar por dos caminos diferentes: se emite un fotón de 136 keV con una intensidad del $10,7 \%$ quedando así en el nivel fundamental o emitiendo un fotón de $121,6 \text{ keV}$ de intensidad $85,6 \%$ quedando en un nivel intermedio y desde éste, por emisión de un fotón con energía $14,4 \text{ keV}$ de intensidad $9,2 \%$, pasa al estado fundamental [17]. Estos fotones son los que se usan en la espectroscopía Mössbauer. Además aparecen rayos X de $6,3 \text{ keV}$ por acomodación de los electrones en el átomo, de esta manera es necesario seleccionar el rango de energía para el experimento.

Mediante el efecto Mössbauer se pueden estudiar las interacciones debidas a la nube de carga y los iones que rodean al núcleo Mössbauer en el material de estudio. Estas interacciones son las siguientes: el desplazamiento isomérico, la interacción cuadrupolar eléctrica y la interacción dipolar magnética.

El **desplazamiento isomérico (δ)** es la interacción electrostática entre la distribución de carga nuclear y los electrones que tienen una cierta probabilidad de penetrar en el núcleo (electrones en orbitales s). Su magnitud dependerá del tamaño del núcleo y de su densidad electrónica. De esta manera se produce un desplazamiento relativo de los niveles energéticos. Esta densidad va a depender del entorno del átomo considerado así como de su valencia, por lo que estas variaciones deben ser corregidas dándole a la fuente una cierta velocidad para mantener la absorción resonante. Si no se corrige, el pico de absorción al estar a una velocidad distinta de cero, no se detectaría.

La **interacción cuadrupolar eléctrica (Q)** se debe a la falta de simetría de la distribución de carga del núcleo que produce una interacción entre el momento cuadrupolar y el gradiente de campo eléctrico creado por la distribución de cargas en su entorno, siempre y cuando el núcleo esté en un estado de espín superior a 1. De esta manera, los niveles sufren un desplazamiento y se rompe parcialmente la degeneración.

En la figura 13 se muestran las variaciones que se producen en los niveles energéticos así como en un espectro Mössbauer teniendo en cuenta las contribuciones anteriormente mencionadas.

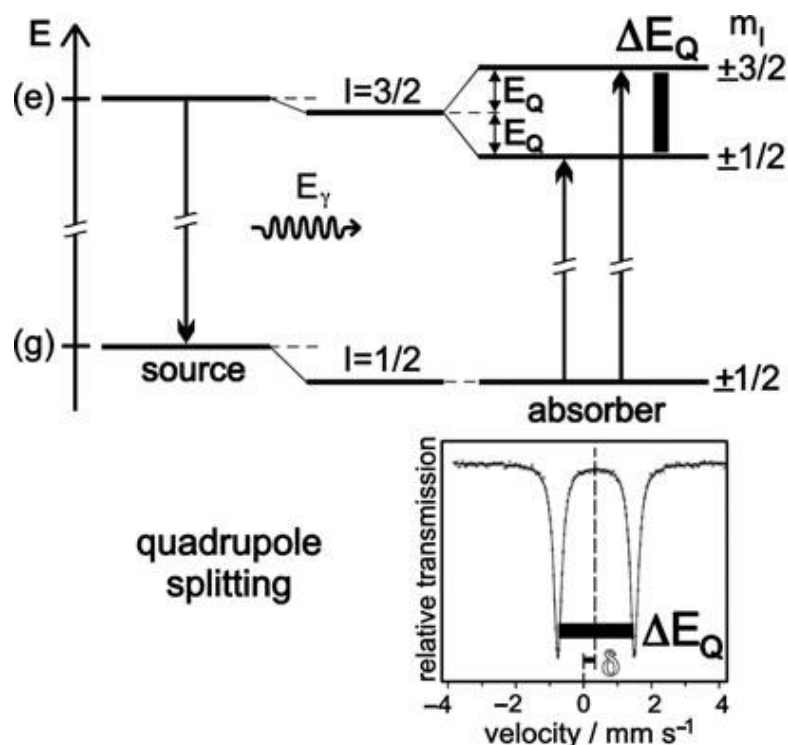


Figura 13. Desdoblamiento cuadrupolar del estado excitado de ^{57}Fe con $I = 3/2$ y el espectro Mössbauer resultante. La interacción cuadrupolar rompe la degeneración del estado en dos subniveles, caracterizados por las proyecciones de espín, con una energía de separación ΔE_Q . Los estados están desplazados a su vez por el corrimiento isomérico [15].

Por último, la **interacción dipolar magnética** se produce cuando existe un campo magnético en el núcleo, el cual puede ser intrínseco al mismo (el α -Fe es ferromagnético a temperatura ambiente por ejemplo) o bien es aplicado de forma externa. De esta interacción surge lo que se conoce como efecto Zeeman nuclear, a través del cual se rompe la degeneración en la proyección de espín. Por tanto, cada uno de los niveles caracterizados por sus correspondientes proyecciones de espín se divide a su vez en dos subniveles para cada una de ellas. En la siguiente figura se puede apreciar lo descrito anteriormente:

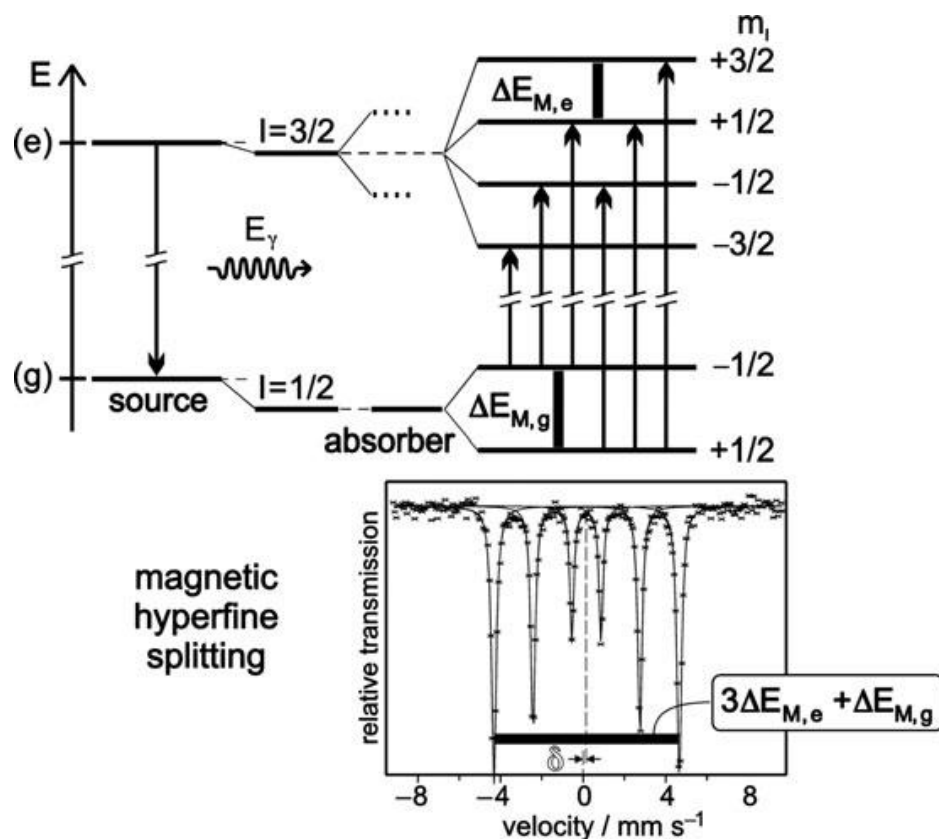


Figura 14. Efecto Zeeman nuclear para ^{57}Fe y el espectro Mössbauer resultante. La energía de los estados nucleares está desplazada por el corrimiento isomérico. $\Delta E_{M,g}$ y $\Delta E_{M,e}$ están referidos a los desplazamientos de energía del estado fundamental y excitado respectivamente debido al efecto Zeeman nuclear. De igual manera se observa el desplazamiento isomérico mencionado anteriormente [15].

El uso de las reglas de selección lleva a la existencia de seis transiciones posibles entre el estado fundamental y el excitado del núcleo de Fe. De manera que si la velocidad de la fuente barre el rango correcto podrá observarse el sexteto completo.

Algunas de las aplicaciones de la espectroscopía Mössbauer son el estudio de transformaciones de fases y estudios de corrosión en aleaciones, estudios de magnetismo, relajación, difusión, implantación de iones, etc.

3. Desarrollo de los contenidos

3.1. Preparación de las muestras

La aleación escogida para el estudio está compuesta por gadolinio (Gd), hierro (Fe) y manganeso (Mn) y presenta la siguiente fórmula $Gd_6(Fe_{1-y}Mn_y)_{23}$, donde y representa la concentración atómica de manganeso en % atómico.

La elección de la aleación se realizó en base a la posibilidad futura de ampliar el estudio y ensayar las propiedades magnéticas que presenta. Por ello la elección de las concentraciones se realiza atendiendo al criterio de que dichas propiedades estén presentes a temperatura ambiente [18].

Se prepararon dos mezclas de polvos cristalinos de alta pureza para dos composiciones diferentes. Debido a la gran reactividad del polvo de gadolinio, al identificar posteriormente las fases por rayos X se llega a la conclusión que los polvos utilizados eran de óxido de gadolinio (III), Gd_2O_3 .

En las tablas 2 y 3 se muestran los porcentajes atómicos, en peso y la masa de polvo pesada que se introdujo en cada uno de los viales. Para realizar estos cálculos han sido necesarias las masas atómicas de cada uno de los elementos, las cuales se han tomado de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC).

Tabla 2. Muestra 1 (y = 0,25)			
Elemento	%_{at} (%)	%_w (%)	Masa polvo (± 0,01 g)
Gd ₂ O ₃	36,06	42,4	2,12
Fe	47,98	43,40	2,17
Mn	15,96	14,20	0,71

Tabla 3. Muestra 2 (y = 0,85)			
Elemento	%_{at} (%)	%_w (%)	Masa polvo (± 0,01 g)
Gd ₂ O ₃	35,96	42,60	2,13
Fe	9,68	8,80	0,44
Mn	54,36	48,60	2,43

Para cada composición se introdujeron 5 g de polvo en los viales del molino junto con las bolas de acero con una proporción de masas bolas/polvo: 10/1.

La apertura y cierre de los viales se llevó a cabo en una atmósfera de argón, concretamente una cámara de guantes Saffron Omega, véase la figura 15, para intentar reducir en la medida de lo posible la oxidación de los polvos, ya que estos presentan una gran superficie específica lo que les confiere una alta reactividad en presencia del ambiente.

El proceso de molienda se llevó a cabo en un molino Fritsch Pulverisette 4 Vario, véase la figura 4, con una velocidad angular de 350 r.p.m. Las muestras se someterán al mismo tiempo de molienda. Cada cierto número de horas se retirará de los viales 0,2 g del polvo molido, cantidad que se guardará en viales de plástico de menor tamaño para el análisis posterior de los mismos. La retirada de los polvos se realizará en todo momento en el interior de la cámara de guantes, para así mantener la integridad de los polvos intacta al estar en contacto con la atmósfera de argón.

Concretamente los tiempos de molienda serán 2, 5, 10 y 20 horas respectivamente. Los ciclos de molienda consisten en una serie de repeticiones de 30 minutos con pausas de 15 minutos entre cada repetición, de manera que teniendo en cuenta este hecho para cada tiempo se marcará el número de repeticiones necesarias.

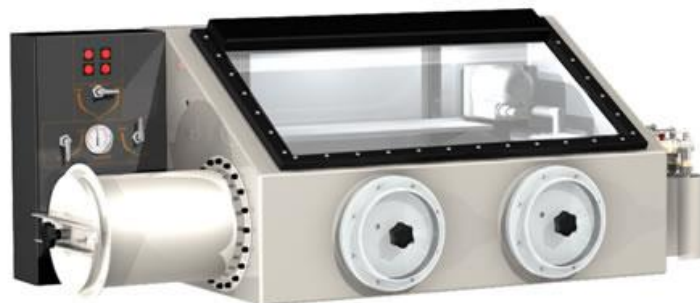


Figura 15. Cámara de guantes Saffron Omega [19]

De esta manera se pueden caracterizar las muestras en función del tiempo de molienda al que se han visto sometidas. Esto permite ver la evolución de las distintas fases que se han formado y aquellas que han desaparecido. La figura 16 son imágenes tomadas por SEM (microscopía electrónica de barrido) para las dos muestras y dos tiempos de molienda diferentes, para así observar la morfología del polvo y el tamaño aproximado del mismo.

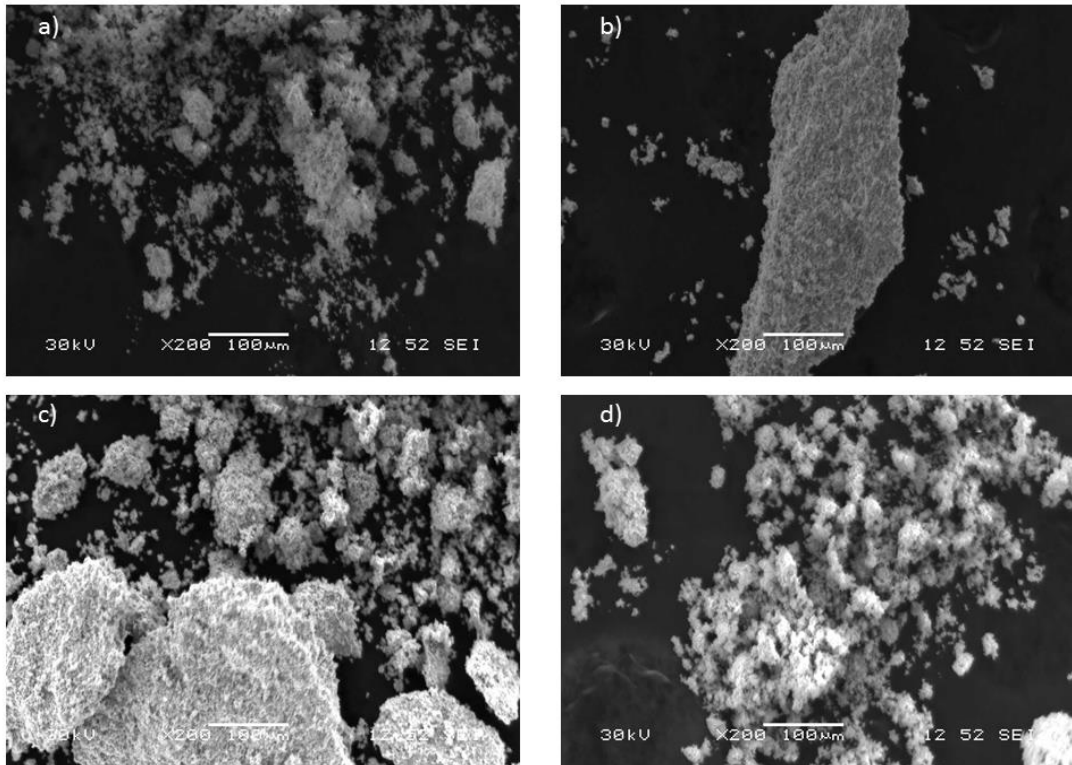


Figura 16. Imágenes de las muestras obtenidas en modo de electrones secundarios (30 kV, x200, spot size 52). Se muestra la gran aglomeración del polvo, lo cual impidió la posibilidad de distinguir granos y poder llevar a cabo un análisis elemental del mismo (a) Muestra 1-2h b) Muestra 1-20h c) Muestra 2-2h d) Muestra 2-20h).

3.2. Caracterización de las muestras

3.2.1. Difracción de rayos X

Para la obtención de los difractogramas de rayos X se ha usado un difractómetro de polvo modelo D8 Advance A25 de la marca Bruker, con geometría Bragg-Brentano (θ - 2θ), con tubo de ánodo de cobre y detector lineal (arco 3,3°). En la figura 17 se muestra el difractómetro utilizado.

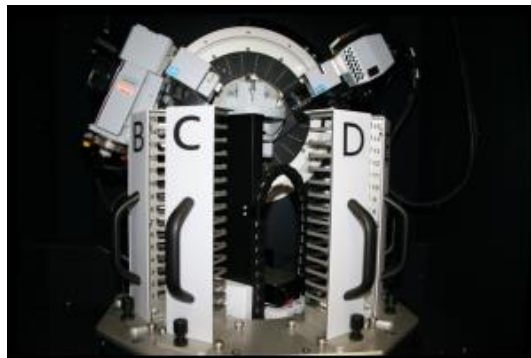


Figura 17. Difractómetro de polvo D8 Advance 25 [20]

El método usado para llevar a cabo los barridos presenta las siguientes características: $\Delta\theta = 20 - 120^\circ$, paso $0,1^\circ$, $t = 0,6$ s por paso, condiciones del tubo: 40 kV y 30 mA; rendija de divergencia: fija de $0,5^\circ$; giro de 30 rpm y filtro de níquel en el tubo.

Para la preparación de las muestras se han utilizado unos portamuestras circulares, los cuales tienen una cavidad central en la que se sitúan las mismas. En primer lugar, se coloca papel adhesivo de doble cara sobre un vidrio circular y se esparce la muestra con cuidado de forma que se encuentre homogéneamente distribuida. Con ayuda de un trozo de vidrio rectangular y unos alicates se introduce por uno de los lados una anilla metálica, para asegurar que la muestra se encuentra a la altura eucéntrica. Además, los rayos X suelen ser difractados desde lo alto de la muestra, de manera que los portamuestras están diseñados de tal forma para que la superficie de la muestra caiga en el plano de difracción, de ahí la necesidad de presionar la muestra con la anilla para conseguir una superficie plana (p.49 [12]).

Para la identificación de las fases presentes en los difractogramas se ha hecho uso del software DIFFRAC.EVA, una herramienta bastante potente para la identificación de las fases ya que cuenta con una extensa base de datos que contiene información acerca de un gran número de fases para todos los elementos contenidos en la tabla periódica.

De esta manera es posible verificar qué fases se han formado comparando los máximos presentes en el difractograma respecto a los contenidos en la base de datos.

Para el refinamiento de las estructuras cristalinas contenidas en las muestras de estudio se ha utilizado el software DIFFRAC.TOPAS. Con esta herramienta se pueden cargar los diferentes difractogramas obtenidos experimentalmente, luego se definen todas las fases contenidas en la muestra y se procede a seguir una rutina de refinamiento.

Todas las técnicas de optimización se bloquean al encontrar el primer mínimo aunque éste se trate de un mínimo local. Además, la relación entre los parámetros del modelo puede llevar a la divergencia del refinamiento, sobre todo al comienzo del proceso. Por estas razones, es preciso seguir una serie de reglas y no afinar a la vez todos los parámetros del modelo. Los parámetros instrumentales fueron fijados, asumiendo las indicaciones por los técnicos del CITIUS.

Para todas las muestras del estudio se propone realizar un refinamiento atendiendo al siguiente criterio: tanto el efecto del tamaño del cristal como el efecto de las

microdeformaciones están presentes en la muestra (modelo I), el efecto predominante es el tamaño del cristal (modelo II) y el efecto predominante son las microdeformaciones (modelo III). Para cada uno de estos modelos se llevará a cabo el ajuste correspondiente y se analizará cómo los diferentes parámetros se ven modificados, así se establecerá cuál es el modelo predominante en cada una de las muestras.

3.2.2. Espectroscopía Mössbauer

Para la obtención de los diferentes espectros Mössbauer se ha empleado un espectrómetro Mössbauer MB 500 Wissel y el ajuste de los espectros se realizó mediante el programa NORMOS. Este programa presenta dos modalidades a la hora de llevar a cabo el ajuste, por un lado, aquella que permite ajustar los espectros utilizando contribuciones discretas (SITE) y por otro, aquella en la que además se permite el uso de distribuciones de campo magnético hiperfino o de desdoblamiento cuadrupolar de manera que hay una relación lineal entre el corrimiento isomérico y el parámetro de la distribución (DIST). Los valores de los desplazamientos isoméricos deben presentarse con respecto al obtenido para un patrón de hierro puro [21]. En la figura 18 se muestra el montaje experimental.

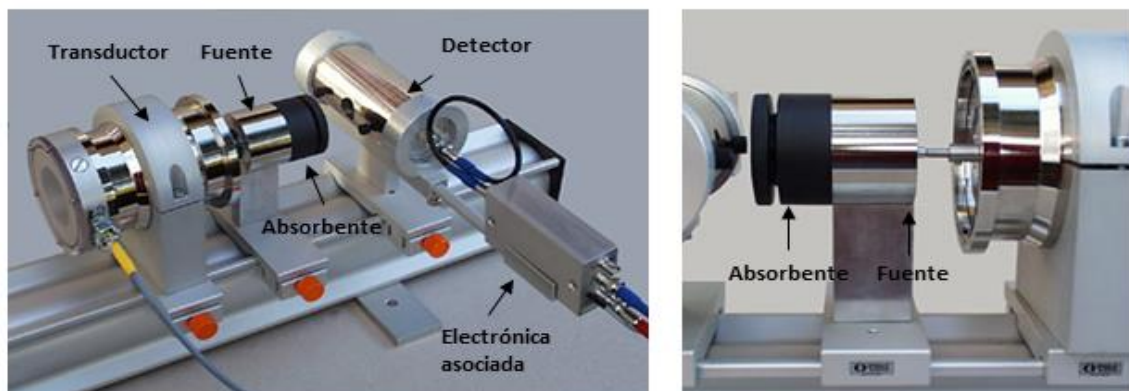


Figura 18. Esquema montaje experimental (espectrómetro Mössbauer 500 Wissel) [22].

Se emplea una fuente de ^{57}Co en una matriz de Rh. Esta se monta sobre un transductor que le da a la misma un movimiento longitudinal oscilatorio, de manera que los fotones emitidos por la fuente sufren una modulación de su energía debido al efecto Doppler. El absorbente debe estar alineado con el transductor, al igual que el detector de rayos gamma.

A la hora de implementar un espectrómetro Mössbauer se pueden identificar tres bloques en lo que a instrumentación se refiere [23]:

- **Etapa de detección:** en esta etapa se incluyen al detector y a todos los elementos que conforman la electrónica asociada (preamplificador, amplificador y discriminador). Estos dispositivos son los encargados de convertir en pulsos lógicos los fotones detectados, para que luego puedan ser contados.
- **Etapa de accionamiento:** en esta etapa se incluyen el transductor electromecánico y el correspondiente controlador de velocidad, de manera que se puede ajustar la energía de los fotones emitidos por la fuente.
- **Etapa de procesamiento:** en esta etapa se incluyen los instrumentos encargados de computar el número de fotones que atraviesan el absorbente en función de la velocidad de la fuente, de manera que debe ser capaz de generar la forma del espectro correspondiente.

Para el espectrómetro empleado, en la figura 19 se muestran los distintos elementos que lo conforman en forma de un diagrama de bloques.

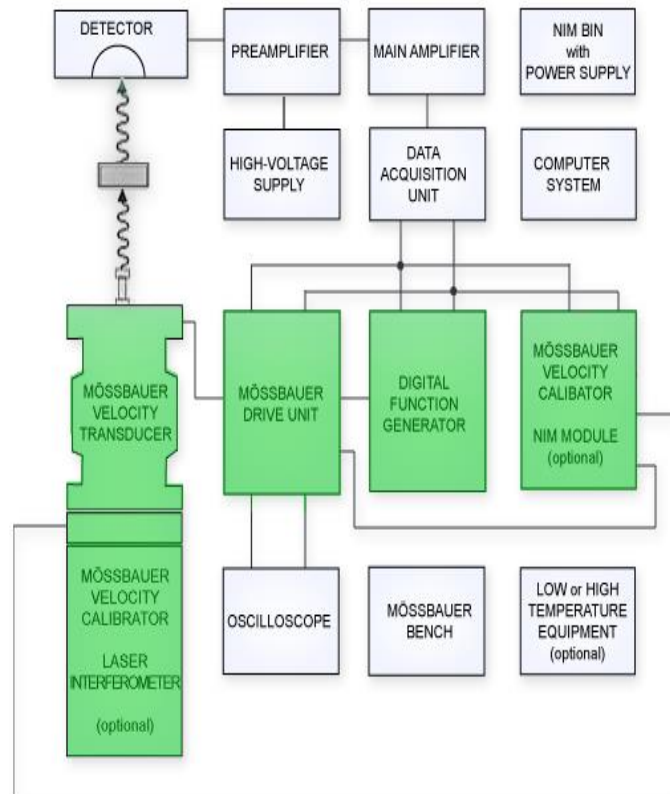


Figura 19. Diagrama en bloques del espectrómetro Mössbauer [22].

Es necesario preparar las muestras correctamente para la adquisición de los espectros correspondientes. Para ello se usa una tira de plástico sobre la que se coloca un trozo de papel adhesivo (libres de hierro) y se esparce sobre el mismo un poco de muestra para optimizar el espesor. Cada adquisición de datos tarda en torno a 3 ó 4 horas, tiempo en el que se consigue una dispersión de puntos suficientemente buena. Como se había comentado, es preciso colocar una serie de patrones de hierro patrón para así determinar la velocidad máxima y tener la referencia para el corrimiento isomérico.

De esta manera para cada una de las muestras y en función del tiempo de molienda se obtendrán parámetros, como el desplazamiento isomérico, desdoblamiento cuadrupolares, composiciones relativas al hierro a partir del área de las diferentes distribuciones de campo hiperfino, etc.

3.3. Análisis de los resultados

3.3.1. Identificación de las muestras

Los difractogramas para cada una de las muestras en función del tiempo de molienda se representan en las figuras 20 y 21.

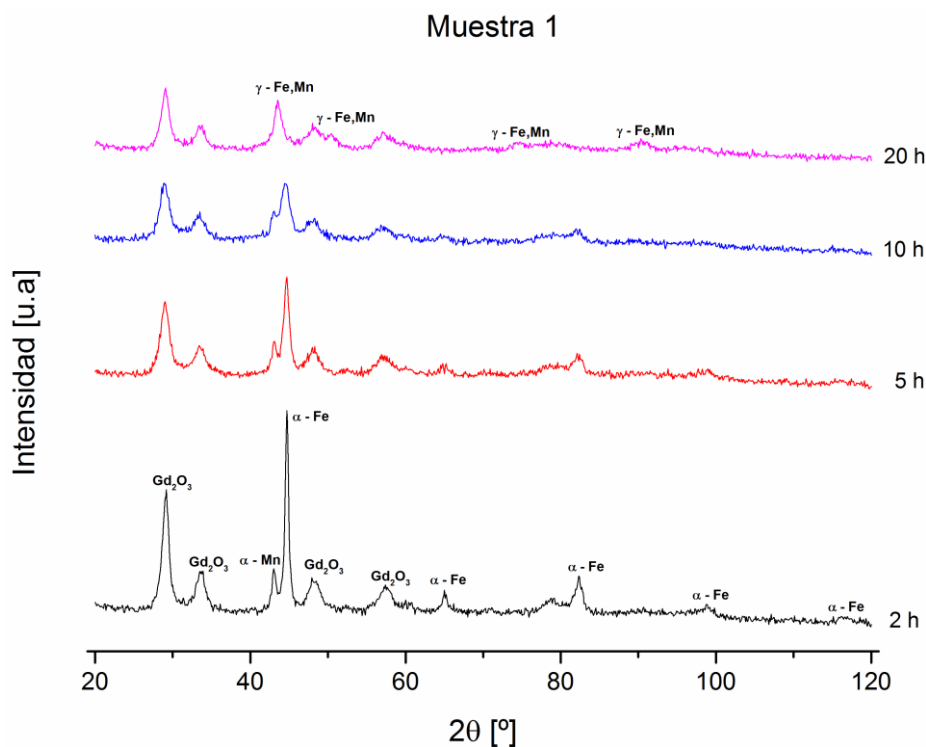


Figura 20. Patrón de difracción en función del tiempo de molienda para la muestra 1.

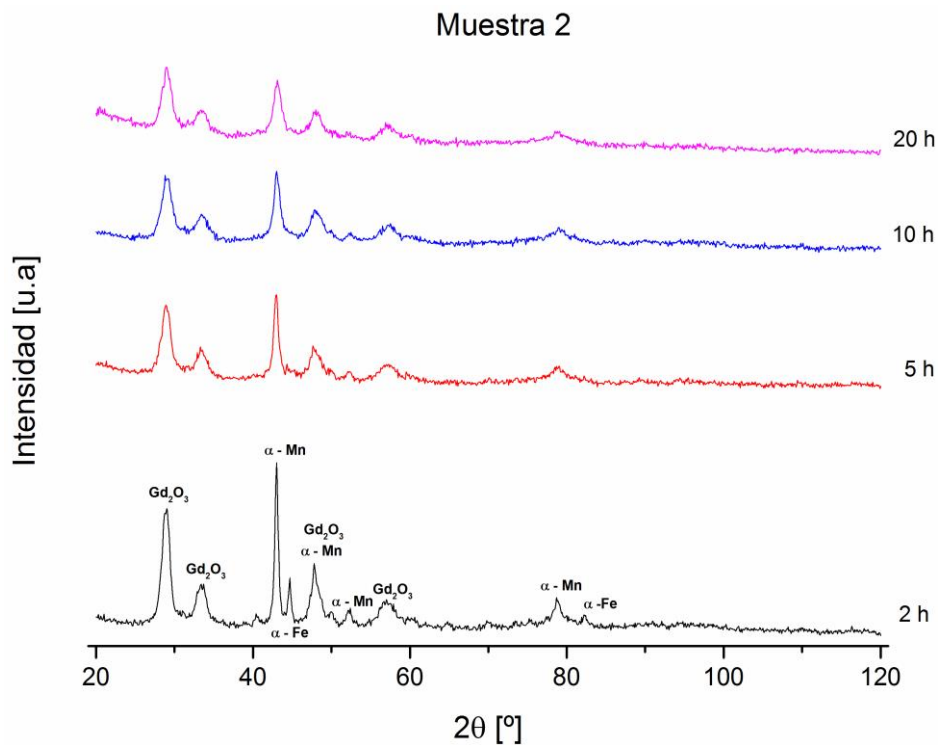


Figura 21. Patrón de difracción en función del tiempo de molienda para la muestra 2.

Para cada muestra y tiempo de molienda se ha analizado el patrón correspondiente mediante el software DIFFRAC.EVA. A primera vista, se observa como a medida que el tiempo de molienda aumenta, las intensidades disminuyen y los picos se ensanchan.

A continuación se analizarán cada una de las fases presentes en las muestras y las peculiaridades que se han visualizado.

En primer lugar, se observa como no se tiene gadolinio puro, sino uno de sus óxidos, concretamente el óxido de gadolinio (III), Gd_2O_3 . Además si se observan ambos patrones, los picos aparecen para todos los tiempos de molienda, es decir, el Gd_2O_3 no se ha integrado con el resto de elementos. En los estudios realizados por Khan [24] se estableció la influencia del gadolinio en la microestructura y las propiedades mecánicas de los aceros. El gadolinio presentaba una solubilidad mínima en la matriz de α -Fe, tal y como ocurre para las muestras de este estudio.

De esta manera, al no integrarse con el hierro y el manganeso, el Gd_2O_3 permanece como un mero espectador en la mezcla. Este hecho hace que sea el hierro y el manganeso los que interaccionen entre sí, es decir, las muestras pueden considerarse como una aleación binaria de hierro y manganeso más el óxido de gadolinio correspondiente. Una vez aclarado este hecho, se procede al análisis del resto de fases.

Como se ha indicado anteriormente, el aleado mecánico es un proceso de no equilibrio, por lo tanto no va a seguir el diagrama de fases de equilibrio en su totalidad, pero puede servir para verificar algunas de las fases identificadas para el hierro y el manganeso. Se puede ver en la literatura como los rangos composicionales del diagrama se ven modificados al emplear esta técnica [25]. El diagrama binario hierro-manganeso se muestra en la figura 22.

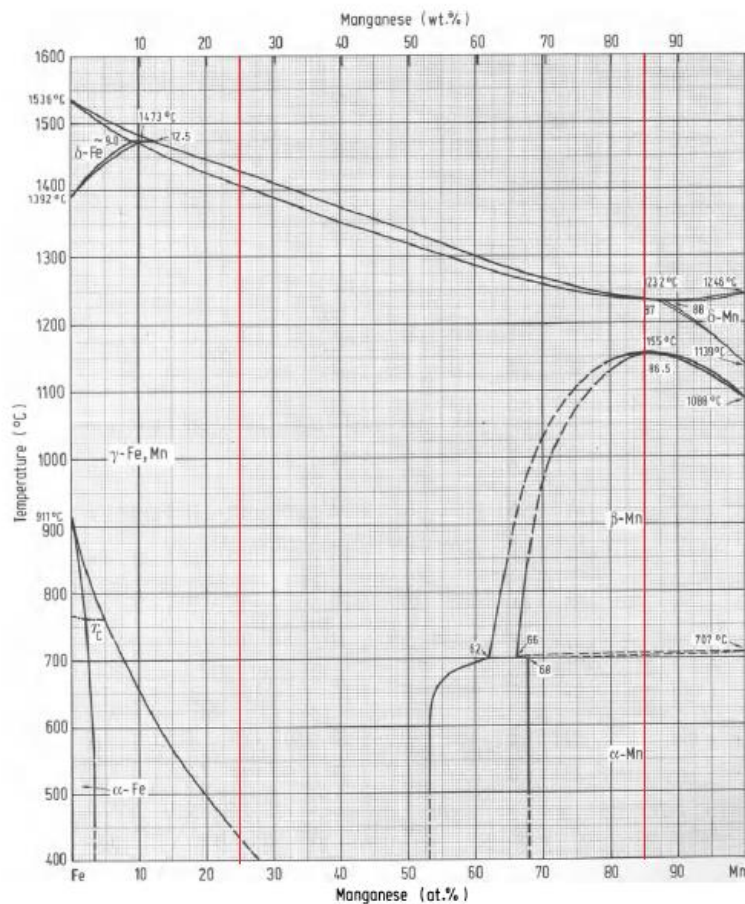


Figura 22. Diagrama de equilibrio Fe – Mn (marcadas en rojo ambas concentraciones) [26].

Para la muestra 1, aquélla en la que predomina el hierro sobre el manganeso, a dos horas de molienda, aparece como fase principal α -Fe y un pico correspondiente al manganeso, en forma de α -Mn. A medida que el tiempo de molienda aumenta, ciertos picos correspondientes a la α -Fe van disminuyendo hasta que llegan a desaparecer por completo. Se ve como a partir de las diez horas, aparece una tercera fase, concretamente γ -Fe,Mn para ángulos de dispersión en torno a 43,5, 50,5 y 90,3°. Esta fase hace apreciable la interacción existente en el hierro y el manganeso, habiéndose formado una fase contemplada en el diagrama de equilibrio.

Para la muestra 2, aquella en la que predomina el manganeso sobre el hierro, a dos horas de molienda, aparece como fase principal α -Mn y algunos picos menores correspondientes a la α -Fe. En esta muestra no aparece una tercera fase, únicamente para el tiempo de veinte horas se observa como los picos de hierro han desaparecido pudiendo haberse introducido átomos de hierro en la estructura de manganeso.

3.3.2. Cuantificación de las muestras

En primer lugar, antes de proceder al refinamiento de las estructuras cristalinas, es preciso definir los parámetros de cada una de las fases identificadas, los cuales han sido obtenidos de las fichas JCPDS.

Tabla 4. Parámetros de las fases – Refinamiento Rietveld		
Fase	Grupo espacial	Parámetro de red, a (Å)
α -Fe	Im-3m	2,866
α -Mn	I-43m	8,894
γ -Fe,Mn	Fm-3m	3,60
Gd ₂ O ₃	Ia-3	10,79

El grupo espacial recoge las simetrías presentes en la estructura cristalina. De acuerdo a esto, todas las fases presentes muestran estructuras cúbicas. La fase α -Fe presenta una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC), la fase α -Mn presenta una estructura BCC, la γ -Fe,Mn presenta una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) y el Gd₂O₃ presenta una estructura BCC. También el grupo espacial va a determinar el número de sitios que van a ocupar todos los átomos, lo cual es necesario para llevar a cabo el refinamiento de cada una de las estructuras. En las tablas 5, 6, 7 y 8 pueden observarse todos los sitios correspondientes para las fases obtenidas.

Tabla 5. Sitios α -Fe						
Sitios	Multiplicidad	x	y	z	Átomo	Ocupación
I	2	0	0	0	Fe	1

Tabla 6. Sitios α -Mn						
Sitios	Multiplicidad	X	y	z	Átomo	Ocupación
I	2	0	0	0	Mn	1
II	8	0,317	0,317	0,317	Mn	1
III	24	0,356	0,356	0,042	Mn	1
IV	24	0,089	0,089	0,278	Mn	1

Tabla 7. Sitios γ -Fe,Mn						
Sitios	Multiplicidad	x	y	z	Átomo	Ocupación
I	4	0	0	0	Fe	0,75
II	4	0	0	0	Mn	0,25

Tabla 8. Sitios Gd_2O_3						
Sitios	Multiplicidad	x	y	z	Átomo	Ocupación
I	8	0,25	0,25	0,25	Gd^{3+}	1
II	24	-0,03	0	0,25	Gd^{3+}	1
III	48	0,392	0,152	0,381	O^{2-}	1

En la tabla 7 se ha asumido una disolución completa del manganeso en γ -Fe,Mn. Una vez definidos los sitios, las fases quedan completamente definidas, por tanto, lo único que queda es introducir los parámetros relacionados con el difractómetro utilizado. La secuencia de refinamiento se llevará a cabo teniendo en cuenta la descrita en apartados anteriores del trabajo, además se evaluarán cada uno de los tres modelos propuestos.

La cantidad de ajustes es muy elevada, por lo que se analizará en profundidad uno de ellos y del resto sólo se presentarán los resultados obtenidos.

Como ejemplo se muestra el ajuste para la muestra 1, con un tiempo de molienda de dos horas y considerando el modelo I. Se obtiene el ajuste que se muestra en la figura 23.

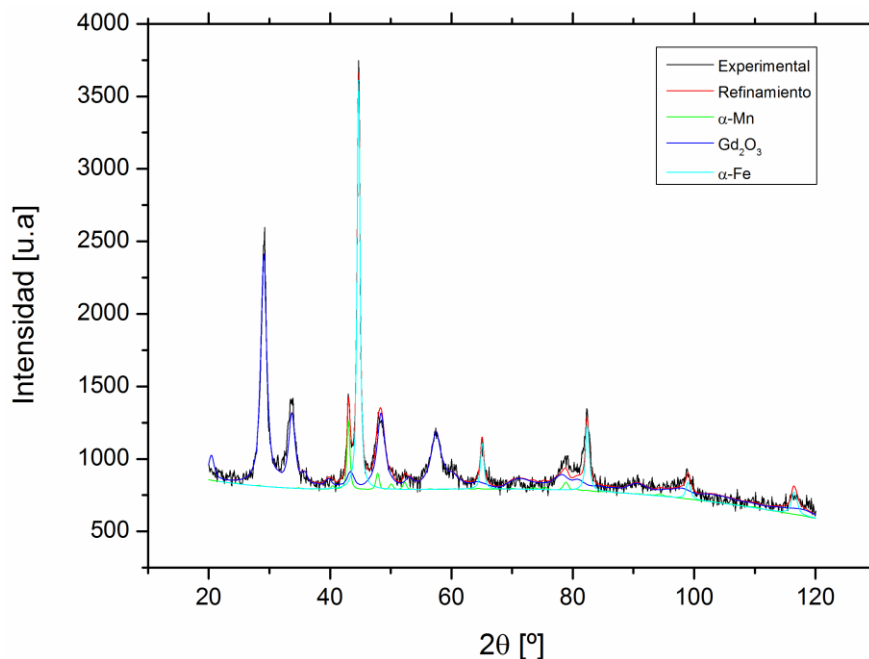


Figura 23. Ajuste Rietveld (Muestra 1, 2h molienda, modelo I)

Por inspección visual se puede ver cómo todos los picos presentes en el patrón están contenidos en el ajuste, por lo que la identificación de las fases se ha realizado adecuadamente.

En primer lugar se mostrarán aquellos parámetros que permiten evaluar la calidad del ajuste en la tabla 9.

Tabla 9. Indicadores de la calidad del ajuste		
R_{WP} (%)	R_{exp} (%)	GOF
3,30	4,57	1,39

Como se esperaba la bondad del ajuste es bastante cercana a la unidad, lo que indica que éste es bastante bueno, lo ideal sería que $R_{WP} = R_{exp}$. Este ajuste podría mejorarse si se llevase a cabo un refinamiento más puntilloso (no se ha refinado la ocupación por ejemplo) teniendo en cuenta un mayor número de parámetros a controlar, pero dado el carácter semicuantitativo del estudio un ajuste así es más que suficiente.

Por otra parte, uno de los principales atractivos del método era la posibilidad de cuantificar las fracciones en peso de cada una de las fases. Para el ajuste considerado los resultados se recogen en la tabla 10.

Tabla 10. Cuantificación de las fases	
Fase	%w (%)
α -Fe	44,9 \pm 0,8
α -Mn	11,1 \pm 1,1
Gd ₂ O ₃	44.0 \pm 0,8

Si se compara con la tabla 2, se puede ver cómo la cuantificación es satisfactoria. Para las dos horas de molienda no ha habido grandes cambios, disminuye en algo la cantidad de manganeso. Hay cierta discrepancia en las fracciones en peso para el óxido de gadolinio, pero no son variaciones muy elevadas.

Por último, se presentan los valores relacionados con el tamaño de los cristales y las microdeformaciones. En este modelo se tienen en cuenta ambas contribuciones, por lo que el ajuste devolverá valores para ambas magnitudes. Estos resultados se recogen en la tabla 11.

Tabla 11. Tamaño del cristal y microdeformaciones		
Fase	Tamaño cristal, L_{vol} (nm)	Microdeformaciones, ϵ_0 (%)
α -Fe	$13,9 \pm 1,0$	$0,00 \pm 0,05$
α -Mn	20 ± 10	$0,18 \pm 0,07$
Gd ₂ O ₃	$6,4 \pm 0,3$	$0,40 \pm 0,03$

Puede observarse cómo el Gd₂O₃ es la fase en la que más microdeformaciones se han producido, esto puede relacionarse con las propiedades mecánicas de dicho compuesto. Ensayos de dureza Vickers establecieron que el compuesto era duro y quebradizo (frágil) [27], por lo que ésta puede ser una de las razones para explicar los resultados obtenidos. El resto de fases presentes son más dúctiles.

Por último también resulta interesante ver cómo los parámetros reticulares de las diferentes fases se han visto modificados. Para esta muestra ejemplo, se recogen los resultados obtenidos en tabla 12.

Tabla 12. Variación de los parámetros reticulares	
Fase	Parámetro reticular, a (Å)
α -Fe	$2,8665 \pm 0,0010$
α -Mn	$8,918 \pm 0,005$
Gd ₂ O ₃	$10,637 \pm 0,005$

No hay cambios apreciables para las fases de hierro y manganeso, mientras que para la de gadolinio hay variaciones en torno a las décimas. No obstante, no son variaciones superiores al 1%.

Estos son los resultados que se pueden obtener del análisis semicuantitativo que se ha realizado para cada una de las muestras del estudio.

A continuación, se mostrarán los resultados obtenidos para todos los ajustes realizados, de esta manera podremos compararlos y establecer las convenientes relaciones entre ellos.

En la figura 24 se ha representado la bondad para todos los ajustes realizados. Como observación se puede señalar que, entre los tres ajustes para una misma muestra, el que presenta una bondad más alejada de la unidad es el correspondiente al modelo III, es decir, aquel en el que se consideran únicamente los efectos debido a las microdeformaciones. Esto

puede indicar que no se deban considerar éstas como efecto predominante, sino más bien como un efecto sinérgico

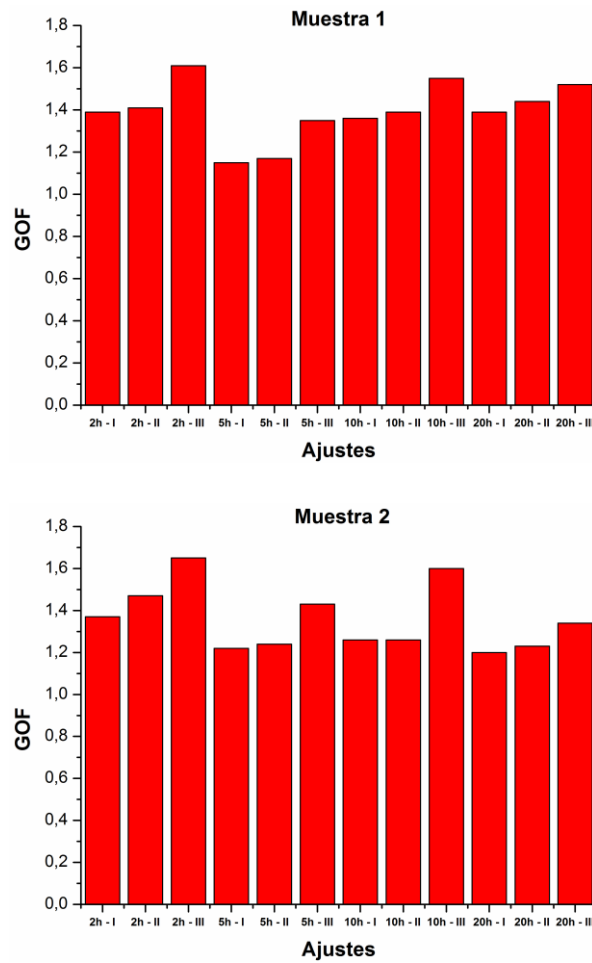


Figura 24. Bondad de los ajustes realizados para las muestras 1 y 2

Con respecto a la variación composicional de la muestra 1, véase la figura 25, es preciso señalar en primer lugar que la fase α -Mn desaparece al transcurrir diez horas de molienda, de ahí que no se muestren resultados para el resto de tiempos. Por otra parte la fase γ -Fe,Mn aparece a partir del tiempo computado de diez horas.

En esta muestra el elemento en menor proporción es el manganeso, de ahí que las incertidumbres en los resultados sean mayores para dicho elemento. En términos generales, los tres modelos están en consonancia, aunque hay diferencias acusables para las primeras horas de molienda en el caso del gadolinio y el manganeso, esto se esperaba atendiendo a las bondades de los ajustes correspondientes.

Para la muestra 2, si se observa la figura 26, se ve cómo la fase α -Fe desaparece para diez horas de molienda. Para el resto de fases esta variación composicional evoluciona normalmente. En esta muestra, el elemento en menor proporción es el hierro, de ahí que las desviaciones correspondientes al mismo sean las más elevadas.

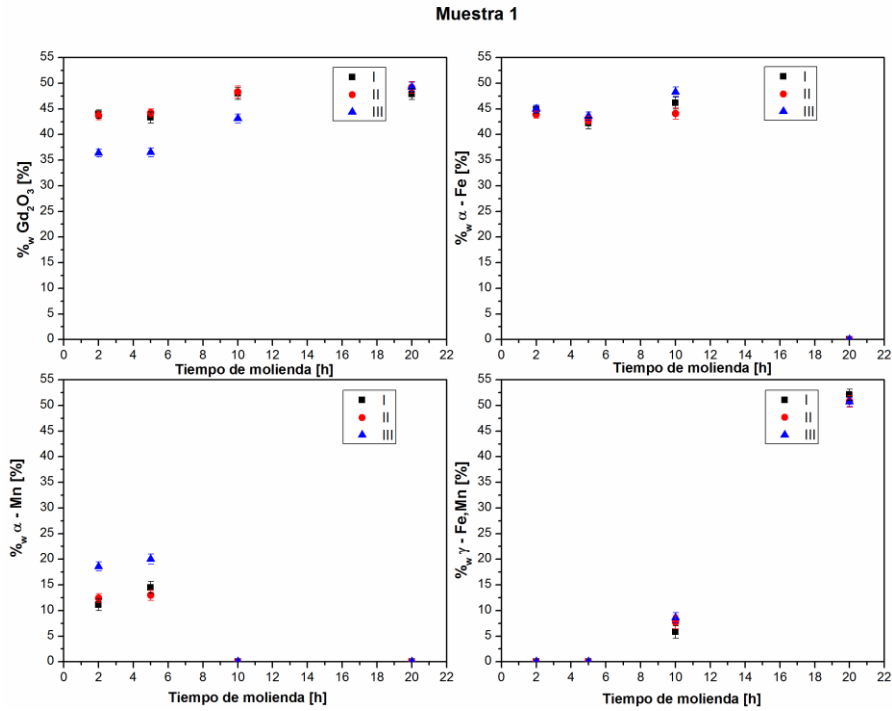


Figura 25. Composición de las fases formadas para la muestra 1. Las figuras muestran la misma escala para facilitar la comparación.

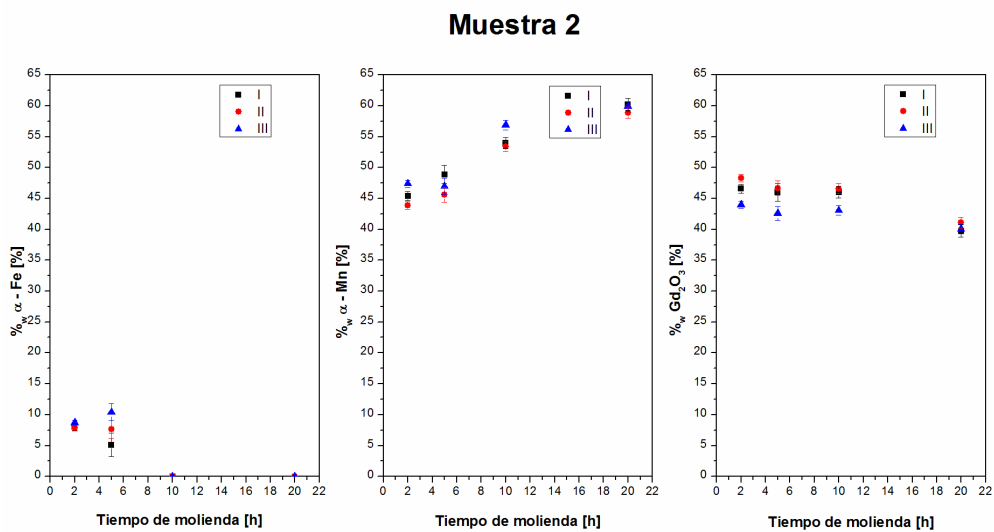


Figura 26. Composición de las fases formadas para la muestra 2. Las figuras muestran la misma escala para facilitar la comparación.

En la figura 27 se representa el tamaño de cristal, las microdeformaciones y el parámetro reticular para cada una de las muestras y las correspondientes fases formadas.

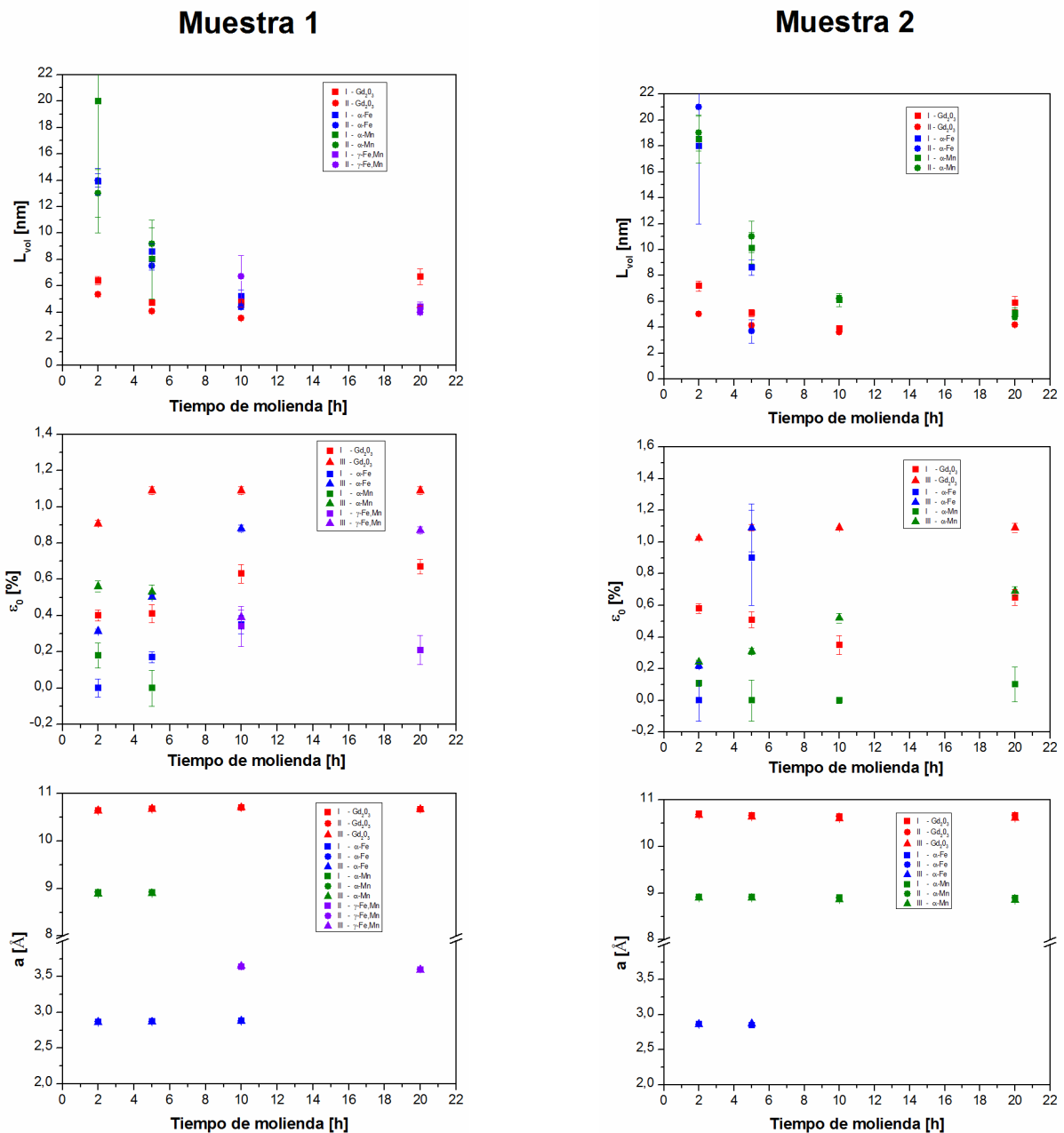


Figura 27. Evolución del tamaño de cristal, de las microdeformaciones y del parámetro reticular con el tiempo de molienda para las muestras 1 y 2. El color de cada punto representa la fase en cuestión que se está considerando y la forma del punto el modelo correspondiente evaluado.

Para el Gd_2O_3 , como se observa en la figura 27, el tamaño de partícula sigue el comportamiento esperado hasta las diez horas de molienda, es decir, a medida que aumenta el número de horas, el tamaño de partícula se ve reducido, sin embargo, tanto para la muestra 1 como para la 2 se ve como este tamaño ha aumentado en el último tiempo de molienda considerado, esto puede deberse a un proceso de recristalización y de ahí que haya

aumentado el tamaño de algunos cristales. Para el resto de fases, la evolución del tamaño de partícula sigue una evolución normal, es decir, a más tiempo de molienda menor tamaño de partícula. Únicamente aquellas fases que se presentan en menor proporción tendrán unas desviaciones mayores.

Si se observa la evolución de las microdeformaciones con el tiempo de molienda, se ve como durante las primeras horas del proceso, éstas son crecientes tal y como se espera, pero llega un momento en el que saturan a un cierto valor, esto puede deberse al endurecimiento acumulado que el material alcanza durante el proceso de deformación plástica que experimenta. También puede darse cuando las dislocaciones, debido a la deformación plástica, están en equilibrio con la aniquilación de dislocaciones por mecanismos de recuperación debido a la alta densidad de las mismas [28].

Por último, en lo referente a los parámetros reticulares, se observa como éstos no varían prácticamente, puede pensarse que esto es debido a la escala impuesta, pero si se analizan los resultados proporcionados por los ajustes se llega a la conclusión que las mayores diferencias no son superiores al 1%. La similitud de los átomos de Fe y Mn no permite obtener variaciones composicionales a partir de variaciones del parámetro reticular.

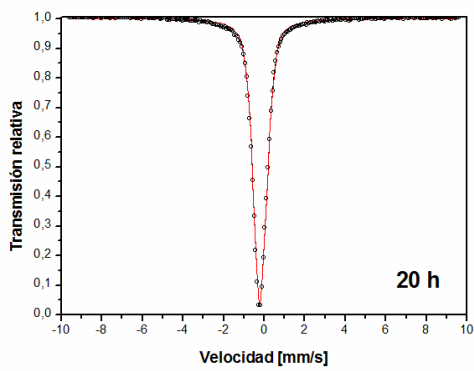
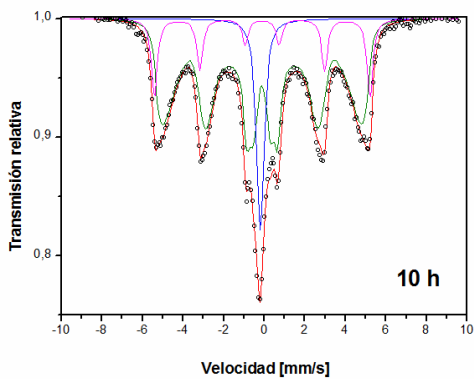
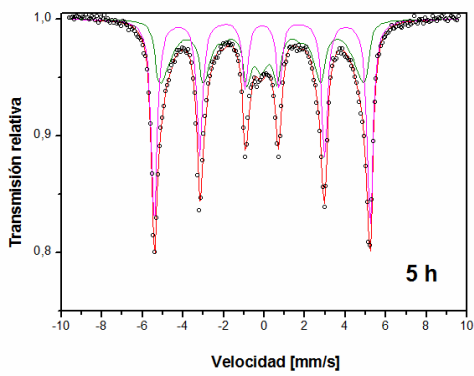
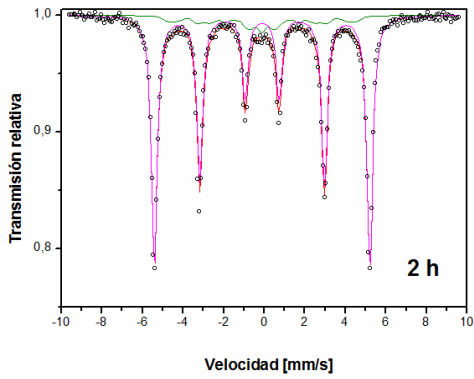
3.3.3. Estudio de los sitios de los átomos de Fe

Mediante el uso de la espectroscopía Mössbauer se pueden observar los sitios que ocupan los átomos de hierro en las distintas fases formadas en cada una de las muestras. Esta técnica sólo va a dar información acerca de los átomos de hierro, por tanto, como el gadolinio no se ha integrado con el hierro en ningún momento, no se tendrá información alguna sobre esta fase.

Haciendo uso del programa NORMOS se podrán ajustar todos los espectros obtenidos. En función del tipo de distribución empleada, podremos distinguir unos sitios u otros, de manera que podremos establecer relaciones con los resultados obtenidos por rayos X. También se dispondrán de aquellos parámetros característicos como son el desplazamiento isomérico y el campo hiperfino cuando proceda.

Los espectros obtenidos junto con sus respectivos ajustes se muestran en la figura 28. Cada una de las contribuciones se representa mediante líneas continuas, en rojo siempre la curva de ajuste y la dispersión de puntos experimentales mediante circunferencias en color negro.

Muestra 1



Muestra 2

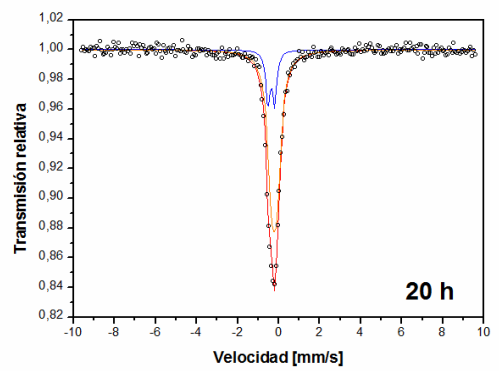
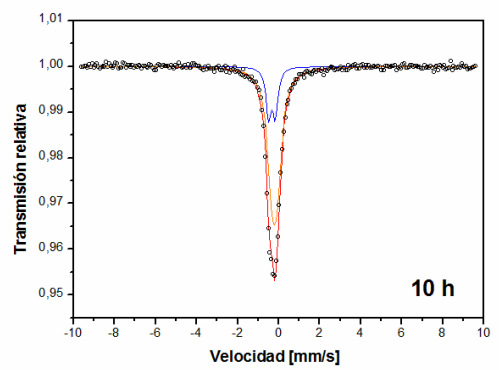
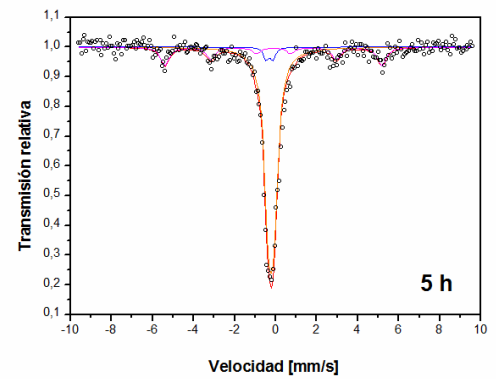
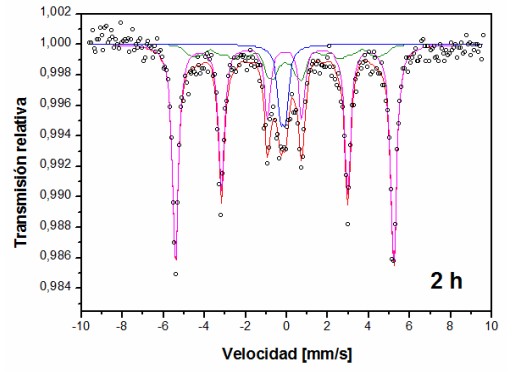


Figura 28. Espectros Mössbauer para las muestras 1 y 2 en función del tiempo de molienda

Para la muestra 1, se representa en magenta la contribución del sexteto típica del hierro, con campo hiperfino de 33T, en verde la distribución correspondiente al campo hiperfino y en azul la distribución cuadrupolar.

Para la muestra 2, se representa en magenta la contribución del sexteto, en verde la distribución de campo hiperfino y en azul y en amarillo las contribuciones correspondientes a dos sitios paramagnéticos, de los cuales se hablará posteriormente.

Consideremos el sitio correspondiente al hierro BCC en un cristal de Fe(Mn) con sitios puros asociados a la contribución a 33T y sitios no perfectos cuya contribución viene determinada por el área de la distribución de campo hiperfino, A_{HFD} . Se aplicará un modelo en el que deben distinguirse dos situaciones diferentes, una en la que estos átomos de hierro en sitios no perfectos se encuentran en la interfase (efecto debido al tamaño de partícula) y otra en la que éstos están rodeados por algún átomo de manganeso (efecto debido a la composición). De manera que conociendo el espesor de la interfase, δ , y el tamaño del cristal, L_{vol} , se pueden hacer estimaciones de las fracciones atómicas correspondientes a estas dos situaciones.

El efecto por tamaño de partícula puede modelarse a partir de la siguiente expresión:

$$\frac{4\pi r^2 \delta}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{6\delta}{L_{vol}} = \frac{X_{Fe}^{Interfase}}{X_{Fe}^{Total}} \quad (24)$$

donde $L_{vol} = 2r$ es el tamaño del cristal y $X_{Fe}^{Interfase}$ y X_{Fe}^{Total} representan la fracción atómica de hierro en la interfase y la total respectivamente.

Estas fracciones pueden expresarse en término de las áreas relativas de las contribuciones de cada uno de los espectros, concretamente la correspondiente a la contribución del sexteto (típica del hierro bcc a una contribución de 33T), A_{33T} , y aquella que represente a la interfase, A_{int} .

$$\frac{6\delta}{L_{vol}} = \frac{X_{Fe}^{Interfase}}{X_{Fe}^{Total}} = \frac{A_{int}}{A_{33T} + A_{int}} \quad (25)$$

La pregunta que se puede plantear es si el área de la interfase se corresponde con la de la distribución de campo hiperfino o bien es también debida a la presencia de los átomos de manganeso.

El efecto de la composición se puede modelar mediante una distribución binomial, de manera que la probabilidad de un entorno de una BCC con $8-n$ átomos de hierro y n átomos de manganeso (considerando únicamente primeros vecinos) se expresa:

$$P(n) = \frac{8!}{n!(8-n)!} C_{Fe}^{8-n} C_{Mn}^n \quad (26)$$

donde C_{Fe} y C_{Mn} representan las fracciones atómicas de hierro y manganeso en la fase respectivamente.

De esta manera, la probabilidad de un entorno con ocho átomos de hierro y ninguno de manganeso viene dada por:

$$P(0) = C_{Fe}^8 \quad (27)$$

Realmente, en la mayoría de los casos, habrá una superposición tanto del efecto del tamaño de partícula como el de composición.

A continuación, se recogerán los resultados obtenidos de los ajustes, para así poder relacionar éstos con los resultados obtenidos mediante la técnica de difracción de rayos X tanto cuantitativa como cualitativamente.

Para la muestra 1, se recogerán en la tabla 13 cada una de las contribuciones para cada tiempo de molienda considerado, así como el campo hiperfino, el desplazamiento isomérico corregido mediante el obtenido para los patrones y el desdoblamiento cuadrupolar. En el caso de las distribuciones se dan los valores promedios para las correspondientes magnitudes.

Cada una de las contribuciones va a dar cuenta de un entorno de hierro concreto. La contribución del sexteto, como ya se ha mencionado, representa los sitios perfectos en el hierro bcc ferromagnético. La distribución de campo hiperfino representa el hierro en α -Fe en un entorno con vecinos de manganeso o interfase, mientras que la distribución cuadrupolar, va a representar la aparición de una fase paramagnética (γ -Fe,Mn). A partir de cada una de estas contribuciones, se pueden establecer relaciones directas con los resultados de difracción de rayos X. Se ve como la contribución del sexteto va disminuyendo a medida que el tiempo de molienda aumenta, es decir, representa la desaparición de la fase α -Fe. Por otra parte, el manganeso contenido en hierro va aumentando, hasta que para el tiempo de 10 h aparece la

contribución paramagnética que se corresponde con la γ -Fe,Mn. Ya en el último tiempo de molienda estudiado, lo que predomina es el hierro en el entorno de la fase anteriormente mencionada. La espectroscopía Mössbauer ha permitido resolver algunos problemas existentes con los ajustes de los patrones, como el desechar la presencia de α -Fe tras diez horas de molienda en la muestra 1.

Tabla 13. Contribuciones de cada uno de los ajustes para la muestra 1					
Tiempo de molienda (h)	Contribución	Área relativa (%)	Desplazamiento isomérico (mm/s)	Campo hiperfino (T)	Desdoblamiento cuadrupolar (mm/s)
2	Sexteto	88 ± 4	0,007 ± 0,001	32,886 ± 0,002	-
	Distribución HB	12,3 ± 0,6	-0,003 ± 0,001	18,0 ± 0,3	-
5	Sexteto	51 ± 3	0,009 ± 0,003	32,946 ± 0,003	-
	Distribución HB	50 ± 3	-0,029 ± 0,004	23,8 ± 0,5	-
10	Sexteto	14,4 ± 0,7	0,012 ± 0,001	32,910 ± 0,009	-
	Distribución HB	74 ± 4	-0,013 ± 0,002	20,9 ± 0,3	-
	Distribución cuadrupolar	12,0 ± 0,6	-0,082 ± 0,002	-	0,156 ± 0,006
20	Distribución cuadrupolar	100 ± 5	-0,102 ± 0,002	-	0,4063 ± 0,0006

Para el tiempo de molienda de dos horas consideramos en primera aproximación que el efecto del contenido de manganeso es inapreciable, por lo que el área de la distribución de campo hiperfino va a corresponderse únicamente con la de la interfase. Empleando la ecuación 25 se puede estimar el espesor de la interfase:

$$\frac{6\delta}{L_{vol}} = \frac{A_{HFD}}{A_{33T} + A_{HFD}} \rightarrow \delta = 0,29 \pm 0,05 \text{ nm}$$

En esta aproximación ha de considerarse un límite máximo para δ . En todo caso se establece una cota superior para el espesor de la interfase.

Para el resto de tiempos de molienda se obtiene la relación $6\delta/L_{vol}$ haciendo uso del espesor δ obtenido. De manera que lo que se obtiene es la contribución de los átomos en la interfase.

Por otra parte, con el área de la distribución de campo hiperfino y la contribución a 33T obtenemos la contribución total de los átomos de Fe en la fase α -Fe. Por lo tanto, es inmediato obtener el área debida al efecto de tamaño de partícula, A_{δ} , y la correspondiente al efecto de composición, A_{Mn} . También es posible calcular el manganeso en hierro haciendo uso de la expresión (27). Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 14.

Tabla 14. Entorno de átomos de Fe con vecinos de Mn						
Tiempo de molien da (h)	$6\delta/L_{vol}$	$A_{HFD}/(A_{HFD} + A_{33T})$	A_{δ}	A_{Mn}	$P(0)$	$C_{Fe} (\%)$
5	$0,20 \pm 0,05$	$0,50 \pm 0,09$	$0,20 \pm 0,05$	$0,30 \pm 0,10$	$0,70 \pm 0,10$	$95,6 \pm 1,7$
10	$0,34 \pm 0,09$	$0,83 \pm 0,13$	$0,34 \pm 0,09$	$0,49 \pm 0,22$	$0,51 \pm 0,22$	92 ± 5
20	-	-	-	-	-	-

Para diez horas de molienda tendremos un porcentaje atómico de manganeso de $4,4 \pm 1,7 \%$, que si se observa el diagrama de equilibrio no se encuentra dentro del rango requerido para la fase α -Fe, pero recordemos que lo obtenido es una fase metaestable, y los rangos del diagrama se ven ensanchados en composición, dando cuenta este resultado de la presencia de α -Fe.

Para 20h de molienda no es posible llevar a cabo este procedimiento, debido a la no detección de distribución de campo hiperfino por el poco contenido de α -Fe. El valor del espesor de la interfase obtenido es algo inferior al recogido en otros estudios [30], considerando que obtuvimos una cota superior, esto refuerza la aproximación asumida de que tras dos horas de molienda el manganeso disuelto en α -Fe sea despreciable.

El caso más simple de analizar es el correspondiente a la muestra 2. Al tener tan poca cantidad de hierro los resultados obtenidos no son demasiados buenos como para realizar un análisis cuantitativo. Para el tiempo de dos horas, se observa el sexteto típico del hierro BCC, lo que da cuenta de la presencia de la fase α -Fe tal y como se podía observar en el patrón de difracción en la figura 20. También es necesario el empleo de una distribución de campo hiperfino para ver el efecto de la interfase y posible presencia de manganeso en α -Fe y por último, para que el ajuste fuera correcto era necesario introducir un sitio paramagnético (sitio

A), Kimball en sus estudios estableció sus correspondientes características asociadas a átomos de Fe en α -Mn [29]. Para cinco horas de molienda, se tiene que la contribución del sexteto es menor y es necesario introducir otro sitio paramagnético, el cual también fue observado por Kimball. Ya la forma del ajuste da cuenta de la desaparición de la fase α -Fe y la predominancia de una fase paramagnética (dobletes), que es la correspondiente al α -Mn. Para diez y veinte horas de molienda ya están definidos perfectamente los dos sitios paramagnéticos. Las características de estos dos sitios se muestran en la tabla 15.

Tabla 15. Sitios de Fe en la fase α-Mn		
Sitio	Desdoblamiento cuadrupolar (mm/s)	Desplazamiento isomérico (mm/s)
A	0,33	-0,25
B	0,26	-0,09

Kimball relaciona el sitio A con el sitio III y el B con el sitio IV (véase la tabla 6). Si se comparan las áreas de los dos sitios, puede verse cuál de los dos está más ocupado. En la muestra considerada se establece que el sitio B está ocupado por una mayor proporción de átomos de hierro, concretamente en una relación de $4,4 \pm 0,4$ veces mayor que la ocupación del sitio A. Esta preferencia es descrita por Kimball.

De esta manera se ha podido caracterizar con el modelo propuesto uno de los entornos de los átomos de hierro en la muestra de estudio.

4. Conclusiones

En este estudio se han preparado aleaciones metálicas de gadolinio, hierro y manganeso por aleado mecánico y por otro lado, se han caracterizado microestructuralmente las mismas mediante la aplicación de dos técnicas diferentes: difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer.

La producción de las aleaciones metálicas ha llevado a la obtención de una mezcla de partículas de Gd_2O_3 con un aleado mecánico de Fe y Mn. La no integración del gadolinio se debe a la baja solubilidad que éste presenta en la fase α -Fe y su alta dureza

De los resultados obtenidos para difracción de rayos X se ha podido identificar cada una de las muestras preparadas y cómo éstas y sus propiedades han ido evolucionando a medida que el tiempo de molienda iba aumentando. Para ello se ha hecho uso del método Rietveld.

Una de las fases presentes es el Gd_2O_3 , la cual no se ha integrado con el resto de fases. Ambas muestras han presentado incrementos del tamaño del cristal para tiempos de molienda altos, lo que puede implicar la aparición de fenómenos de recristalización en los cristales del óxido en cuestión. Por otra parte, la evolución de las microdeformaciones ha llevado a resultados esperados, presentado una saturación de las mismas para los tiempos de molienda de diez y veinte horas respectivamente.

Otras fases presentes son la α -Fe y α -Mn. Ambas aparecen en las dos muestras desde el principio, pero en proporciones muy diferentes debido a la cantidad de hierro y manganeso introducida en los viales de molienda. La evolución del tamaño de partícula para ambas fases ha sido la esperada, menor tamaño de partícula a mayor tiempo de molienda. Igualmente presentan una saturación para las microdeformaciones.

Por último, ha aparecido una cuarta fase para la primera muestra, la γ -Fe,Mn. Se trata de una solución sólida de hierro y manganeso. Esta fase ha aparecido para tiempos de molienda elevados y la evolución de sus propiedades ha sido la esperada.

En lo que respecta a los parámetros reticulares, las cuatro fases que han aparecido no muestran variaciones superiores al 1%. Sus valores fluctúan en torno al parámetro reticular recogido en las fichas JCPDS.

Por otra parte, a partir de los espectros Mössbauer se han podido estudiar los diferentes entornos de hierro en las muestras. Las diferentes contribuciones que aparecen en los ajustes dan cuenta de la aparición y desaparición de las diferentes fases.

Para la muestra 1, a dos y cinco horas de molienda, se tienen las contribuciones debidas a la fase α -Fe (33T) y a la distribución de campo hiperfino, que da cuenta del entorno de los átomos de hierro rodeados de átomos de manganeso y de los átomos de Fe en la interfase. Para diez horas, a parte de las contribuciones anteriores, aparece otra debida a la distribución cuadrupolar, que está relacionada con un entorno de una fase de hierro paramagnética, la γ -Fe,Mn. A veinte horas, la contribución del sexteto y la distribución de campo hiperfino desaparecen, quedando únicamente la contribución cuadrupolar. Esto se relaciona con lo obtenido para rayos X, en el último tiempo considerado, únicamente tenemos la fase γ -Fe,Mn.

Para la misma muestra, se ha establecido un modelo para el entorno de átomos de hierro rodeados de átomos de manganeso, estableciendo las contribuciones debidas a la interfase y a la composición, obteniéndose un espesor para la interfase de $\delta = 0,29 \pm 0,05$ nm. Es importante notar que si bien el parámetro reticular no permite obtener la concentración de Mn en α -Fe, la espectroscopía Mössbauer si ha permitido obtener una concentración de $4,4 \pm 1,7$ % en porcentaje atómico.

Para la muestra 2, se ve cómo los átomos de hierro ocupan los sitios III y IV correspondientes al α -Mn, presentando una ocupación mayor el sitio IV que el III, concretamente con una relación de $4,4 \pm 0,4$ veces mayor.

5. Bibliografía

- [1] Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress In Materials Science*, 46(1-2), 1-184. doi: 10.1016/s0079-6425(99)00010-9.
- [2] Baláž, P., Achimovičová, M., Baláž, M., Billik, P., Cherkezova-Zheleva, Z., & Criado, J. et al. (2013). Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. *Chemical Society Reviews*, 42(18), 7571-7637. doi: 10.1039/c3cs35468g.
- [3] Warburg, E. (1881). Magnetische Untersuchungen. *Annalen Der Physik*, 249(5), 141-164. doi: 10.1002/andp.18812490510.
- [4] Franco, V., Blázquez, J.S., Ingale, B., & Conde, A. (2012). The Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration Near Room Temperature: Materials and Models. *Annual Review Of Materials Research*, 42(1), 305-342. doi: 10.1146/annurev-matsci-062910-100356.
- [5] Franco, V., Blázquez, J.S., Ipus, J., Law, J., Moreno-Ramírez, L.M., & Conde, A. (2018). Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices. *Progress In Materials Science*, 93, 112-232. doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.10.005.
- [6] Vario-Planetary Mill PULVERISETTE 4 classic line / Description. (2018). Tomado de <https://www.fritsch-international.com/sample-preparation/milling/planetary-mills/details/product/pulverisette-4-classic-line/>.
- [7] Ipus, J., Blázquez, J.S., Franco, V., Millán, M., Conde, A., Oleszak, D., & Kulik, T. (2008). An equivalent time approach for scaling the mechanical alloying processes. *Intermetallics*, 16(3), 470-478. doi: 10.1016/j.intermet.2007.12.011
- [8] Cullity, B. (1978). *Elements of x-ray diffraction* (pp. 81-90). Reading, MA: Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- [9] Giacovazzo, C. (2012). *Fundamentals of crystallography* (p. 172). Oxford: Oxford University Press.
- [10] Stokes, A., & Wilson, A. (1944). The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates - I. *Proceedings Of The Physical Society*, 56(3), 174-181. doi: 10.1088/0959-5309/56/3/303.
- [11] Williamson, G., & Hall, W. (1953). X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica*, 1(1), 22-31. doi: 10.1016/0001-6160(53)90006-6.
- [12] Esteve Cano, V. (2014). *El método de Rietveld* (pp. 117-121). Castelló de la Plana: Publicacions de la Universitat Jaume I. Servei de comunicació i Publicacions.
- [13] Young, R., & Wiles, D. (1982). Profile shape functions in Rietveld refinements. *Journal Of Applied Crystallography*, 15(4), 430-438. doi: 10.1107/s002188988201231x.
- [14] PseudoVoigt. (2018). Tomado de <https://docs.mantidproject.org/nightly/fitting/fitfunctions/PseudoVoigt.html>.
- [15] Gütlich, P., Bill, E., & Trautwein, A. (2011). *Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry*. Berlin: Springer.
- [16] Weisskopf, V., & Wigner, E. (1930). Berechnung der natürlichen Linienbreite auf Grund der Diracschen Lichttheorie. *Zeitschrift FÜR Physik*, 63(1-2), 54-73. doi: 10.1007/bf01336768.

- [17] Table of Isotopes decay data. (2018). Tomado de <http://nucleardata.nuclear.lu.se/toi/nuclide.asp?iZA=270057>.
- [18] Nagai, H., Yokoyama, T., Katsuyama, S., Amako, Y., Yoshie, H., & Adachi, K. (1998). The anomalous behaviour of the electrical resistivities of Gd(Fe,Mn)₂ and Gd₆(Fe,Mn)₂₃. *Journal Of Magnetism And Magnetic Materials*, 177-181, 1131-1132. doi: 10.1016/s0304-8853(97)00924-4.
- [19] Saffron Scientific Equipment Ltd - Products, Omega. (2018). Tomado de <http://www.saffron-uk.com/Products/Omega.aspx>.
- [20] Bruker Local Offices - Spain. (2018). Tomado de <http://www.bruker.es>.
- [21] Ipus Bados, J. (2009). *Microestructura y comportamiento termomagnético de aleaciones (FeCo)(NbZr)(GeB) obtenidas por molienda*. (Tesis doctoral). Universidad de Sevilla.
- [22] WissEl - Wissenschaftliche Elektronik GmbH - Home. (2018). Tomado de <http://www.wissel-gmbh.de/index.php>.
- [23] L. Veiga, A. (2008). *Avances en Espectroscopía Mössbauer: Nuevas Estrategias para Experimentos de Velocidad Programable* (Tesis doctoral). Universidad de la Plata.
- [24] Khan, Z. (2012). Influence of gadolinium on the microstructure and mechanical properties of steel and stainless steel. *JOURNAL OF THE SOUTHERN AFRICAN INSTITUTE OF MINING AND METALLURGY*, 112, 309-321.
- [25] Uhrmacher, M., Kulinska, A., Baldokhin, Y., Tcherdyntsev, V., Kaloshkin, S., Maddalena, A., & Principi, G. (2002). Fe–Mn mechanically alloyed powders characterised by local probes. *Intermetallics*, 10(6), 571-578. doi: 10.1016/s0966-9795(02)00029-8
- [26] Goldbeck, O. (1982). *IRON-Binary Phase Diagrams* (pp. 61-63). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- [27] Din, S., & Kaleem, A. (1998). Vickers hardness study of zirconia partially stabilized with lanthanide group oxides. *Materials Chemistry And Physics*, 53(1), 48-54. doi: 10.1016/s0254-0584(97)02057-9.
- [28] Rebhi, A., Makhlof, T., & Njah, N. (2009). X-Ray diffraction analysis of 99.1% recycled aluminium subjected to equal channel angular extrusion. *Physics Procedia*, 2(3), 1263-1270. doi: 10.1016/j.phpro.2009.11.090.
- [29] Kimball, C., Phillips, W., Nevitt, M., & Preston, R. (1966). Magnetic Hyperfine Interactions and Electric Quadrupolar Coupling in Alloys of Iron with the Alpha-Manganese Structure. *Physical Review*, 146(2), 375-378. doi: 10.1103/physrev.146.375.
- [30] Manchón-Gordón, A., Ipus, J., Blázquez, J.S., Conde, C., & Conde, A. (2018). Evolution of Fe environments and phase composition during mechanical amorphization of Fe 70 Zr 30 and Fe 70 Nb 30 alloys. *Journal Of Non-Crystalline Solids*, 494, 78-85. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.04.061.