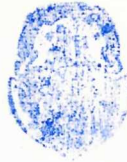


21 OCT 2003



FACULTAD DE
CIENCIAS EXACTAS
BIBLIOTECA DEL DEPARTAMENTO
DE FÍSICA

7129

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

TESIS DOCTORAL

Preparación y estudio de materiales
magnéticos duros

Claudia E. Rodríguez Torres

Director: Francisco H. Sánchez
Codirector: Luis A. Mendoza Zélis

1998

Contenidos

1	Introducción	3
2	La espectroscopía Mössbauer y sus aplicaciones al estudio de materiales magnéticos	9
2.1	Principios básicos de la espectroscopía Mössbauer	9
2.2	Interacciones hiperfinas	12
2.2.1	Interacción hiperfina magnética	12
2.2.2	Corrimiento isomérico	16
2.2.3	Interacción cuadrupolar	16
2.2.4	Interacción hiperfina combinada	18
3	Parte experimental	21
3.1	Preparación de muestras	21
3.1.1	Experimentos HDDR	21
3.1.2	Experimentos de aleación y molido mecánico	26
3.1.3	Preparación de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ y sus nitruros	30
3.2	Técnicas de análisis y procesamiento de datos	30
3.2.1	Espectroscopía Mössbauer	30
3.2.2	Difracción de Rayos X	31
3.3	Microscopía óptica y EDAX	35
4	HDDR	37
4.1	Conocimientos previos	39
4.2	HDDR	41
4.3	Determinación de parámetros cinéticos en aleaciones con aditivos	49
4.3.1	Caracterización de la aleación de partida	49
4.3.2	Experimentos HD	52
4.3.3	Experimentos DR	56
4.4	Conclusiones	61
5	Preparación de imanes por métodos mecánicos	63
5.1	Aleación y molienda mecánica de boruros de Fe	64
5.1.1	Molienda mecánica de Fe_2B	65

5.1.2	Molienda mecánica del β -FeB	76
5.2	Aleación mecánica de $\text{Fe}_{50}\text{B}_{50}$	84
5.3	Estudio de la contaminación con las herramientas en experimentos de molienda mecánica.	91
5.4	Preparación de aleaciones Nd-Fe-B por aleación mecánica	97
5.5	Conclusiones	99
6	Nitruros de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	103
6.1	Aspectos estructurales	103
6.2	Resultados ME	106
6.2.1	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	106
6.2.2	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.61}$	109
6.2.3	Relación entre la variación de los parámetros hf y los efectos de la inserción de nitrógeno	111
6.2.4	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ $0 < x < 2.61$	115
6.3	Conclusiones	122
7	Conclusiones	125

Capítulo 1

Introducción

Influencia de la composición, estructura y microestructura en las propiedades del material

En un principio, la preparación de materiales artificiales, consistía en una especie de prueba y error o de puro empirismo. Hoy, podemos diseñar materiales con determinadas propiedades, a partir del conocimiento adquirido y el entendimiento de las relaciones entre composición química, estructura cristalina, microestructura y propiedades del material.

Se sabe, que las propiedades del material dependerán, entre otras cosas de los elementos que lo constituyen. Por ejemplo sistemas metal de transición - metaloide sirven de base para una variedad de aleaciones que exhiben una amplia gama de propiedades magnéticas. Por un lado, estos materiales combinados con Si dan lugar a ferromagnetos blandos generalmente amorfos o en forma de dispersiones nanoscópicas, empleados en transformadores y dispositivos de grabación magnética. Por otro lado con adiciones de tierras raras, se preparan fases de alta dureza magnética, apropiadas para la construcción de núcleos generadores, motores, etc. En este caso se sabe que la tierra rara induce una anisotropía estructural importante que da lugar a su sobresaliente dureza magnética.

También es ampliamente conocido que la estructura cristalina sera un factor sumamente importante en las propiedades físicas de los materiales.

Sin embargo los materiales sólidos deben sus propiedades no solo a su composición química y su estructura sino también a su microestructura. La microestructura queda determinada por la ruta seguida para la preparación del material y de aquí sus propiedades. El método de preparación, al imponer restricciones cinéticas para el acceso del sistema a los mínimos de energía, en ocasiones, conduce también a estructuras alternativas metaestables.

Las modificaciones microestructurales, dependiendo de su importancia, suelen alcanzarse modificando en forma más o menos dramática la historia térmica del material y/o su tratamiento mecánico. En algunos casos también se emplean para este fin agentes externos que son incorporados al sistema en forma transi-

toria: un ejemplo de ello es la hidrogenación/ deshidrogenación de materiales que contienen tierras raras (y otros elementos que presentan una fuerte afinidad con el hidrógeno) entre sus constituyentes principales. En estos procesos el cambio de volumen experimentado por el material a causa de la absorción de una importante cantidad de hidrógeno da lugar a tensiones internas que lo fracturan en cristales mas pequeños que los originales. Adicionalmente, a veces ocurren reacciones de hidrurización/deshidrurización a escala submicrométrica durante las cuales el material original sufre un proceso de descomposición/recombinación que reduce aún más el tamaño de los granos cristalinos.

Una técnica alternativa potencialmente competitiva es la preparación de estos materiales por aleado mecánico. El tratamiento macánico en molinos de alta energía es un proceso de uso constantemente creciente en laboratorios dedicados a la ciencias de materiales, y con potenciales aplicaciones industriales. En este proceso las fuerzas termodinámicas constituyen el motor de reacciones y transformaciones en estado sólido que ocurren bajo las restricciones cinéticas propias de aquel, gracias a la potencia mecánica provista por el dispositivo experimental. En esta llamada mecano-síntesis se incluyen toda clase de reacciones aunque ella siempre conlleva la reducción del tamaño de grano y la mezcla íntima de los componentes, lo que la convierte en una vía alternativa para fabricar materiales nanocristalinos.

Materiales magnéticos permanentes

Las propiedades requeridas de un imán permanente son:

- (i) que éste mantenga una magnetización espontánea para crear un campo magnético a temperatura ambiente y por encima de ésta,
- (ii) que cuando se lo somete a un campo magnético opuesto a su magnetización, éste resista la desmagnetización para un rango significativo de valores de campo.

Estas propiedades intrínsecas están cuantificadas, respectivamente por la remanencia B_r ($=\mu_0 M_r$) y el campo coercitivo H_c ($=B_c/\mu_0$). Éste último es el valor del campo al cual la remanencia se hace cero. Se necesitan coercitividads elevadas, puesto que en la mayoría de las aplicaciones de los imanes, éstos se someten a campos magnéticos bastante intensos. Estas propiedades dependerán de ciertas otras intrínsecas al material utilizado para la fabricación del imán: estructura cristalina, composición química, temperatura de Curie (T_C), magnetización espontánea, y constantes de anisotropía (K_1 y B_a).

Los avances en la fabricación de imanes, ha sido seguida por la evolución de la figura de mérito para los imanes permanentes, $(BH)_{máx}$, la cual es el máximo del producto entre la inducción magnética B y el campo aplicado H en el segundo cuadrante de la curva de histéresis B (H). $(BH)_{máx}$ provee una medida del campo que puede producirse fuera del material por unidad de volumen del mismo. Cuanto más grande es el producto, más se puede reducir el tamaño y el

peso del dispositivo utilizado para producir un determinado campo.

Hasta finales de los sesenta, la mayoría de las aleaciones metálicas utilizadas como imanes (Al-Ni-Cos, aceros, etc.) estaban basados en compuestos con estructuras cúbicas. Éstas estructuras altamente simétricas tienen bajas anisotropías magnéticas intrínsecas (anisotropía magneto cristalina). Por ésto, en los imanes basados en estos materiales, era la anisotropía de forma la que daba su coercitividad. Tal anisotropía se origina debido al hecho que el campo desmagnetizante en partículas alargadas establece un eje de fácil magnetización. Los valores de ésta anisotropía son al menos un orden de magnitud inferiores que las anisotropías magnetocristalinas. Con estos materiales se obtenían productos de energía del orden de 13 MGOe.

Fue el descubrimiento (1967) de los imanes basados en Re-T (Re=tierra rara, T=metal de transición), con sus altas anisotropías magnetocristalinas lo que estableció que ésta era una fuente mas poderosa de coercitividad que la anisotropía de forma. En estos compuestos, la Re provee la mayoría de la anisotropía, mientras que la sub red T provee la magnetización. La atención se centró en compuestos binarios con dos o mas sitios cristalográficamente inequivalentes, con un alto contenido de Fe (presenta alta magnetización y menor precio que el Co) y con una estructura cristalina con baja simetría. La baja simetría juega un rol esencial en los imanes basados en Re. Ésta lleva a una dirección preferencial para los momentos de la subred de Re. Debido al fuerte acoplamiento entre las subredes de Re y T, esta última adoptará la misma dirección para sus momentos. Éstas condiciones eran satisfechas por los intermetálicos $\text{Re}_2\text{Fe}_{17}$, pero los mismos poseían bajas temperaturas de Curie. La temperatura de Curie, estaba determinada, principalmente por la subred de Fe, e íntimamente relacionada con las distancias Fe-Fe. La Tc baja en estos materiales, era adjudicada a que las distancias entre Fe eran muy próximas. Una manera de solucionar ésto, era mediante la inserción de intersticiales (como por ejemplo metaloides) provocando la expansión de la red.

A partir de ésto, dos líneas se siguieron principalmente en las investigaciones de los materiales magnéticos duros, por un lado la preparación de aleaciones Re-Fe-Me (Me=metaloides) por soldificación rápida (por *melt spinning*), y por otro lado la tradicional técnica de metalurgia de polvos (sinterizado). Croat obtuvo cintas (por *melt spun*) de $\text{Nd}_{0.135}\text{Fe}_{0.817}\text{B}_{0.048}$, con productos de energía mayores que 14 MGOe. La atención se fijó, entonces, en amorfos o materiales metaestables como fases precursoras, las cuales debían ser preparadas por métodos que necesitaban del enfriado rápido para obtener imanes basados en Fe con un alto producto de energía. Por otro lado, con la hipótesis de trabajo de que los materiales binarios no eran promisorios para la obtención de ferromagnetos duros, Nakayama y colaboradores (1984) utilizaron los métodos de sinterizado tradicionales en sistemas ternarios Me-Re-T y obtuvieron una aleación $\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.77}\text{B}_{0.08}$ con un producto de energía $(\text{BH})_{\text{máx}} \simeq 36$ MGOe. Se encontró que todos los materiales con altos productos de energía obtenidos ya sea con técnicas de enfriado rápido,

o de sinterizado contenían un nuevo compuesto cristalino ternario, cuya estequiometría era $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, y cuya estructura cristalina fue rápidamente determinada. En la reunión de la Materials Research Society realizada en Boston en 1985, investigadores de la General Motors dieron un informe científico de la determinación estructural del compuesto y de las propiedades del compuesto obtenido con el mismo. Por ese entonces la GM ya había montado una planta industrial para su fabricación. Las propiedades sobresalientes de este material se deben a que la combinación de su elevada anisotropía magnetocristalina con una microestructura caracterizada por cristalitas de alrededor de 100 nm produce una elevadísima dureza magnética, mientras que el contenido de hierro da lugar a una alta magnetización saturación. Si bien resultan considerablemente más económicos que los imanes basados en CoSm_5 , su precio es relativamente alto comparado con el de otros productos tradicionales. Esto se debe a la ruta de preparación que actualmente siguen las empresas para lograr la microestructura mencionada, que consiste en la obtención de un amorfo con la estequiometría adecuada (por *melt spinning*), seguida de una cristalización controlada y de compactación a temperaturas moderadas. Ésto ha llevado, a que los investigadores, busquen otras formas alternativas de fabricar imanes.

Recientemente se ha comenzado a ensayar un nuevo método basado en el uso de hidrógeno como agente para dotar al material de la microestructura deseada. La técnica se conoce como HDDR (hidrogenación-desproporcionamiento-desorción-recombinación). Ésta, permite pasar de los granos grandes existentes en los lingotes obtenidos por técnicas convencionales, a la estructura nanométrica, por efecto de una reacción descomposición/recombinación de corto alcance. Éste método se presenta como una alternativa potencialmente muy ventajosa desde el punto de vista de económico, tal vez a costa de un ligero deterioro en las propiedades magnéticas. No obstante existe una serie de problemas relacionados con la técnica HDDR que deben ser investigados.

El primer problema radica en la conversión de un proceso de laboratorio a un proceso industrial. En este sentido las dificultades consisten en la necesidad de controlar cinéticamente el desarrollo de las reacciones, fundamentalmente a través del control de la temperatura y la presión de hidrógeno. Para encarar el análisis de un proceso continuo de fabricación, aún a escala piloto, es necesario determinar primero los parámetros termodinámicos y cinéticos asociados con reacciones HDDR, lo cual constituyó uno de los objetivos del presente trabajo.

Un segundo problema consiste en la isotropía generalmente observada en la distribución de orientaciones de los microcristales resultantes del proceso HDDR. Los materiales obtenidos de este material se denominan isótropos y presentan coercitividads intrínsecas que pueden llegar a ser un 40% inferiores a las de los imanes anisotrópicos obtenidos por *melt spinning*/cristalización, en los cuales existe una orientación preferencial de los microcristales. Algunos de los investigadores han informado que la adición de Zr, Hf, Co o Ga incrementa el campo coercitivo. En otros casos se indica que esa mejora puede lograrse seleccionando

condiciones de temperatura y presión adecuadas, sin necesidad de aditivos. La controversia suscitada puede resolverse estudiando la influencia de los aditivos sobre las cinéticas de desproporcionamiento y especialmente determinando las vecindades de aquellos durante el proceso HDDR. Ésto, constituyó otro de los objetivos de éste trabajo.

Una técnica alternativa potencialmente competitiva es la preparación de estos ferromagnetos por aleación mecánica. esta metodología permitiría además incorporar cantidades controladas de aditivos. En particular, se podría adicionar pequeñas cantidades de Hf, una sonda radioactiva excelente para estudios por correlaciones angulares perturbadas (PAC), la cual permite observar la vecindad de la sonda a través de las de las interacciones locales magnéticas y eléctricas. La fabricación de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ y de este material con adiciones de Hf por métodos mecánicos, constituyó otro de los objetivos de este trabajo.

Finalmente, otra clase de compuestos ternarios que ha sido investigada, es la que se obtiene por inserción de N en compuestos intermetálicos binarios como el $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Como ya se mencionó, los compuestos de la serie $\text{Re}_2\text{Fe}_{17}$, poseen altos valores de magnetización y anisotropía magnetocristalina, pero bajas T_c . Se ha reportado, que la inserción de N en estos materiales aumenta la temperatura de orden de estos materiales y también la anisotropía magnética, haciéndolos buenos candidatos para utilizarse en la preparación de imanes permanentes. En este trabajo se trata de relacionar el efecto de la inserción de N con el cambio en los parámetros hiperfinos observado por medio de espectroscopía de efecto Mössbauer (EM). También, se estudia el problema de la difusión de nitrógeno en la red 2:17, para el cual se han propuesto modelos contrapuestos. Mientras que algunos autores indican que la difusión de nitrógeno es libre y homogénea, otros proponen un modelo basado en la coexistencia de una zona nitrogenada y otra libre de nitrógeno.

La lectura de esta tesis se organiza como sigue.

En el capítulo 2 se hará la presentación de la técnica mas utilizada en el transcurso de este trabajo: la espectroscopía por efecto Mössbauer (EM). La misma ha sido utilizada con diferentes fines, por un lado para identificar los componentes de las aleaciones obtenidas (principalmente en el caso de las obtenidas por técnicas de molido mecánico), por otro lado para cuantificar las proporciones relativas de las fases existentes (como en los estudios cinéticos HDDR y los de difusión en $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$) y por último, para caracterizar las fases obtenidas.

En el capítulo 3 se dan detalles experimentales sobre la preparación de las muestras estudiadas, y una descripción de las técnicas HDDR, de molido y aleación mecánica, y de medida.

En el capítulo 4 se describen los resultados obtenidos en experimentos HDDR en aleaciones Nd-Fe-B con y sin aditivos.

En el capítulo 5 se presenta el método de preparación del $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ por aleación mecánica. En experimentos preliminares a la obtención del intermetálico deseado se observó un curioso comportamiento de los boruros de Fe sometidos

a molido. Éstos mostraron un tendencia a la descomposición, lo cual motivó un estudio paralelo de este fenómeno. Los resultados correspondientes también se presentan en el capítulo 4.

En el capítulo 6 se dan los resultados de los estudios realizados sobre $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ y sus nitruros.

Finalmente, en el capítulo 7 se resumen las conclusiones obtenidas a lo largo de todo este trabajo.

Capítulo 2

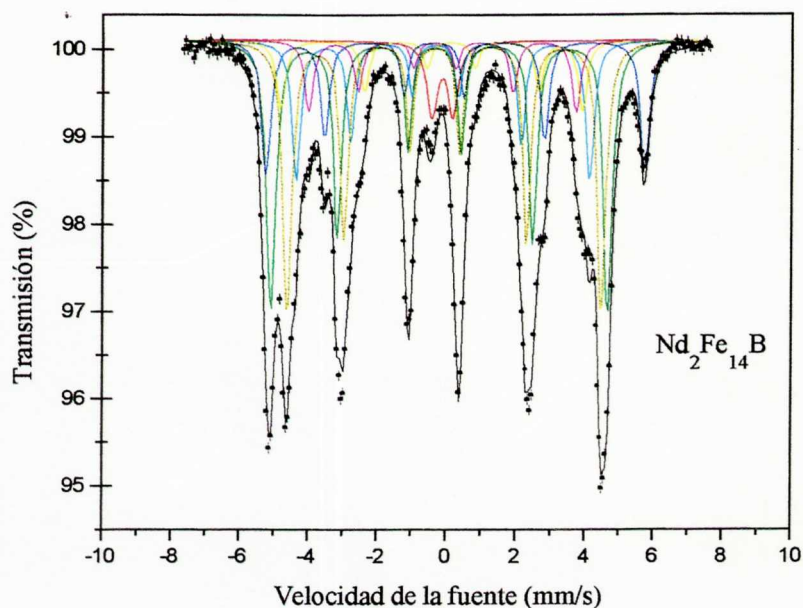
La espectroscopía Mössbauer y sus aplicaciones al estudio de materiales magnéticos

Un complejo espectro Mössbauer como el que se muestra en la Figura 2.1, contiene mucha información útil acerca de las propiedades estructurales y magnéticas del material medido. En este capítulo se mostrará como se puede extraer valiosa información de ese complicado espectro. Se hará una breve descripción de los principios básicos de la espectroscopía Mössbauer sobre ^{57}Fe y los parámetros hiperfinos que se obtienen de la medida.

2.1 Principios básicos de la espectroscopía Mössbauer

La espectroscopía Mössbauer[1][2] se basa en la emisión y absorción de rayos γ sin retroceso en sólidos. Debido a la naturaleza del proceso de emisión, la distribución de energía de la radiación γ emitida tiene forma de línea tipo Lorentziana, centrada en E_γ (ancho natural de la transición). La resolución teórica de la técnica queda entonces limitada, por el ancho de línea natural de la transición nuclear. Aquí sólo nos concentraremos en el ^{57}Fe , el cual es el más común de los isótopos Mössbauer, y sobre el que se tomaron todas las medidas de esta tesis.

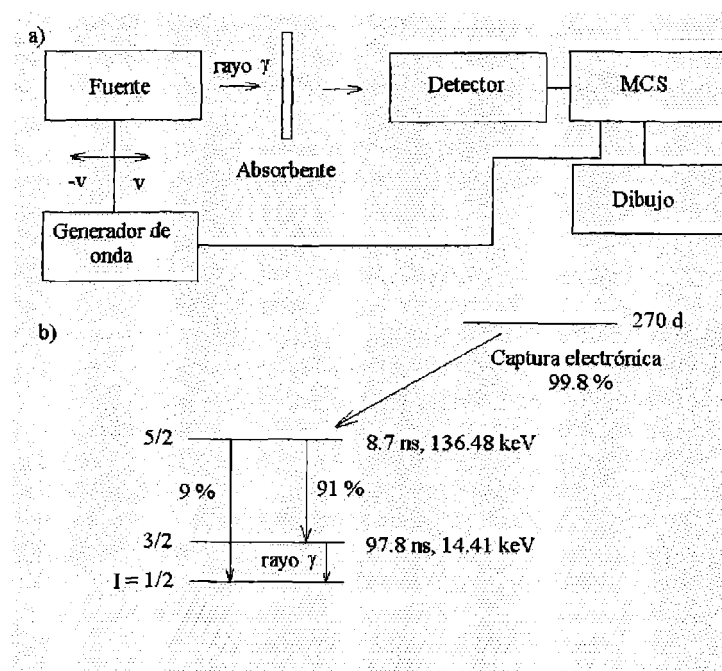
La forma en que se obtiene un espectro Mössbauer se muestra esquemáticamente en la Figura.3.2 (a). Los rayos γ se emiten desde una fuente que contiene al isótopo radioactivo ^{57}Co , el cual decae al estado excitado del isótopo Mössbauer ^{57}Fe . El estado excitado puede decaer sin retroceso nuclear, emitiendo un rayo γ con energía E_γ , de 14.4 keV ó $2.304 \times 10^{-15}\text{J}$, como se muestra en la Figura 3.2 (b). La intensidad de la radiación transmitida a través del absorbente, el cual contiene átomos de ^{57}Fe en su estado fundamental, se mide en función de la energía de los rayos γ , la cual se varía por efecto Doppler, moviendo la fuente con respecto al absorbente. Esto explica porqué la escala de energía de la Figura 3.1



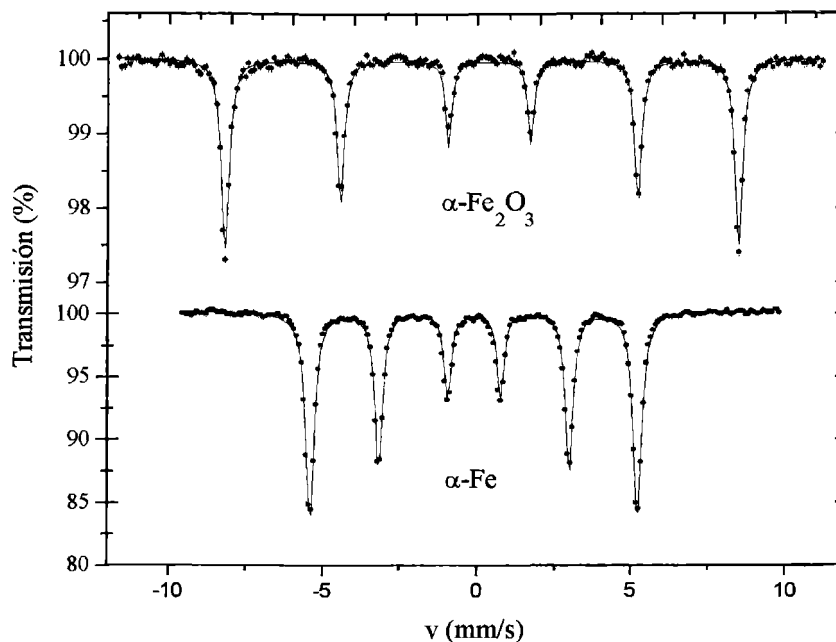
Figuras 2.1: Espectro Mössbauer del $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ obtenido a 295 K

está dada en mm/s ya que representa la velocidad relativa fuente-absorbente. La escala vertical del espectro Mössbauer está dada en por ciento de transmisión (ó absorción). Una cantidad importante es el área de absorción del espectro, la cual es una medida de la fracción de núcleos del absorbente que absorben la radiación sin retroceso.

El ancho de línea natural para la transición de 14.4 keV es 4.6×10^{-9} eV ó 0.095 mm/s. Como el espectro, en el experimento Mössbauer, se obtiene como la convolución de líneas de absorción y emisión el ancho de línea más pequeño observable es 9.2×10^{-9} eV, ó 0.19 mm/s. Sin embargo, debido a ensanchamientos producidos por defectos en la fuente y limitaciones del instrumental, los anchos de línea típicos observados están entre 0.23 y 0.27 mm/s, lo que permite observar diferencias de energía del orden de 10^{-8} eV. Las interacciones hiperfinas entre electrones y núcleo son de este orden, por lo que es posible observarlas en un espectro Mössbauer. Estas interacciones se discutirán en la siguiente sección.



Figuras 2.2: Ilustración esquemática del arreglo experimental para el efecto Mossbauer (a), esquema del decaimiento nuclear del ^{57}Co (b).



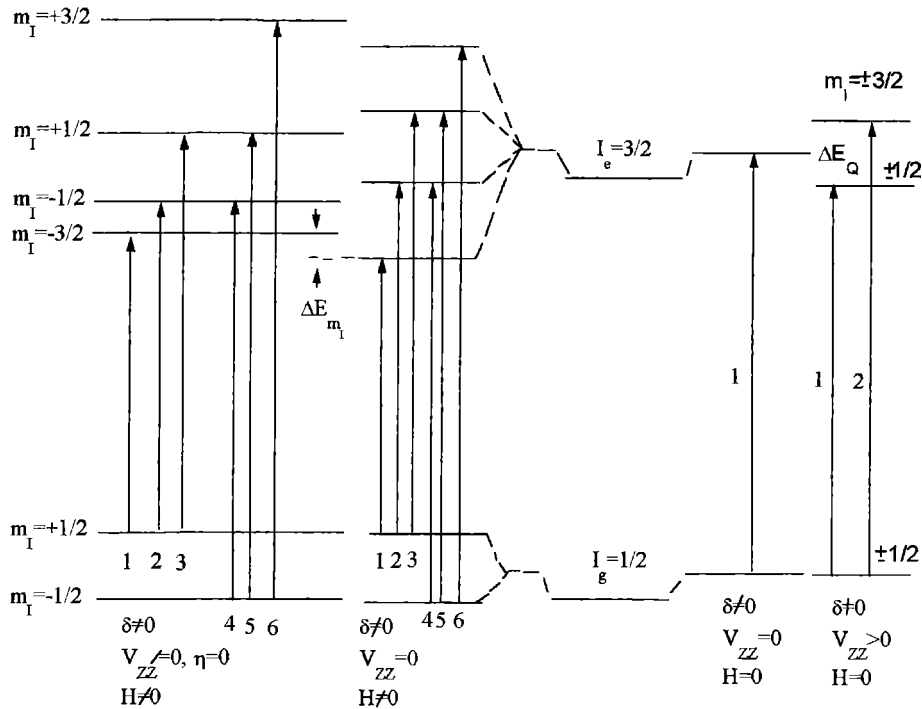
Figuras 2.3: Espectro Mössbauer de α -Fe y α -Fe₂O₃ obtenidos a 295 °C.

2.2 Interacciones hiperfinas

Las interacciones entre núcleos Mössbauer y su entorno electrónico pueden ser de naturaleza eléctrica o magnética y se conocen como interacciones hiperfinas. La interacción entre el momento dipolar nuclear y la inducción magnética generada por los electrones, en el núcleo, da lugar a un desdoblamiento hiperfino magnético del espectro Mössbauer, tal como se observa en compuestos magnéticos. La interacción electrostática entre electrones y núcleo resulta en un corrimiento (corrimiento isomérico) y un desdoblamiento cuadrupolar del espectro.

2.2.1 Interacción hiperfina magnética

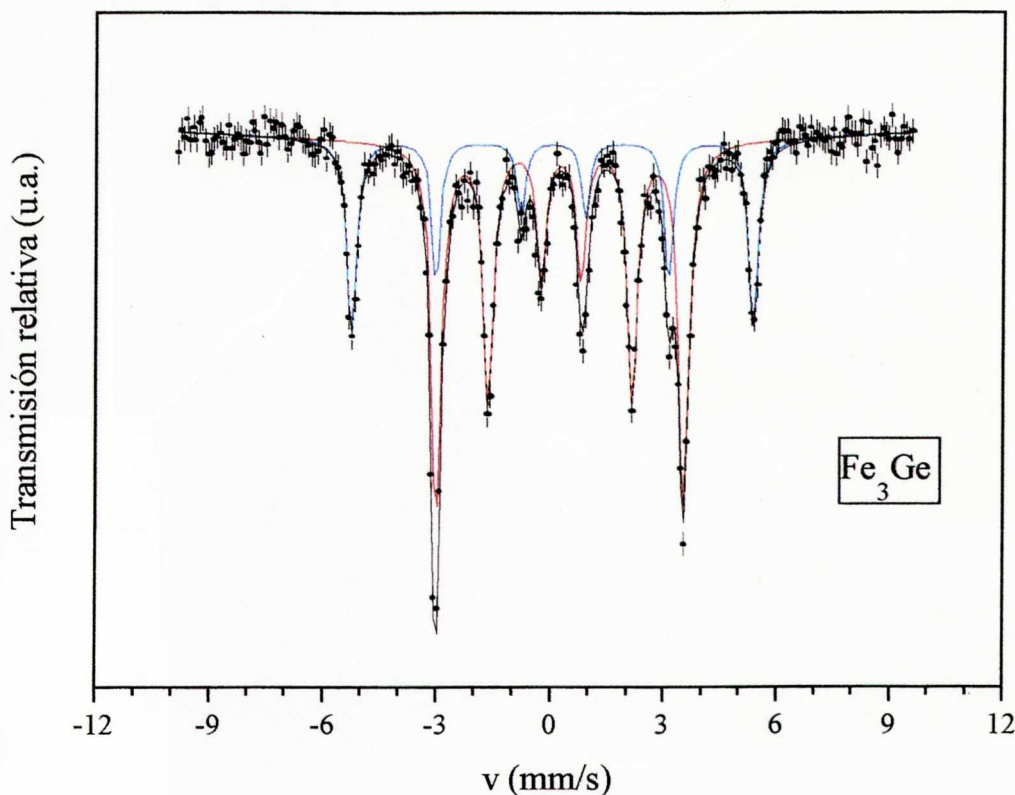
La Figura 3.3 muestra el efecto de la interacción hiperfina magnética, en espectros bastante simples como el del α -Fe, el cual tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo, y el del α -Fe₂O₃, con una estructura hexagonal compacta. Estos espectros se caracterizan por la presencia de seis líneas de absorción. La interacción Zeeman entre el momento dipolar nuclear del hierro y la inducción magnética, generada por los electrones, en el núcleo de hierro, remueve la degeneración de los estados nucleares fundamental y excitado, como se muestra en la Figura 3.4.



Figuras 2.4: Diagrama de niveles de energía nuclear para ^{57}Fe mostrando las diferentes interacciones hiperfinas.

El estado fundamental del ^{57}Fe tiene espín nuclear $1/2$ por lo que se degenera en dos estados m_I , mientras que, el estado excitado, el cual tiene espín nuclear $3/2$, lo hace en 4 estados m_I . Puesto que la transición Mössbauer de 14.4 keV es dipolar magnética, sólo están permitidas transiciones con $\Delta m_I = 0, \pm 1$, por lo que de las ocho transiciones se observan sólo seis (ver Figura 3.3). En materiales no orientados magnéticamente las áreas relativas de estas seis líneas cumplen la relación $3:2:1:1:2:3$ (es el caso de las medidas que se muestran en la Figura 3.3).

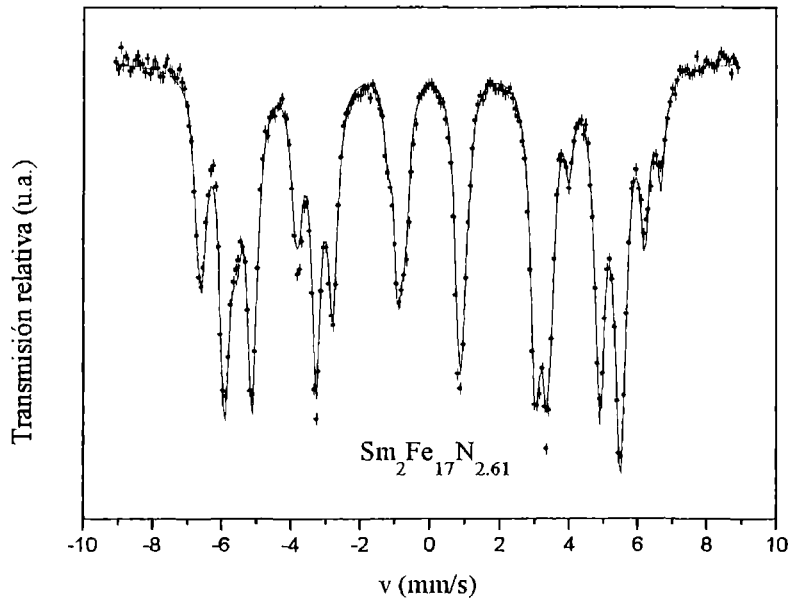
La principal información que se obtiene de un espectro magnético es la diferencia en energía entre las líneas de absorción 1 y 6, la cual es proporcional a la inducción magnética experimentada por el núcleo. Ésta aparece en materiales magnéticos por debajo de la temperatura de orden y es lo que usualmente se conoce como campo hiperfino. En el caso de $\alpha\text{-Fe}$, a temperatura ambiente, el desdoblamiento en energía es $\approx 10.6\text{ mm/s}$ y corresponde a una inducción magnética o campo hiperfino de 33 T . En el caso del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, el desdoblamiento magnético es 16.6 mm/s y corresponde a un campo hiperfino de 51.75 T . La comparación entre estas diferencias de energía y el ancho de línea observado en un experimento Mössbauer ($\approx 0.25\text{ mm/s}$), indica que 1 T corresponde aproximadamente al ancho experimental. Esto significa que en éstos casos, el desdoblamiento magnético es



Figuras 2.5: Espectro Mössbauer del Fe₃Ge obtenido a temperatura ambiente. (Tomado de referencia 3).

30 o 50 veces el ancho de línea experimental, lo cual es muy conveniente para su estudio. Si el campo hiperfino es superior a 10 T, se puede observar un sextete bien resuelto. Para campos inferiores, éste no estará bien resuelto pero, el valor del campo hiperfino puede ser obtenido fácilmente por técnicas de ajuste computacionales.

El rango de campos hiperfinos observados en compuestos magnéticos con hierro es bastante amplio, pero se pueden distinguir algunos casos. Por ejemplo, hierro y aceros basados en hierro exhiben campos en el rango de 30 a 35 T. Para compuesto metálicos, el campo hiperfino es aproximadamente proporcional al momento magnético de los átomos de hierro con una constante de unos 13.5 T/magnetón de Bohr.



Figuras 2.6: Espectro Mössbauer del $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.61}$ obtenido a 85 °K.

En compuestos en los que el Fe está presente en más de un sitio cristalográfico, en el espectro Mössbauer se pueden distinguir distintas componentes. Si las fracciones libres de retroceso son iguales para los diferentes sitios, cada componente tiene un área de absorción relativa igual a la población relativa de hierro en el sitio cristalográfico. Es el caso del espectro EM del Fe_3Ge (ver Figura 3.5[3]). Éste compuesto, tiene dos sitios de Fe cristalográficamente inequivalentes en relación 3:1, por lo que su espectro EM se ajusta con dos componentes, cuyo cociente de áreas es 3:1. Éstas componentes son sextetes con campos hiperfinos de 33 y 20 kOe respectivamente.

En compuesto donde los átomos de hierro ocupan varios sitios, los espectros Mössbauer se tornan complejos y más difíciles de analizar debido a la superposición de las distintas líneas de absorción. Ésto se ilustra en la Figura 3.6 para el $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3.61}$, y en la Figura 3.1 para el $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ los cuales tienen seis y cuatro sitios diferentes de hierro, respectivamente.

A temperatura ambiente, los campos hiperfinos en los sitios de hierro del $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, varían de 25 a 35 T, por lo que para analizar estos complejos espectros es necesario tener en cuenta información adicional sobre su estructura cristalográfica y magnética.

En todos los espectros mostrados, hay al menos un parámetro hiperfino adi-

cional, el corrimiento isomérico y algunas veces un segundo, la interacción cuadrupolar, que deben considerarse. En un sextete simple (como los que se muestran en la Figura 3.3), el corrimiento isomérico se manifiesta sólo como el corrimiento del centro del espectro con respecto a la velocidad cero. En algunos espectros más complejos (como los de las Figuras 3.1, 3.6) cada componente del espectro tiene diferente corrimiento isomérico y son muy importantes en el análisis del espectro.

2.2.2 Corrimiento isomérico

El valor de la densidad de carga electrónica, $\rho(0)$, da lugar a un corrimiento de los niveles de energía de los estados nucleares, como se muestra en la Figura 3.4. Ésto origina que la energía de la transición nuclear esté desplazada en una cantidad proporcional a la diferencia de los cuadrados de los radios nucleares de los estados excitado y fundamental. Debido a que los átomos en la fuente y en el absorbente tienen distintos entornos químicos, éstos corrimientos serán diferentes en uno y en otro, por lo que el corrimiento isomérico dependerá también del factor electrónico. Afortunadamente el factor nuclear está fijo para un isótopo dado, y en la práctica, el corrimiento isomérico se relacionará directamente con el entorno electrónico.

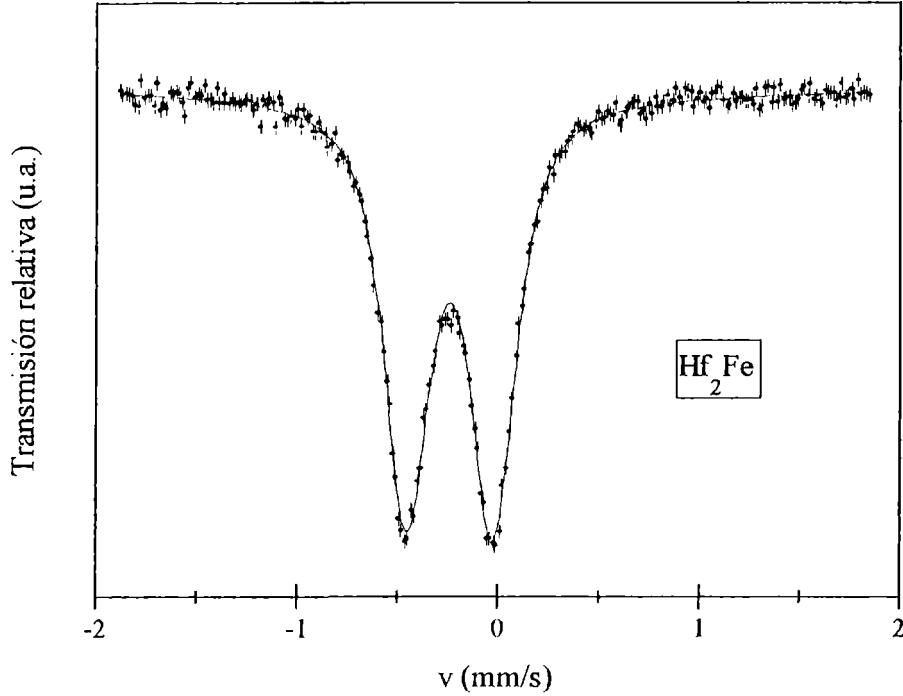
El corrimiento isomérico de un absorbente usualmente se da con respecto a un material de referencia, típicamente α -Fe a temperatura ambiente. Si un espectro EM consiste en una línea simple, el corrimiento isomérico se mide como la posición de la línea y si es un doblete, como el centro del mismo. Por último, si se trata de un sextete, el corrimiento isomérico se obtiene promediando el área pesada de las seis posiciones de las líneas.

Puesto que sólo los electrones s tienen densidad de probabilidad no nula en el núcleo, fundamentalmente es el número de éstos electrones en el átomo el que influyen en $\rho(0)$. En un átomo de hierro, el cual tiene una configuración electrónica $[\text{Ar}] + 3d^6 4s^2$, $\rho(0)$ está generada por contribuciones de los electrones 1s, 2s, 3s, y 4s. Aunque los electrones que no son s tienen densidad de probabilidad nula en el núcleo, ellos pueden apantallar a los electrones ns y de aquí, cambiar $\rho(0)$.

En la práctica, compuestos de alto espín Fe(II) tienen corrimientos isoméricos (a temperatura ambiente) en el rango de 0.8 mm/s a 1.2 mm/s, los de bajo espín Fe(II) en el rango de 0.4 a 0.6 mm/s, alto espín Fe(III) entre 0.2 y 0.5 mm/s, y compuestos metálicos y aleaciones en el rango -0.1 a 0.2 mm/s. En $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ los corrimientos isoméricos varían de -0.115 y 0.084 mm/s, los cuales se encuentran en el rango de hierro metálico. Estas pequeñas diferencias en corrimientos isoméricos se pueden obtener por análisis computacional del espectro.

2.2.3 Interacción cuadrupolar

Una distribución asimétrica de cargas rodeando el núcleo Mössbauer, en combinación con una distribución de carga no esférica dentro del núcleo, da lugar



Figuras 2.7: Espectro Mössbauer del Hf_2Fe obtenido a temperatura ambiente. Tomado de referencia 4.

a la interacción cuadrupolar. Esta interacción remueve solo parte de la degeneración de los niveles nucleares (ver Figura 3.4). El espectro EM resultante de una muestra en polvo es un doblete simétrico, como se muestra en la Figura 3.7[4]. El parámetro más importante que se obtiene de este doblete es la diferencia en energías entre las dos líneas de absorción, ΔE_Q , la cual está dada por la expresión

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2}eQV_{ZZ} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.1)$$

donde Q es el momento cuadrupolar eléctrico de el núcleo, V_{ZZ} es la componente principal del tensor gradiente de campo eléctrico en el núcleo, y $\eta = \frac{(V_{XX} - V_{YY})}{V_{ZZ}}$ es el parámetro de asimetría del tensor gradiente de campo eléctrico.

No es posible obtener V_{ZZ} , η o el signo de la interacción cuadrupolar de un doblete Mössbauer de un polvo no orientado. Por el contrario, bajo ciertas condiciones, pueden determinarse V_{ZZ} , η y el signo de la interacción cuadrupolar,

de un espectro magnético, como se verá en la siguiente sección.

El desdoblamiento cuadrupolar es una medida de la simetría de la distribución de carga eléctrica alrededor del núcleo de hierro. Cuanto más grande es la distorsión (con respecto a la simetría cúbica) más grande es el desdoblamiento cuadrupolar.

Hay dos contribuciones al gradiente de campo eléctrico. La primera es un término de valencia o electrónico, q_{val} , el cual resulta de una población electrónica inequivalente de los orbitales 3d del hierro. La segunda contribución, es de red q_{red} , la cual resulta porque el núcleo no está en una red cúbica.

2.2.4 Interacción hiperfina combinada

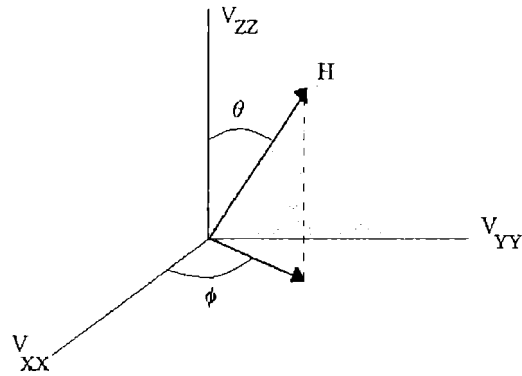
La mayoría de los espectros resultan de una interacción hiperfina magnética y cuadrupolar combinadas. El espectro del α -Fe (Figura 3.3) muestra seis líneas las cuales están simétricamente distribuidas con respecto al centro del espectro. Tal simetría indica la ausencia de una interacción cuadrupolar, puesto que el núcleo de hierro se halla en una red cúbica. Una cuidadosa examinación del espectro del α -Fe₂O₃, indica que las dos líneas de alta velocidad están más juntas que las dos de velocidad más baja. Esta asimetría en el espectro resulta de una interacción magnética y cuadrupolar combinada. En presencia de ambas interacciones, se remueve la degeneración de los niveles de energía nuclear, como muestra la Figura 3.4. El corrimiento de los subniveles del estado excitado no es igual para todos, por lo que las líneas de absorción no están igualmente espaciadas en energía. El diagrama que se muestra en la Figura 3.4 es válido para materiales en los cuales la perturbación de la interacción cuadrupolar es mucho menor que la magnética. Esto ciertamente se satisface en el α -Fe₂O₃, donde el corrimiento cuadrupolar es 0.2 mm/s, y el desdoblamiento magnético, 16 mm/s.

La determinación de los parámetros hiperfinos de un espectro EM resultante de una interacción combinada, no es fácil, debido al carácter de vector del campo hiperfino y de tensor del gradiente de campo eléctrico. Usualmente, la orientación del campo hiperfino magnético se da con respecto a los ejes principales del tensor gradiente de campo eléctrico.

Si el parámetro de asimetría, η , es cero ($V_{XX} = V_{YY}$), el ángulo θ , define la orientación del campo hiperfino con respecto al eje principal V_{ZZ} , del tensor gradiente de campo eléctrico (ver Figura 3.7). Si la interacción cuadrupolar se puede tratar como una pequeña perturbación de la interacción magnética, entonces,

$$\Delta E_{m_I} = (-1)^{|m_I| + \frac{1}{2}} \frac{eQV_{ZZ}}{4} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \quad (2.2)$$

donde e es la carga del electrón, Q es el momento cuadrupolar nuclear, y θ como se define en la Figura 3.7. De los valores de los corrimientos dados por la ecuación 3.2, es posible obtener la diferencia entre los desdoblamientos de las líneas 1 y



Figuras 2.8: Orientación del campo magnético hiperfino en los ejes del tensor gradiente de campo eléctrico.

2 con respecto al correspondiente entre las líneas 5 y 6 del sextete magnético. Esta diferencia, a la que se conoce como corrimiento cuadrupolar está dada por la ecuación

$$\varepsilon = \left(\frac{1}{2}\right) \frac{eQV_{ZZ}}{4} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (2.3)$$

Si el campo hiperfino es paralelo a V_{ZZ} , ε es igual a $\frac{eQV_{ZZ}}{4}$ y si θ es 90° , ε es igual a $-\frac{eQV_{ZZ}}{8}$. Si θ es 54.7° , el ángulo mágico, ε es cero, el efecto es cero por lo que, la interacción cuadrupolar no se puede obtener de éste.

Capítulo 3

Parte experimental

Todas las aleaciones Nd-Fe-B (obtenidas por fusión) y las muestras $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{79}\text{B}_7$ analizadas por ME y DRX fueron suministradas por el Dr Nagel (Nagel & Krönert Engineering, Kamen, Germany).

Los experimentos HDDR sobre muestras adicionadas con Co, Ga, Al, y Zr se realizaron en el Lenih. Para este propósito, se desarrolló un dispositivo experimental apropiado, el cual se describe en la sección 3.1.1. En esta sección también se hace una breve descripción de la técnica HDDR y detalles de los experimentos realizados en nuestro laboratorio.

En la sección 3.1.2 se describe brevemente la técnica de molido y aleación mecánica, como así también detalles experimentales relacionados con estos experimentos.

Las muestras utilizadas para el estudio de los nitruros de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ fueron suministradas por el grupo del Dr. Budnik, de la Universidad de Connecticut. En la sección 3.1.3 se dan detalles experimentales sobre su preparación.

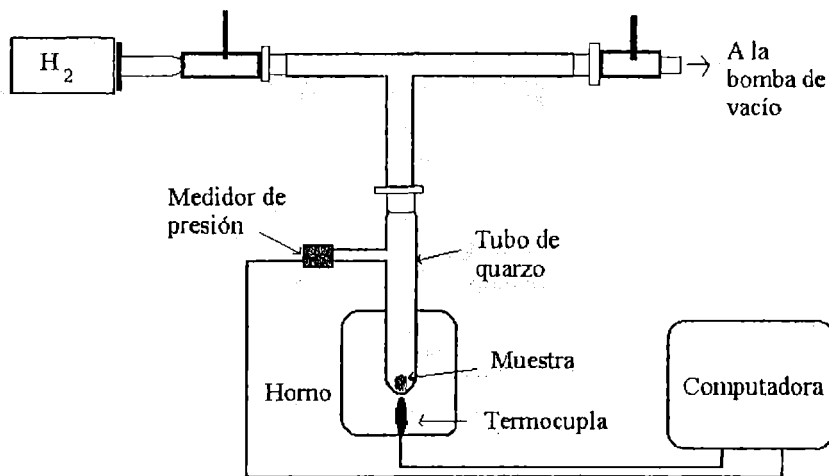
En la sección 3.2 se describen aspectos experimentales relacionados con las medidas realizadas. Se usaron principalmente dos técnicas ME y DRX. Se describen también los métodos utilizados para el análisis de los datos obtenidos por estas técnicas.

3.1 Preparación de muestras

3.1.1 Experimentos HDDR

Breve descripción de la técnica

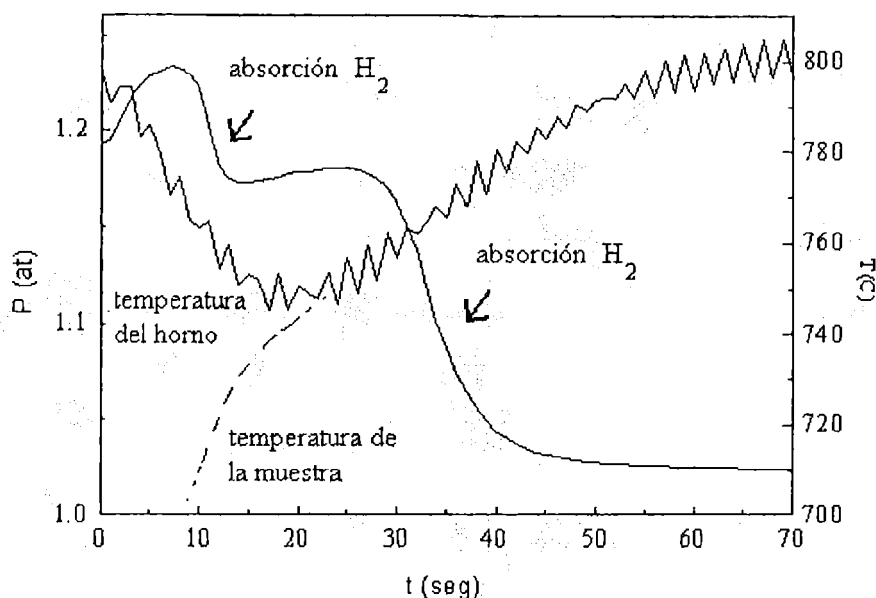
El proceso HDDR (hidrogenación-desproporcionamiento-desorción-recombinación) es un atractivo medio para producir polvos altamente coercitivos a partir de aleaciones tipo RE-Fe-B. En 1989, Takeshita and Nakashama[5] informaron de una técnica simple de hidrogenación -deshidrogenación, en la cual aleaciones tipo Nd-Fe-B se calentaban a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ en hidrógeno, se evacuaba a esa misma temperatura



Figuras 3.1: Dispositivo experimental utilizado para los experimentos HDDR.

y posteriormente se enfriaban. El polvo obtenido resultó altamente coercitivo. Posteriormente, McGuiness et al.[6][7] describieron el tratamiento en términos de hidrogenación, desproporcionamiento, desorción y recombinación (HDDR). Estos autores mostraron que, durante la hidrogenación, el material absorbe hidrógeno, formando hidruro de Nd en los bordes de grano y una solución de hidrógeno en la fase matriz $Nd_2Fe_{14}B$. Calentando el material en atmósfera de hidrógeno a temperaturas superiores a $650\text{ }^\circ\text{C}$, la fase matriz se desproporciona formando una mezcla íntima de hidruro de Nd, Fe_2B y $\alpha\text{-Fe}$. Evacuando, el hidrógeno se desorbe y la mezcla desproporcionada se recombina, formando granos submicrométricos de $Nd_2Fe_{14}B$ ($\simeq 0.3\text{ }\mu\text{m}$)[5]. La medida de los granos es del orden de la medida de un monodominio magnético en este material, de aquí la alta coercitividad del mismo.

Una descripción mas detallada de lo que se sabe de esta técnica y de los procesos y reacciones involucrados se hará en el capítulo 4 de esta tesis. Aquí sólo se presentarán las facilidades experimentales diseñadas para los experimentos



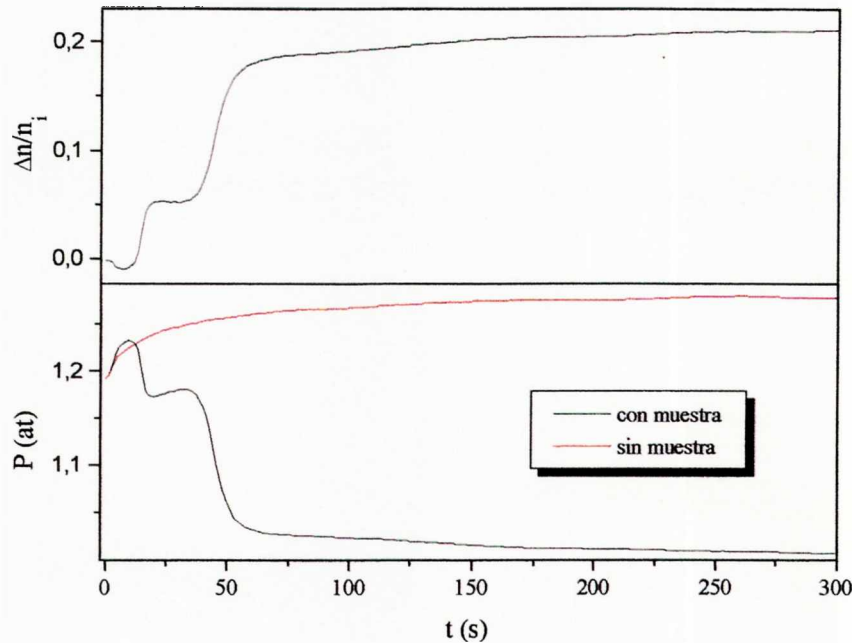
Figuras 3.2: Curvas de presión (P) y temperatura (T) en función del tiempo colectadas durante un experimento HD (en la etapa inicial).

Descripción de los experimentos HD y DR

El dispositivo experimental utilizado para los tratamientos HDDR se muestra en la Figura 3.1. El mismo consta de un tubo de cuarzo, en el que se ubica el material a hidrogenar, conectado a una bomba mecánica, por un lado, y a un tubo de hidrógeno, por el otro y de un horno. El tubo consta de un medidor de presión sensible en el rango de 10^{-3} mbar hasta una at. En los casos de experimentos DR en los cuales se alcanzan presiones menores ($\approx 10^{-2}$ mBar) a las del rango de este sensor, la presión se monitoréa por una termocupla, la cual está conectada en la entrada de la bomba mecánica. El horno tiene una termocupla Cr-Al, que registra la temperatura del mismo. Los datos de presión (P) y temperatura (T) son automáticamente colectados por una computadora. La Figura 3.2 muestra curvas típicas de P y T en función del tiempo colectadas durante un experimento HD.

El procedimiento seguido en la etapa HD fue el siguiente:

- 1) se puso el material a tratar (cortado en pedacitos de $\approx 1\text{mm}$) en el tubo de cuarzo
- 2) se evacuó el tubo hasta una presión $P \approx 4\text{-}6$ mBar (llave a la mecánica)



Figuras 3.3: (Inferior)-Gráfico de la presión en función del tiempo durante el experimento HD con muestra (línea llena) y sin muestra (línea punteada). (Superior)- Número de moléculas de H_2 absorbidos (curva obtenida a partir de la diferencia de P entre los experimentos).

abierta-al H_2 cerrada)

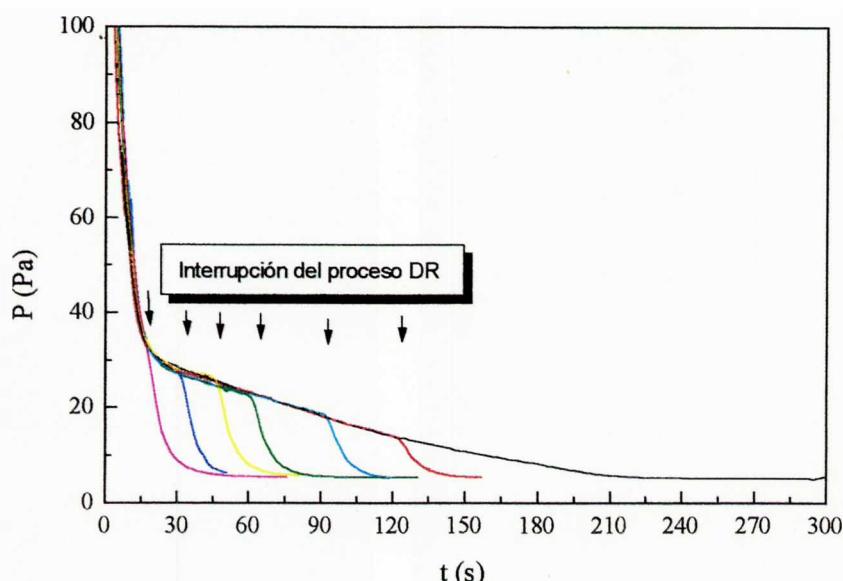
3) se cerró la llave de la conexión a la mecánica y se estableció una presión de H_2 $P_{H_2} \approx 1$ at

4) se ubicó el tubo en el horno, ya estabilizado a la temperatura del tratamiento (550-1000 $^{\circ}C$)

5) pasados 30 min se retiró el horno y la muestra se enfrió rápidamente, sumergiendo el tubo en agua a temperatura ambiente.

Durante todo el tratamiento se monitoreó la presión (P) dentro del tubo y la temperatura (T) del horno cada 1 s. Curvas P - T en función del tiempo, características de una tratamiento HD, se muestran en la Figura 3.3. En la misma se observa claramente la disminución de la P debido a la absorción de H_2 del material.

Conociendo las presiones inicial y final (a temperatura ambiente) se puede estimar el número de moléculas de H_2 absorbidas luego del tratamiento completo. Sin embargo es posible obtener mas información a partir de las curvas P - T en función del tiempo. Se puede calcular el número de moles de H_2 absorbidos en



Figuras 3.4: Curvas de desorción de H_2 obtenidas en experimentos DR.

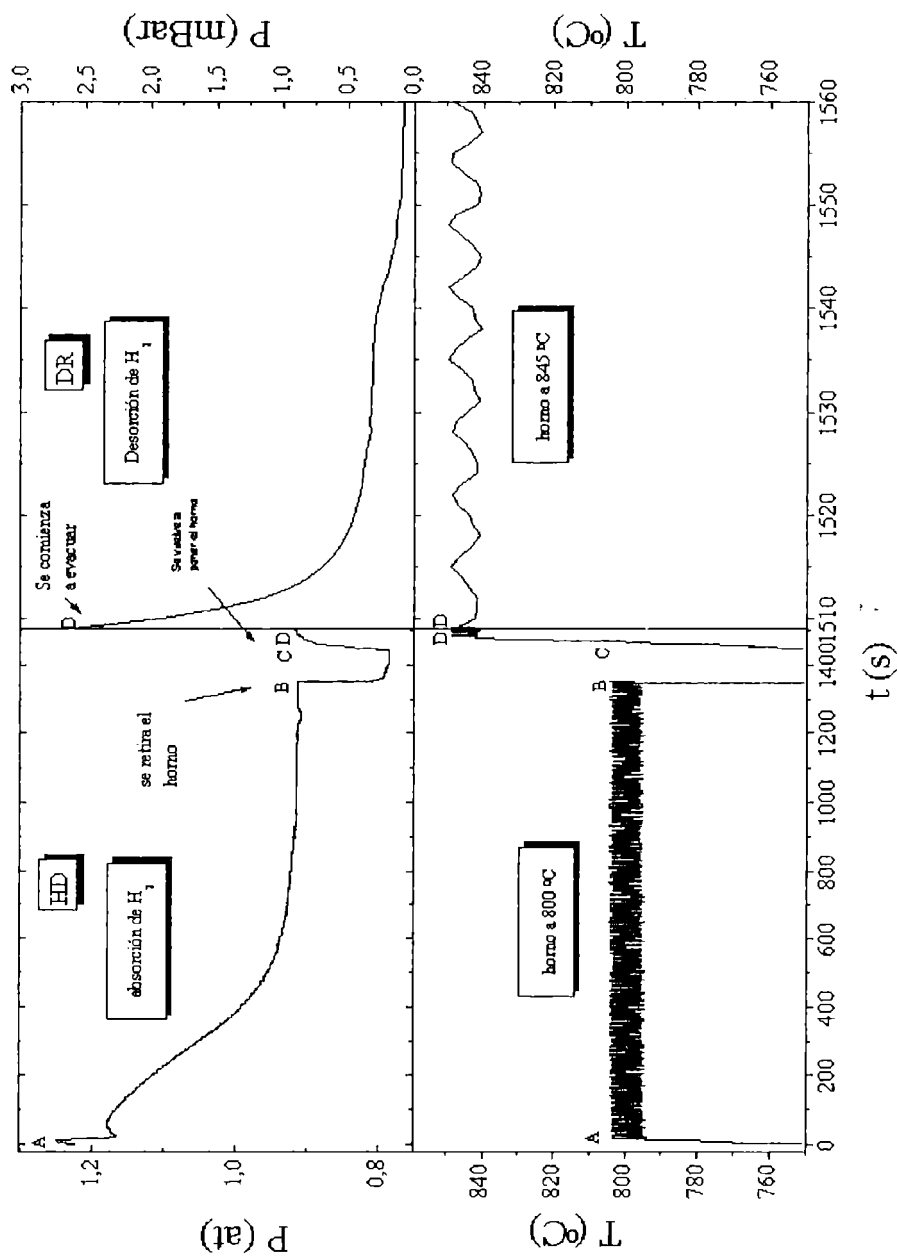
cada segundo de tratamiento. Para ésto hay que hacer un experimento adicional, que consiste en repetir el procedimiento sin muestra, y de la diferencia segundo a segundo entre las curvas de P con y sin muestra (ver Figura 3.3 (superior)), es posible obtener el número de moléculas de H_2 absorbidas, utilizando la ecuación de los gases ideales

$$\Delta n_{H_2} = \frac{RT\Delta P}{V} \quad (3.1a)$$

En la parte superior de la Figura 3.3 se muestra la curva obtenida, para Δn_{H_2} en función del tiempo, estas curvas se discutirán mas adelante.

Los experimentos DR se realizaron sobre muestras que previamente habían sido desproporcionadas a $800^\circ C$. El procedimiento seguido consistió en comenzar a evacuar manteniendo a la muestra a una cierta T (entre 740 y $1000^\circ C$). En esta parte del proceso la muestra desorbe H_2 y se recombina. Se realizaron dos tipos de experimentos. En un caso, las DR se hicieron a $800^\circ C$ durante distintos tiempos. El proceso de recombinación se interrumpía, retirando el horno y enfriando la muestra rápidamente (sumergiendo el tubo en agua a temperatura ambiente). Las curvas de desorción correspondientes se muestran en la Figura 3.4. Se observa claramente como el proceso de desorción se interrumpe y como debido a que el gas se enfría, las curvas de P caen rápidamente.

El otro tipo de experimento consistió en realizar distintas recombinaciones a diferentes temperaturas (todas durante el mismo tiempo). El procedimiento



Figuras 3.5: Curvas de presión y temperatura en función del tiempo. En A se introduce el tubo ($P \approx 1$ at) en el horno a 800 °C, en B se retira el horno y se enfría la muestra sin abrir el tubo a la atmósfera, en C se vuelve a colocar el horno esta vez a 845 °C, C-D se espera a que la muestra alcance la temperatura del horno, D se comienza a evacuar.

seguido en estos casos era mas complejo:

1) HD a 800 °C durante 30 min (como se describió anteriormente) y posterior enfriado a temperatura ambiente (sin abrir el tubo a la atmósfera, manteniéndolo en P de H₂)

2) se estabiliza el horno a la temperatura para el tratamiento DR (tiempo de espera 1,5 min) y se introduce el tubo nuevamente en el horno

3) se espera 1,5 min para que la muestra alcance la temperatura del tratamiento y se comienza a evacuar

4) se evacua durante 40 s y se interrumpe el proceso enfriando rápidamente a temperatura ambiente.

Las curvas P-T en función del tiempo obtenidas se muestran en la Figura 3.5.

3.1.2 Experimentos de aleación y molido mecánico

El compuesto Nd₂Fe₁₄B se preparó por aleación mecánica seguida de un breve tratamiento térmico. En experimentos previos a la obtención del mismo, se realizaron moliendas sobre Fe₂B y β-FeB, y aleación mecánica sobre Fe₅₀B₅₀.

También se hicieron experimentos tendientes a cuantificar el grado de contaminación de los polvos con las herramientas de molido (de acero).

Breve descripción de la técnica

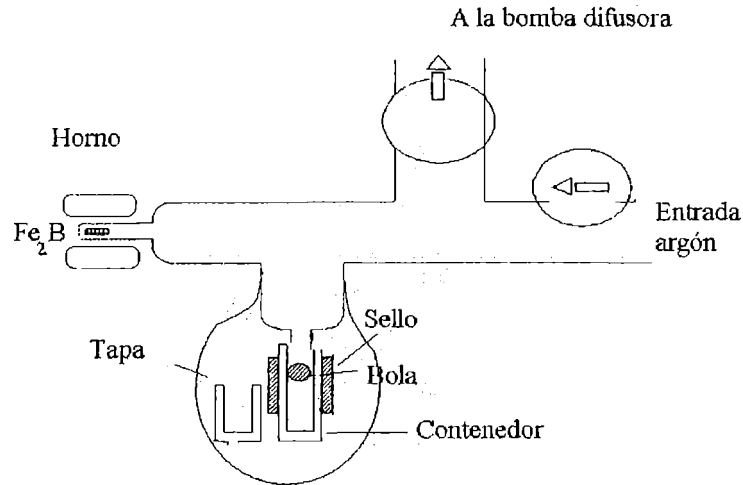
La aleación mecánica es una técnica para preparar materiales compuestos con una microestructura fina controlada. A ésto se llega por repetidas fracturas y resoldados de las partículas de polvo debido al impacto con bolas altamente energéticas. Este proceso, usualmente se lleva a cabo en molinos de energía relativamente alta, como los vibratorios, planetarios, atritores, etc. Los materiales de partida pueden ser metales dúctiles o frágiles, compuestos intermetálicos, no metales o cerámicas.

En el caso de la aleación mecánica (MA) se parte de mezclas de polvos elementales o compuestos. El proceso que sufren los mismos puede describirse en tres etapas[8]:

1) Partición: continua fractura, soldadura y deformación que conduce a una estructura laminar, en el caso de elementos dúctiles, o de "pan dulce" en el caso que uno de los elementos sea frágil.

2) Mezclado: cuando el área interfacial entre los componentes (llamémosle A y B) es suficientemente grande, la mezcla por difusión comienza a afectar una porción importante del material. El mecanismo depende de las solubilidades y difusividades de los constituyentes. Si no hay solubilidad de A en B, pero si hay cierta de B en A, el mezclado se producirá por difusión de B en A. Si la solubilidad es mutua, entonces la aleación se alcanzará por difusión de ambas componentes.

3) Homogeinización: la disipación de energía cinética de las bolas por fricción y deformación plástica de las partículas, aumenta ligeramente la temperatura



Figuras 3.6: Arreglo experimental utilizado para encapsular los polvos en atmósfera de argón.

favoreciendo la difusión y llevando a un balance de las concentraciones. Es interesante considerar los resultados de Shultz y colaboradores[9] en los cuales la temperatura efectiva que causa difusión durante la aleación mecánica entre Ni y Zr se estima en 180 °C.

De esta forma una mezcla de polvos elementales se lleva a un estado de menor energía libre, que puede ser un compuesto intermetálico, una solución sólida, una fase amorfa, etc.

En el caso del molido mecánico (MG) se comienza con un único compuesto intermetálico, termodinámicamente estable. El proceso de MG incrementa la energía libre del sistema vía la creación y acumulación de defectos puntuales, lineales y de superficie, los cuales generan deformaciones y tensiones. De esta manera, se lleva al sistema a un estado inestable el cual se transforma en otro, más favorable o estable bajo las condiciones de molido.

Molinos utilizados

En este trabajo se utilizaron dos clases de molinos. En el caso de las moliendas de β -FeB y Fe_2B , y de la aleación mecánica de $Fe_{50}B_{50}$ se usó un molino tipo

vibratorio (MM 2 Retsch). El mismo consta de dos brazos, los cuales se mueven en forma horizontal, a una frecuencia máxima de 25-30 Hz. En cada brazo se ajusta un cilindro, que en algunos casos es de 5 ml, en otros de 10 ml, que contiene el material a tratar junto con una bola de 9 o 12 mm de diámetro respectivamente. El material de los cilindros y de las bolas, en la mayoría de los experimentos fue acero al cromo (11.5 % de Cr, para el cilindro y 13 % para las bolas). En algunos casos especiales se utilizaron cilindros y bolas de circonia.

Para la fabricación de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ se empleó un molino tipo planetario (Fritsch Pulverisette 5) provisto con dos cilindros de acero (250 cc), de radio R_c de 37 mm, montados sobre un soporte plano (plato) de radio R_p de 122,2 mm. Se usaron cuatro bolas del mismo material de 12 mm de diámetro. La velocidad de rotación (velocidad angular) del plato, ω_p , puede variarse por un potenciómetro. La velocidad angular de los contenedores, ω_c , queda determinada a partir de ω_p por la relación $\omega_c = -1.25 \omega_p$. En estos experimentos se usó la potencia máxima del motor, por lo que $\omega_p \simeq 760$ RPM y $|\omega_c| \simeq 950$ RPM.

En ambas clases de molino la energía transferida está esencialmente gobernada por el golpe y la fricción de las bolas recubiertas de polvo contra las paredes del contenedor. Ésta dependerá, entre otras cosas, del cociente masa de la bola/masa de polvo y de las velocidades de rotación.

Procedimiento para el encapsulado del polvo en los contenedores

Para evitar la oxidación de los polvos durante el molido, los cilindros se cerraron en atmósfera de argón. Para ésto en algunos casos (los que se explicitarán en el texto) se utilizó una bolsa plástica dentro de la cual se efectuaban lavados con argón (evacuación seguida de entrada de argón).

En la mayoría de los casos, otro fue el procedimiento seguido. Se utilizó un dispositivo como el que se muestra en la Figura 3.6. El contenedor con el polvo se ubicó en un globo de latex, el cual estaba conectado al sistema de vacío y al tubo de argón. Se hicieron lavados con el gas, cada uno de ellos, seguido por la evacuación del sistema por debajo de 10^{-2} mbar. Finalmente, el contenedor se cerró en argón a 1 atmósfera.

En algunos casos, previo a los lavados con argón el polvo se sometió a un tratamiento térmico en vacío a una temperatura moderada ($\simeq 450$ °C) para tratar de remover el aire ocluido en el polvo.

Tratamientos térmicos en vacío dinámico

Para obtener el compuesto intermetálico $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, no fue suficiente el tratamiento mecánico, por lo que se necesitó realizar tratamientos térmicos adicionales. Para éste propósito, el polvo molido, fue primero pastillado y envuelto en tantalio para evitar la oxidación. Luego, la pastilla se ubicó en un tubo de cuarzo, el que se conectó con un sistema de vacío que constaba de una bomba mecánica y una

turbomolecular. Se evacuó el tubo hasta alcanzar una presión de $\approx 2 \times 10^{-6}$ mbar, tras lo cual se lo introdujo en un horno tubular, previamente programado a la temperatura de tratamiento, sin interrumpir el proceso de evacuación.

Experimentos para estimar el grado de contaminación de los polvos con las herramientas de molido

Éstos experimentos se realizaron con el molino tipo planetario. Se molió 0,5 g de polvos elementales B, C, Al, Si, Cr, Co, Ni, Cu, y Ge durante 32 hs en atmósfera de argón. La relación de masas fue ≈ 20 .

Para las medidas ME se calculó y usó un absorbente de espesor ideal. Para determinar la cantidad de hierro presente en las muestras molidas se prepararon absorbentes ME, compuestos por una porción de la muestra molida (cuyo peso se conocía) y un material de referencia. (del que se sabía la cantidad de átomos de Fe). En el caso de Si, Cr, y Ge se usó α -Fe, mientras que en B, C, Al, y Ni, α -Fe₂O₃. En todos los casos $n_{Fe}^{ref} / (n_{Fe}^{ref} + n_M) \cong 0.1$, siendo n_M y n_{Fe}^{ref} los números de moles del elemento procesado (M) y del hierro de la referencia, respectivamente. Para aquellas muestras que no resultaron un absorbente delgado, se determinó la cantidad de Fe, utilizando una expresión teórica estandar que hace la corrección de espesor[1].

Para determinar el entorno de los átomos incorporados al proceso, las medidas ME se realizaron sobre absorbentes que contenían solo el material molido.

3.1.3 Preparación de Sm₂Fe₁₇ y sus nitruros

El compuesto Sm₂Fe₁₇ se obtuvo por fusión en horno de arco. La nitrogenación se realizó calentando polvos con diferentes tamaños de partícula, bajo flujo de gas de nitrógeno de alta pureza, a 430 °C durante 15 hs. Así se obtuvieron muestras Sm₂Fe₁₇N_x con x = 0.28, 0.66, 1.31, 1.79, 2.26 y 2.66.

3.2 Técnicas de análisis y procesamiento de datos

3.2.1 Espectroscopía Mössbauer

Los espectros Mössbauer se obtuvieron con un espectrómetro convencional en el modo de aceleración constante en geometría de transmisión. El núcleo sonda fue ⁵⁷Fe. La fuente utilizada fue ⁵⁷CoRh. Las medidas realizadas sobre los polvos tratados mecánicamente y sobre los tratados por HDDR, se realizaron a temperatura ambiente. Las correspondientes a los nitruros de Sm₂Fe₁₇ se tomaron a 85 K. La calibración en velocidad se llevó a cabo con absorbente patrón de α -Fe. la resolución experimental fue de $\approx 0,23$ mm/s.

El análisis de los espectros ME, se realizaron, usando programas de ajustes por cuadrados mínimos. En el caso de los espectros mas sencillos (sitios cristalinos, con menos de 7 interacciones) se usaron forma de líneas Lorentzianas. Para los espectros de los polvos molidos, dado el alto grado de desorden que se produce en los mismos, fue necesario utilizar un programa de ajuste con distribuciones de campos hiperfinos. En este trabajo se utilizó el de Van der Berghe[ref].

En el caso de los polvos sometidos a procesos HDDR incompletos y en el de los $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ (con $0 < x < 2.61$) los espectros EM obtenidos son muy complejos. Los mismos pueden ser interpretados como superposición de dos subespectros, los cuales representan a dos zonas muy diferentes de la muestra, cada uno de éstos resultado de la convolución de varios sextetes.

Para analizar estos espectros, se han simulado los contornos de los dos subespectros (correspondientes a las dos zonas) a partir de datos experimentales (medidas ME de polvos que contenía solo una de las componentes). El ajuste se realizó, utilizando como componentes a estos subespectros, con la posibilidad de adicionar otras interacciones correspondientes a sitios cristalinos. Así, por ejemplo para el caso de una muestra $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ con una composición intermedia de nitrógeno ($0 < x < 2.61$), para la cual se tiene una zona nitrogenada (7 interacciones), otra libre de nitrógeno (7 interacciones), y $\alpha\text{-Fe}$, se ajustó con solo tres subespectros: el de la zona sin nitrógeno, el de la que tiene nitrógeno y el del $\alpha\text{-Fe}$ (sitio cristalino). Los parámetros variables son las áreas relativas de todas las componentes, los campos y corrimientos isoméricos promedio de los espectros simulados, y todos los parámetros hiperfinos del sitio cristalino (H_{hf} , δ_{IS} , ε y Γ).

3.2.2 Difracción de Rayos X

Las medidas DRX de polvos se llevaron a cabo en el Laboratorio Nacional de Difracción (LANADI) de la Fac. de C. Exactas (UNLP). El equipo utilizado consistió en un difractómetro Phillips PW1710, con goniómetro horizontal. se utilizaron las líneas $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ del Cu caracterizadas por una longitud de onda $\lambda_{\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$ y $\lambda_{\alpha 2} = \dots \text{ \AA}$ respectivamente. Los difractogramas se analizaron con el programa JANDEL SCIENTIFIC PEAKFIT versión 2.01 (copyright 1990 AISN software). Cada línea se simuló como superposición de dos lorentzianas correspondientes a las radiaciones $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$. Durante el análisis se ajustaron, el ancho de línea a mitad de altura σ , la intensidad I y la posición 2Θ , de $K_{\alpha 1}$. A partir de la posición de las líneas, y del conocimiento de los índices de Miller (h,k,l) de cada línea, se obtuvieron las distancias interplanares (d_{hkl}) y los parámetros de red (a, b y c) de las fases obtenidas, a partir de las relaciones:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{2\text{sen}(\Theta)}{\lambda} \quad (3.2)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.3)$$

A partir de los anchos de línea de los difractogramas, es posible también, estimar el tamaño promedio de grano (L) y las deformaciones cuadráticas medias del material ($\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$).

Determinación de tamaños de cristalitos e imperfecciones de la red

En un material dúctil, en particular en un metal, las tensiones internas originadas por tratamientos mecánicos, hacen que las líneas de los patrones de difracción de un polvo (policristal), se ensanchen, indicando que el grado original de perfección de los cristalitos, o granos metálicos se ha perdido. Se puede suponer que estas imperfecciones sean:

- (i) que el material se ha partido, y que los dominios de difracción coherente sean muy pequeños (100 a 1000 Å)
- (ii) que el material se ha roto en cristalitos de $\approx 1 \mu$ (10.000 Å) con espaciados de red diferentes uno de otros.
- (iii) que los cristalitos componen un material finalmente grande ($\approx 1 \mu$), pero ellos están elásticamente distorsionados (unos diferentes de otros).

El peso de la evidencia experimental, favorece a las suposiciones (i) e (iii). Una interpretación razonable es que el trabajo mecánico produce dislocaciones, las cuales tienen el efecto de subdividir los granos originales, en dominios más pequeños que difractan coherentemente. Estos dominios están suficientemente descoordinados entre si como para dar una radiación incoherente.

Por ésto, la formación de pequeños cristalitos y las distorsiones introducidas por las dislocaciones resultan en un ensanchamiento de las líneas DRX.

Hay varios métodos que se han desarrollado para separar efectos de tamaño y de deformación en el ensanchamiento de las líneas de difracción. En este trabajo hemos utilizado el que se conoce como el método del ancho integral[10]. Éste, se basa esencialmente en que la forma de las líneas se deben a ambos efectos. Por ésto, la solución numérica dependerá de esta suposición.

El ancho integral de una línea se define como:

$$\delta\theta = \frac{\int I(\theta) d\theta}{I_{máx}} \quad (3.4)$$

Wilson ha mostrado que en unidades de s ($s = 1/d_{hkl}$) el ancho integral que la distorsión genera es:

$$\delta s_i^D = 4e \frac{\text{sen}\theta}{\lambda} = 2es = \frac{2e}{d_{hkl}} \quad (3.5)$$

donde s , θ , λ y d_{hkl} tienen el significado usual y $e \simeq \left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{hkl}$ es aproximadamente el límite superior de la distorsión de la red. La expresión... puede ser expresarse en términos de 2θ (en radianes):

$$(\delta 2\theta)_i^D = 4e \tan \theta \quad (3.6)$$

Stokes y Wilson han mostrado que e puede expresarse en términos de la deformación cuadrática media $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ como:

$$e = 1.25 \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} \quad (3.7)$$

De acuerdo con la fórmula de Scherrer, el aumento en el ancho integral resultante del efecto de tamaño en la escala de 2θ es

$$(\delta 2\theta)_i^T = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} \quad (3.8)$$

y en la de s

$$\delta s_i^T = \frac{K}{L} \quad (3.9)$$

Si al menos se tiene dos órdenes de reflexión, y sólo una fuente de ensanchamiento (deformación o tamaño, pero no ambas), es posible en principio distinguir el factor presente viendo si el ancho de las líneas crece con θ , como $\tan\theta$ o como $1/\cos\theta$.

Cuando ambos factores están presentes es necesario hacer alguna suposición sobre la forma de línea de las dos contribuciones. Generalmente se supone que ambas son lorentzianas o ambas gaussianas, obteniéndose para el efecto de ensanchamiento total:

$$\delta s_0 = \delta s^S + \delta s^D \quad \text{lorentziana/lorentziana} \quad (3.10)$$

$$(\delta s_0)^2 = (\delta s^S)^2 + (\delta s^D)^2 \quad \text{gausiana/gausiana} \quad (3.11)$$

En estas expresiones se ha empleado la variable s (en unidades de \AA^{-1} y por simplicidad no se ha anotado el subíndice i , indicativo de ancho integral).

Consideraciones teóricas y resultados experimentales muestran que el ensanchamiento debido a las deformaciones es más bien una función gaussiana, mientras que el efecto del tamaño de los cristalitas y distribuciones de tamaños muestran un perfil lorentziano. Ruland y Scuoening han demostrado que la convolución de una función gaussiana de ancho integral B_G y una lorentziana con ancho B_L está dado por:

$$B = B_G \frac{\exp\left[-\left(\frac{B_L}{B_G}\right)^2 \frac{1}{\pi}\right]}{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{B_L}{B_G}} \quad (3.12)$$

donde $\text{erf}(x)$ es la función error definida por:

$$\text{erf}(x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int^x \exp\left(-\frac{t^2}{2}\right) dt$$

La evaluación de la ecuación 4.12 es complicada y laboriosa, pero se demostró que una aproximación satisfactoria es:

$$\frac{B_C}{B} = 1 - \left(\frac{B_G}{B}\right)^2 \quad (3.13)$$

Luego, suponiendo un ensanchamiento por tamaño lorentziano y uno por deformación gaussiano,

$$\frac{B^T}{B} = 1 - \left(\frac{B^D}{B}\right)^2 \quad (3.14)$$

Por sustitución de las ecuaciones 4.5 y 4.9, en 4.14 se obtiene:

$$\delta s_0 = \frac{K}{L} + 2es \quad (\text{lorentziano/lorentziano}) \quad (3.15)$$

$$\delta s_0^2 = \left(\frac{K}{L}\right)^2 + (2es)^2 \quad (\text{gausiano/gausiano}) \quad (3.16)$$

$$\frac{K}{\delta s_0 L} = 1 - \left(\frac{2es}{\delta s_0}\right)^2 \quad (\text{lorentziano/gaussiano}) \quad (3.17)$$

Empleando la relación

$$\delta s = \frac{2}{\lambda} \cos \theta \delta \theta$$

se puede convertir la ecuación 4.17 a la siguiente forma, con el ancho en $\delta 2\theta$ (radianes) en lugar de δs ,

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

o

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

donde, θ_0 es el ángulo del máximo del pico.

Construyendo un gráfico lineal de $(\delta 2\theta)^2 / \tan^2 \theta$ en función de $\delta 2\theta / \tan \theta_0 \text{sen} \theta_0$, usando los valores de θ_0 y $\delta 2\theta$ de las distintas reflexiones, de la pendiente y de la ordenada al origen se sacan los parámetros de tamaño y distorsión L y e en la dirección normal a la difracción. Luego, el valor del valor de e se puede estimar el de $(\varepsilon^2)^{1/2}$ haciendo uso de la relación.... El valor de K en la práctica se toma igual a la unidad.

3.3 Microscopía óptica y EDAX

Se analizó la microestructura de las aleaciones utilizadas para los experimentos HDDR y de algunas de las muestras tratadas, por medio de microscopía óptica y microanálisis EDAX.

Las fotos obtenidas por microscopía óptica se tomaron con un microscopio Epiphot TME nikkon. El microscopio electrónico es un Philips SEM 501 B. Las aleaciones y las muestras procesadas por HDDR se lijaron con soluciones Nital de 2 y 1 % respectivamente.

Capítulo 4

HDDR

Los imanes permanentes tipo Nd-Fe-B están basados en el compuesto intermetálico $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, el cual posee un momento de saturación muy grande a temperatura ambiente ($4\pi I_s = 16kOe$) y un campo anisotrópico cristalino medianamente alto ($H_a = 70kOe$)[11]. Se sabe que los imanes permanentes basados en éstos compuestos, pueden fabricarse por dos métodos metalúrgicos diferentes:

- técnicas de sinterizado[12]

- técnicas de enfriado rápido[13].

Los imanes obtenidos por sinterización están compuestos por granos de la fase magnética entre 10 y 50 μm de diámetro, los cuales están rodeados de una fase no magnética (rica en Nd). Los bordes de grano de la fase no magnética son suaves y libres de impurezas para minimizar el número de sitios de nucleación de dominios.

Por otro lado, los imanes obtenidos por enfriado rápido de una aleación fundida están formados por granos de la fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ de unos 50 nm de diámetro inmersos en una matriz amorfa., la cual actúa como fijadores para las paredes de dominio magnético.

Recientemente, se encontró que, con tratamientos en hidrógeno a elevadas temperaturas (entre 700 y 900 °C) sobre un lingote o polvo de una aleación tipo $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{79}\text{B}_7$ se podía obtener materiales con buenas propiedades magnéticas para la fabricación de imanes. Con éste proceso conocido como HDDR (Hidrogenación-Desproporcionamiento-Desorción-Recombinación) se obtienen polvos magnéticos compuestos por pequeños granos cristalinos de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ de aproximadamente 0.3 μm de diámetro[5] con un producto de energía $(BH)_{\text{máx}} = 12.2 \text{ MGOe}$ (para polvos isotrópicos) y campo coercitivo $iH_c = 9.4kOe$. Se considera que la alta coercitividad de estos polvos se debe a los cambios estructurales producidos por la inserción de hidrógeno, principalmente, el refinamiento de los granos magnéticamente duros desde tamaños del micrón al submicrón. Algunos investigadores han informado que mediante la inserción de aditivos tales como Co, Ga, Zr, Hf, etc, es posible también fabricar por este método polvos anisotrópicos[14][15]. De esta manera

se obtienen materiales con mayor coercitividad ($iH_c = 13.9kOe$) y consecuentemente mayor producto de energía ($(BH)_{m\acute{a}x} = 26MGOe$). Se ha propuesto que la anisotropía se debe a la presencia de partículas pequeñas muy dispersas de la fase sin descomponerse $Nd_2Fe_{14}B$ [16]. Otros autores claman la existencia de sitios con "memoria" los cuales actúan como centros de nucleación para el crecimiento de los granos, manteniendo la dirección del eje c , de la fase original, constante[14].

En este capítulo se caracterizará a escala nanoscópica a materiales tipo Nd-Fe-B a los cuales se los ha sometido al tratamiento HDDR, tanto en etapas intermedias como al final del proceso y determinar cuales son los efectos de aditivos y condiciones de tratamiento en hidrógeno. En la sección 4.1 se presenta una revisión de los resultados previos relacionados con procesos HDDR en aleaciones tipo Nd-Fe-B. En la sección 4.2 se presenta la caracterización por DRX, ME y EDAX de los polvos en etapas intermedias de procesamiento HDDR y se tratará de establecer como influyen defectos puntuales, fases secundarias altamente dispersas, etc. en las propiedades magnéticas de estos materiales. Por último, en la sección 4.3 se presentan experimentos en aleaciones tipo Nd-Fe-B con aditivos (Zr, Co, Ga y Al) realizadas en nuestro laboratorio, en las cuales se trata de determinar parámetros cinéticos indispensables para escalar a nivel industrial, resultados obtenidos en el laboratorio

4.1 Conocimientos previos

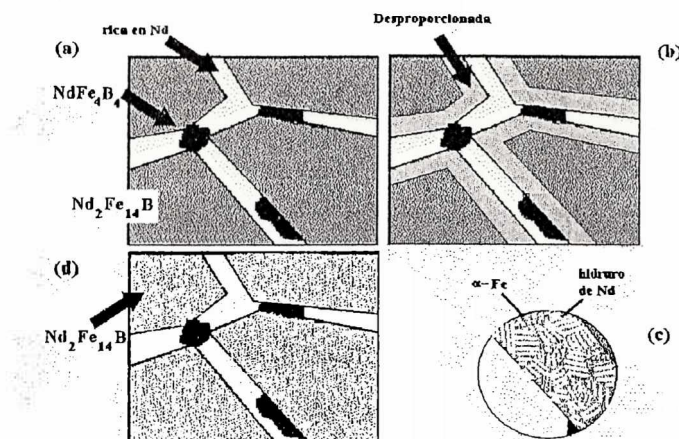
El proceso se lleva a cabo sobre una aleación Nd-Fe-B, la cual contiene principalmente, tres fases:

- σ - $Nd_2Fe_{14}B$, responsable de las buenas propiedades magnéticas del material,
- una fase rica en Nd, la cual funde alrededor de los 655 °C, que recubre los granos de la fase magnéticamente dura,
- η - $Nd_{1+x}Fe_4B_4$ con $x \simeq 0.1$. paramagnética en el rango de interés para las aplicaciones magnéticas ($T_c \cong 13K$).

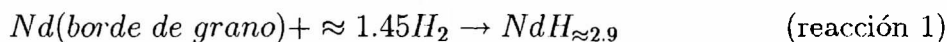
En la Figura ?? se muestra un esquema de la microestructura de estas aleaciones.

Un tratamiento HDDR típico se muestra en la Figura 4.2. La primera etapa del proceso es la hidrogenación del material de partida que comienza a temperatura ambiente a una presión de hidrógeno del orden de la atmosférica. El compuesto $Nd_{1+x}Fe_4B_4$ no reacciona con el H_2 .

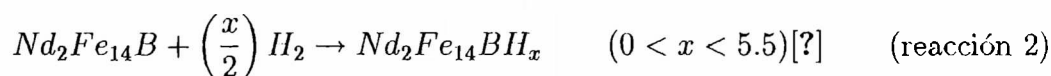
La fase rica en Nd que se encuentra en el borde de grano toma hidrógeno y forma el hidruro de Nd según la reacción:



Figuras 4.1: Diagrama esquemático de la microestructura de (a) aleación de partida, (b) comienzo de la reacción de desproporcionamiento, (c) parte ampliada de la zona desproporcionada, (d) material finamente dividido luego del ciclo HDDR completo.

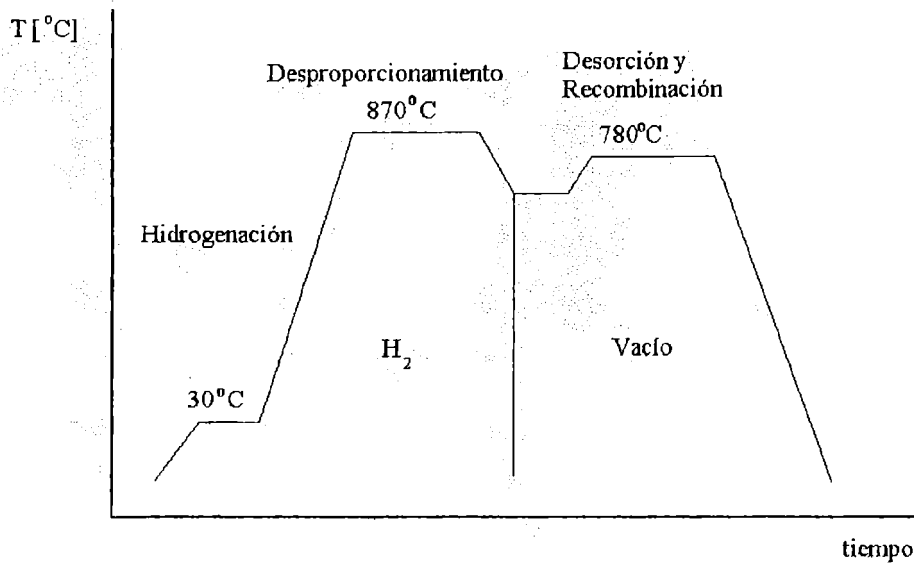


La fase σ también se hidrogena, según:

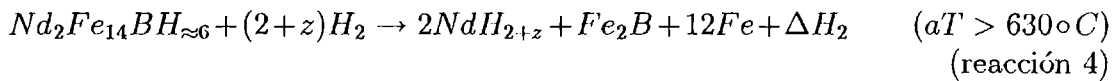
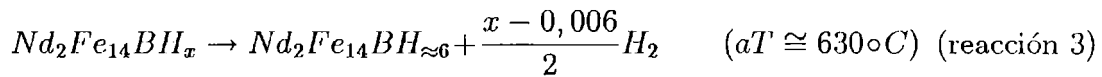


La estequiometría aceptada para la muestra enfriada a temperatura ambiente, al cabo de la decrepitación es $Nd_2Fe_{14}BH_{2.7}$. Esta absorción de hidrógeno produce un incremento del volumen de la celda unidad $\Delta V \cong 2.6 \text{ \AA}^3$, lo cual es suficiente para producir la decrepitación. Es posible saltar esta etapa, introduciendo el hidrógeno a elevadas temperaturas o bien aumentando rápidamente la temperatura, esto es lo que se conoce como proceso HDDR en sólido. De esta forma es posible obtener el desproporcionamiento sin que la muestra se fracture, y esto facilita el estudio de los cambios estructurales, debido a que las reacciones de desproporcionamiento y recombinación se realizan a un ritmo mas lento y porque se evita la decrepitación de la muestra.

La reacción de desproporcionamiento ocurre a elevadas temperaturas, aún en atmósfera de hidrógeno, y resulta en la formación de una mezcla íntima de $\alpha\text{-Fe}$, hidruro de Nd ($NdH_{2\pm x}$) y Fe_2B que puede ser expresada como:

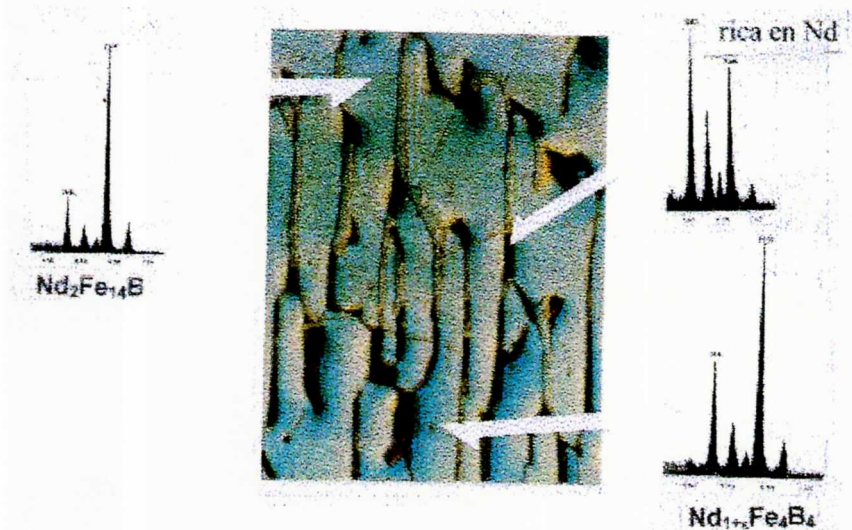


Figuras 4.2: Diagrama de un ciclo HDDR característico.



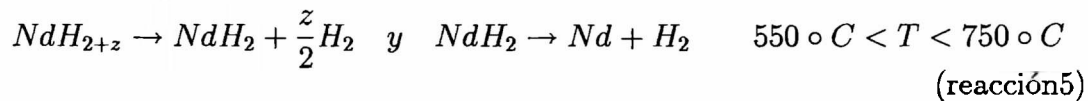
donde z es una función de la presión de hidrógeno y la temperatura.

Caracterizaciones estructurales llevadas a cabo por medio de SEM, HRSM y TEM indican que el desproporcionamiento comienza en el borde de grano (ver Figura ?? (b)), el cual está recubierto con la fase rica en Nd, que actúa como camino para la difusión de hidrógeno, y luego prosigue hacia el interior del grano. La microestructura de la muestra completamente desproporcionada consiste en estructuras tipo colonias que contienen NdH_{2+x} y α -Fe (Figura ?? (c)). Dentro de cada colonia, cilindros del hidruro de Nd se hallan inmersos en la matriz de α -Fe. La relación de las orientaciones cristalinas de estas fases puede describirse como $NdH_2\{100\} // \alpha\text{-Fe}\{100\}$ y $NdH_2 \langle 001 \rangle // \alpha\text{-Fe} \langle 001 \rangle$.



Figuras 4.3: Microfoto óptica (X200) EDAX de la aleación sin tratar $Nd_{14}Fe_{79}B_7$.

Con la desorción de hidrógeno, los diferentes constituyentes se recombinan para formar el compuesto termodinámicamente mas estable, $Nd_2Fe_{14}B$:

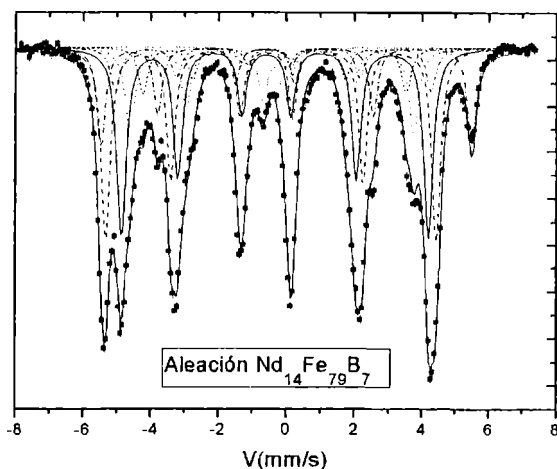


Durante las primeras etapas del proceso de desorción y recombinación (DR) la microestructura observada es consistente con la difusión de Fe en las regiones ricas en Nd.

La diferencia entre el estado inicial y el final se encuentra en la microestructura y no en las fases presentes. Los granos grandes de la fase σ de partida quedan divididos en granos de tamaño submicrométrico (Figura ?? (d)).

4.2 HDDR

La aleación $Nd_{14}Fe_{79}B_7$ se sometió a un ciclo HDDR tal como el que se muestra en la Figura 4.2, en el reactor HDDR de Nagel & Kröenert Engineering (Alemania). Para la decrepitación y el desproporcionamiento la presión de hidrógeno se mantuvo en 101 kPa. La decrepitación se alcanzó luego de mantener a la muestra durante 40 minutos a $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Para caracterizar los estados intermedios del tratamiento, el proceso se interrumpió luego de la decrepitación y del desproporcionamiento a $870 \text{ }^\circ\text{C}$, a los 10, 30, 45 y 120 minutos.



Figuras 4.4: Espectro ME de la aleación original $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{79}\text{B}_7$.

De acuerdo con el análisis EDAX y de microscopía óptica (ver Figura ??) la aleación original consta de tres fases:

- la matriz $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (fase σ)
- $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (fase η)
- fase de borde de grano rica en Nd.

El espectro Mössbauer de la aleación (ver Figura 4.4) se ajustó con seis sextetes correspondientes a los seis sitios no equivalentes de Fe en la estructura de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ver Tabla 1) y con un doblete, consistente con la presencia de la fase η , la cual es paramagnética a temperatura ambiente.

El análisis del espectro Mössbauer de la fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ es bastante complejo debido a que la misma tiene 6 átomos de Fe cristalográficamente diferentes 16k1, 16k2, 8j1, 8j2, 4e, 4c[17]. El espectro, entonces, debe ser la superposición de seis sextetes, cuyos parámetros hiperfinos sean razonables y cuyas intensidades relativas sean consistentes con las poblaciones cristalográficas relativas de los seis sitios. La asignación en estos compuestos no puede basarse solo en las poblaciones cristalográficas puesto que varios sitios tienen la misma degeneración. Se han publicado al menos siete formas alternativas de ajustar estos espectros[18]. En este trabajo usamos una interpretación del espectro Mössbauer similar a la que hacen G. J. Long y F. Grandjean [?] , la cual está bien fundamentada en el trabajo citado.

La fase rica en Nd podría tener Fe disuelto, si esto fuera sí, se esperaría tener un singlete con corrimiento isomérico positivo. No se pudo ajustar con un singlete, entonces se podría decir que la cantidad de Fe en Nd es muy pequeña

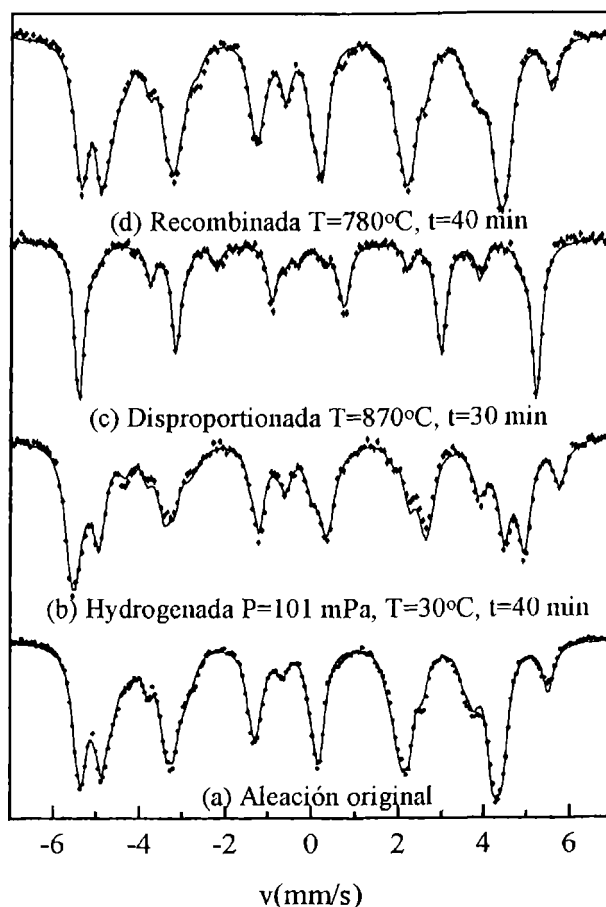
para detectarse por ME o, que el singlete no puede resolverse en tan complicado espectro.

Tabla 1: Parámetros Mössbauer derivados de los espectros de la Figura 4.5.

Sitio	H_{hf} (Tesla)	2ε (mm/s)	δ_{IS} (mm/s)	f (%)	Espectro
16k ₁	28.2	0.242	-0.062	0.285	a
	29.2	0.249	0.006	0.259	b
	28.6	0.229	-0.075	0.259	d
16k ₂	30.4	0.130	-0.122	0.271	a
	32.4	0.134	0.028	0.271	b
	30.5	0.138	-0.120	0.271	d
8j ₁	26.0	0.101	-0.089	0.136	a
	28.5	0.557	-0.001	0.136	b
	26.2	0.136	-0.108	0.136	d
8j ₂	34.1	0.632	0.088	0.136	a
	35.4	0.597	0.126	0.136	b
	34.3	0.649	0.093	0.136	d
4c	24.1	0.165	-0.046	0.068	a
	25.4	0.291	-0.015	0.068	b
	24.7	-0.02	-0.001	0.068	d
4e	29.0	0.164	-0.046	0.068	a
	32.4	0.128	-0.095	0.068	b
	28.7	0.026	0.000	0.068	d
		0.649	0.036	0.037	a
Nd _{1+ε} Fe ₄ B ₄		0.594	0.060	0.063	b
		0.594	0.041	0.062	d
α -Fe	33.0	0.002	0.004	0.75	c
α -Fe(Nd)	30.8	0.016	0.040	0.066	c
Fe ₂ B	23.8	-0.034	0.127	0.151	c
Nd _{1+ε} Fe ₄ B ₄		0.605	0.066	0.033	c

En las Figuras 4.5 y 4.6 se muestran los espectros ME y los difractogramas DRX de la muestra luego de distintas etapas del ciclo HDDR. En el caso de la muestra hidrogenada 30 minutos a 40 °C, el análisis del espectro indica un incremento del campo hiperfino promedio de 291 kOe a 309 kOe, como se esperaba para la formación del hidruro Nd₂Fe₁₄BH_x, según la reacción 1. Del patrón DRX se infiere un aumento de aproximadamente el 2 % del parámetro de red. Esto está de acuerdo con una absorción de hidrógeno $x \cong 2.5$ [20]. No se observan cambios en el subespectro correspondiente al Nd_{1+ε}Fe₄B₄ en la muestra hidrogenada.

El espectro ME obtenido del polvo desproporcionado (Figura 4.5 c) se ajustó con cuatro componentes, que se listan en la tabla I. Las interacciones con campo hiperfino 330 kOe y 238 kOe son características de α -Fe y Fe₂B respectivamente. Ésto está de acuerdo con la reacción de desproporcionamiento (reacción 3). La

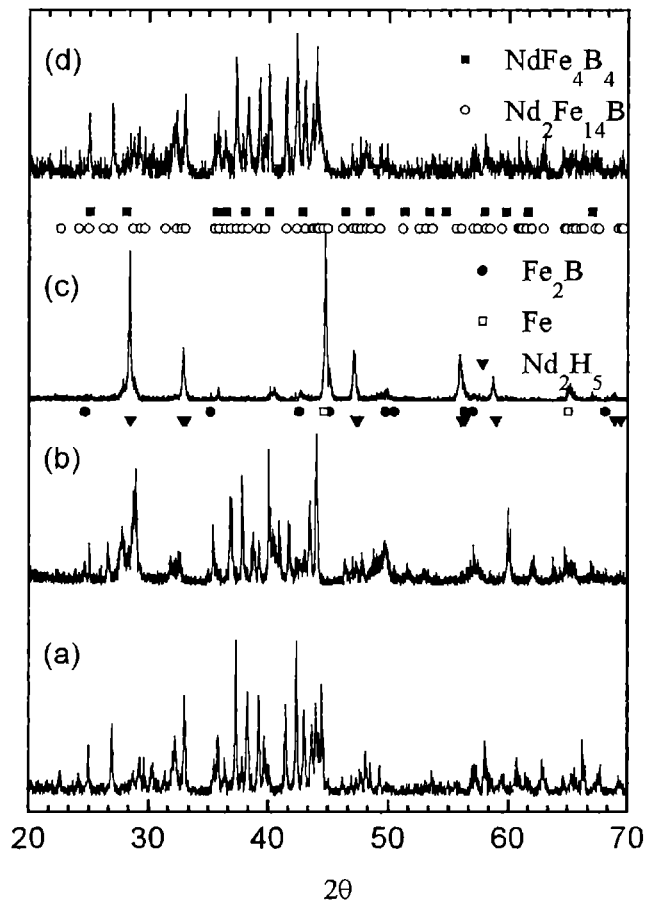


Figuras 4.5: Espectros ME de la aleación $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{79}\text{B}_7$ hidrogenada, desproporcionada y recombinada.

interacción con campo hiperfino de 307 kOe podría corresponder a una solución sólida $\text{Fe}_{1-x}\text{Nd}_x$ con $x \cong 0.01$.

En la Figura ?? se muestra la foto del material sometido a un ciclo HDDR completo. Si se compara con la fotografía de la aleación sin tratar (Figura ??) se observa que la fase matriz $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ha sido reemplazada por una fase con granos finos que tienen un contenido de Nd mayor. La morfología de la fase $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ permaneció sin cambios. Además hay granos grandes, facetados, cuya composición es la misma que la de la fase matriz. El mayor contenido de Nd de la fase con granos finos puede atribuirse a la fase rica en Nd que se ubica en los bordes de grano, la cual no puede resolverse por microscopía óptica, pero que ha sido observada en algunos casos por TEM[?].

Cuando se cambia la velocidad de calentamiento, el tiempo y/o la temperatura de recombinación se observan cambios drásticos tanto en la microestructura como



Figuras 4.6: Difractogramas de la aleación original (a), hidrogenada (b), desproportionada (c) y recombinada (d).

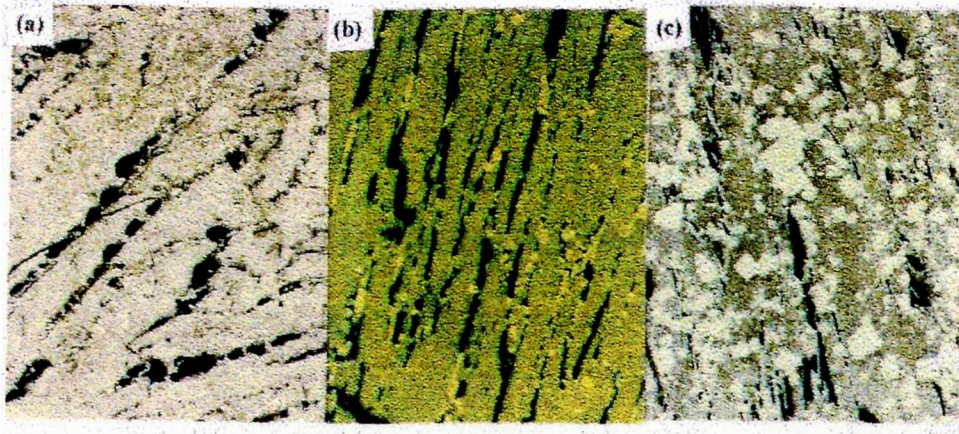


Figuras 4.7: Microfoto óptica (X500) de la muestra re combinada a 840 °C.

en las propiedades magnéticas.

Por ejemplo, aumentando la temperatura de re combinación de 780 °C a 820 °C se observa una dramática caída de la coercitividad (ver Figura 4.9, lo que se asocia con la aparición de granos grandes facetados como se observa por microscopía óptica (Figura ??). Sin embargo, no se observan cambios en los espectros Mössbauer tomados sobre las muestras con diferentes tratamientos HDDR (Figura 4.10). Todos estos son similares a los de la aleación sin tratar. De aquí, que podemos decir que en un rango de corto alcance, no hay diferencias en los entornos de Fe entre los polvos completamente tratados, ni tampoco entre estos y el material original. Por esto, los cambios en las propiedades magnéticas no pueden ser asignados a la existencia de fases secundarias altamente dispersa o a la alta concentración de efectos puntuales en las muestras HDDR, puesto que la existencia de estos influiría en el entorno de los Fe, y de aquí llevaría a espectros Mössbauer diferentes. Estos cambios se deberían solo a los cambios estructurales, esto es al tamaño de grano obtenido de la fase matriz.

4.3. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS EN ALEACIONES CON ADITIVOS



Figuras 4.8: Fotos tomadas por microscopía óptica tomadas de muestras recombina-
nadas a distintas temperaturas.

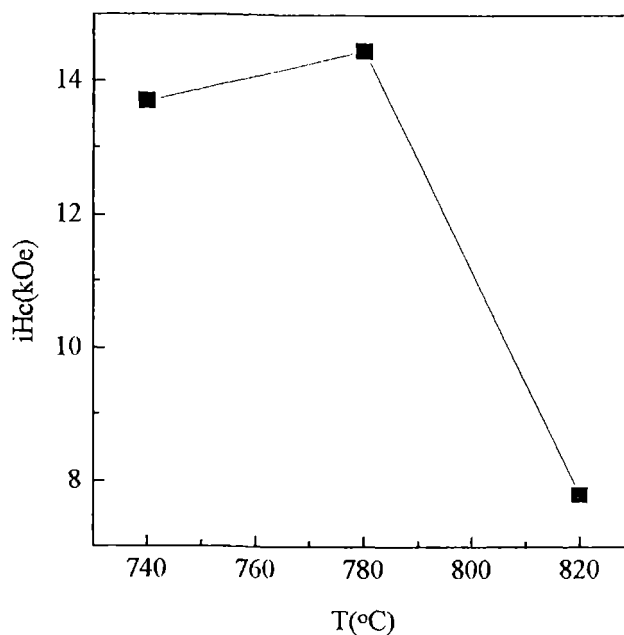
4.3 Determinación de parámetros cinéticos en aleaciones con aditivos

Una aleación con composición nominal $\text{Nd}_{13}\text{Co}_{15.74}\text{Al}_{0.77}\text{Ga}_{0.27}\text{Zr}_{0.03}\text{Fe}_{62.2}\text{B}_{7.59}$, homogeneizada, se sometió a experimentos de hidrogenación -desproporcionamiento (HD) y desorción-recombinación (DR) . Se utilizó un dispositivo experimental como el que se muestra en la figura (dispositivo, parte experimental). En cada experimento se utilizaron 274 mg de la aleación cortada en pedacitos de aproximadamente 1 mm de diámetro.

4.3.1 Caracterización de la aleación de partida

La microestructura de la aleación de partida se muestra en la Figura ???. Se realizó un análisis EDAX en los puntos que se indican con flechas para determinar la composición e identificar las fases. Los granos grandes corresponden a la fase matriz $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}$. Se encuentran otras fases minoritarias como $\text{Nd}_{1+\epsilon}(\text{Fe},\text{Co})_4\text{B}_4$, una rica en Nd y $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{B}$, ubicadas en los bordes de grano. El patrón DRX de esta aleación (Figura 4.12) concuerda con la caracterización microscópica. Se identifican líneas correspondientes al compuesto intermetálico $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, las reflexiones más intensas de la fase $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ y la línea (102) proveniente del Nd. Las intensidades relativas de la fase σ no son las que se esperan para un polvo isotrópico.

El espectro ME correspondiente (Figura 4.13) es similar al que se reporta para el $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{14}\text{B}$ [22]Este se ajustó con seis sextetes y un doblete . Los

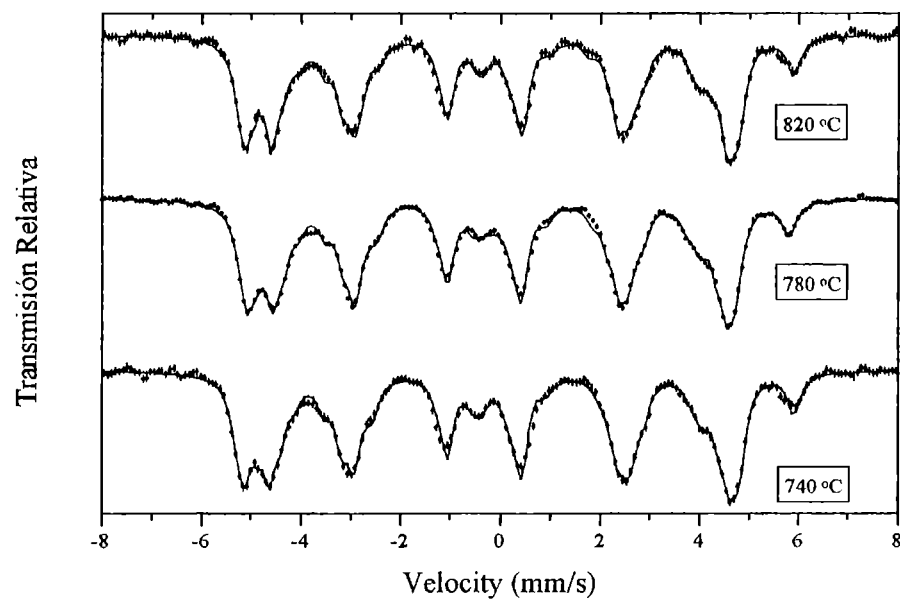


Figuras 4.9: Variación de la coercitividad intrínseca en función de la temperatura de recombinación.

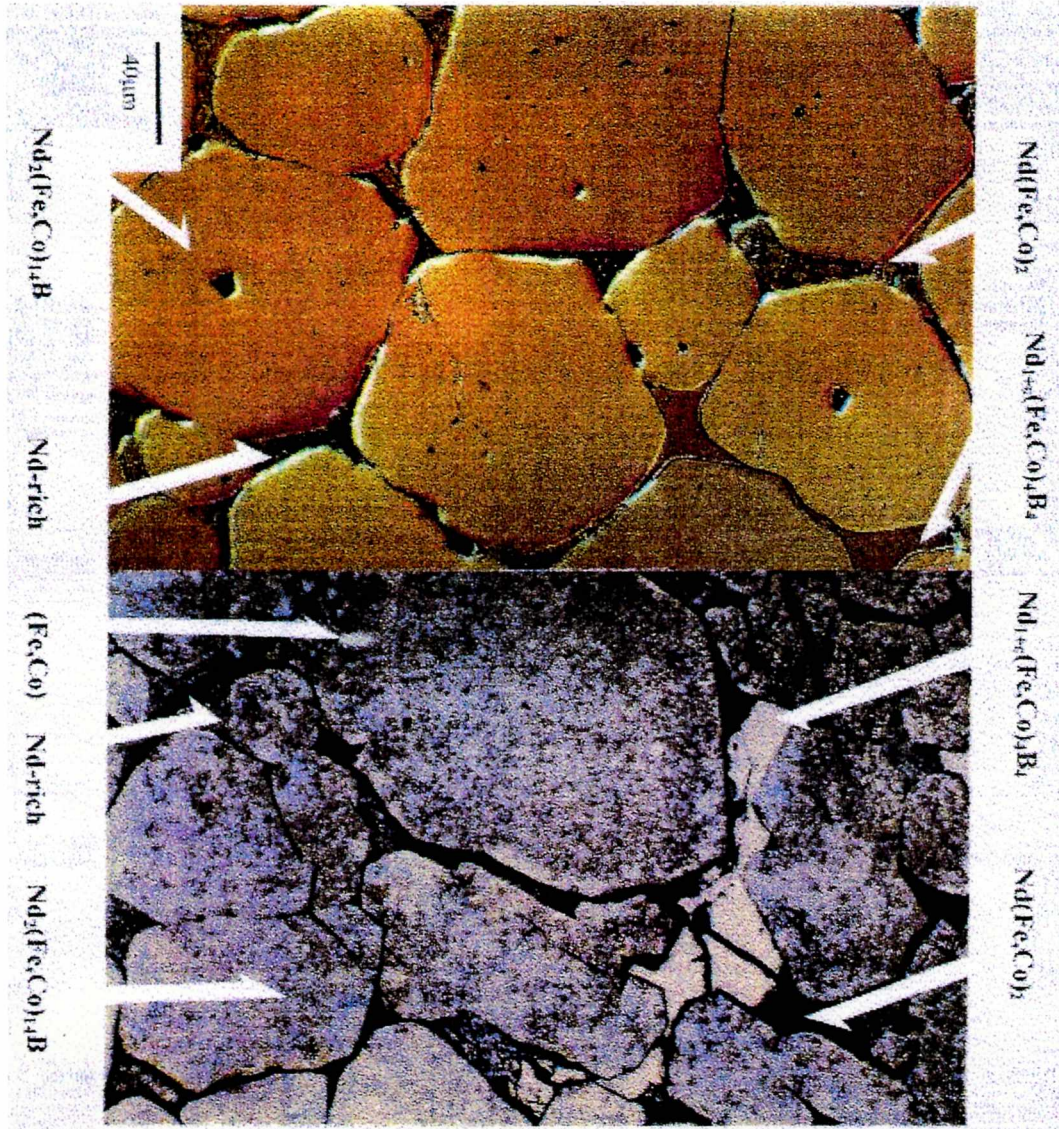
primeros corresponden a los seis sitios no equivalentes de Fe en la estructura tipo $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Las intensidades relativas de los mismos estaban fijas en relación con los valores de las intensidades relativas dadas por las poblaciones cristalográficas. El doblete está asociado con la presencia de $\sim 5\%$ de la fase η . Los parámetros hiperfinos correspondientes se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2— Parámetros hiperfinos obtenidos de los ajustes de la aleación de partida, la hidrogenada a $550\text{ }^\circ\text{C}$ y la desproporcionada.

4.3. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS EN ALEACIONES CON ADITIVO

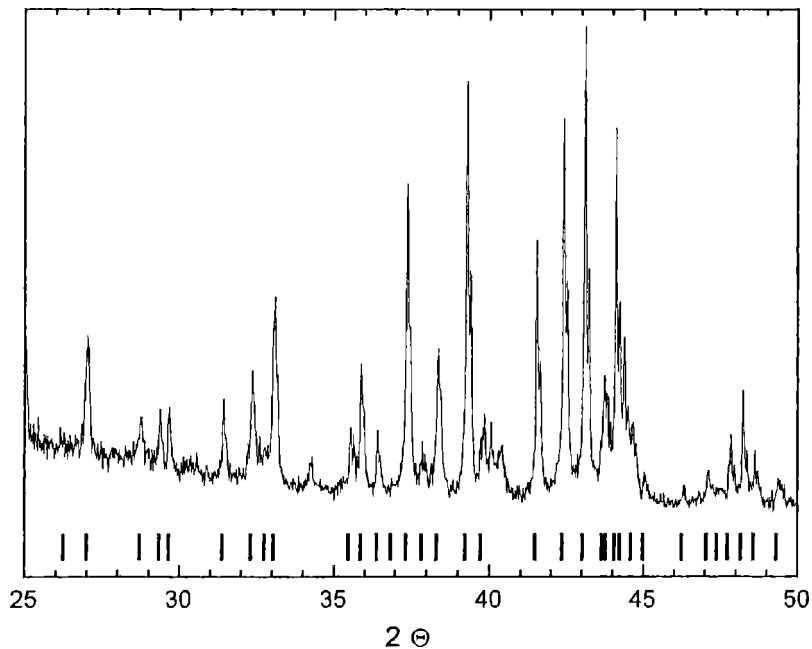


Figuras 4.10: Espectros EM de los polvos HD a 800 °C, re combinados a distintas temperaturas.



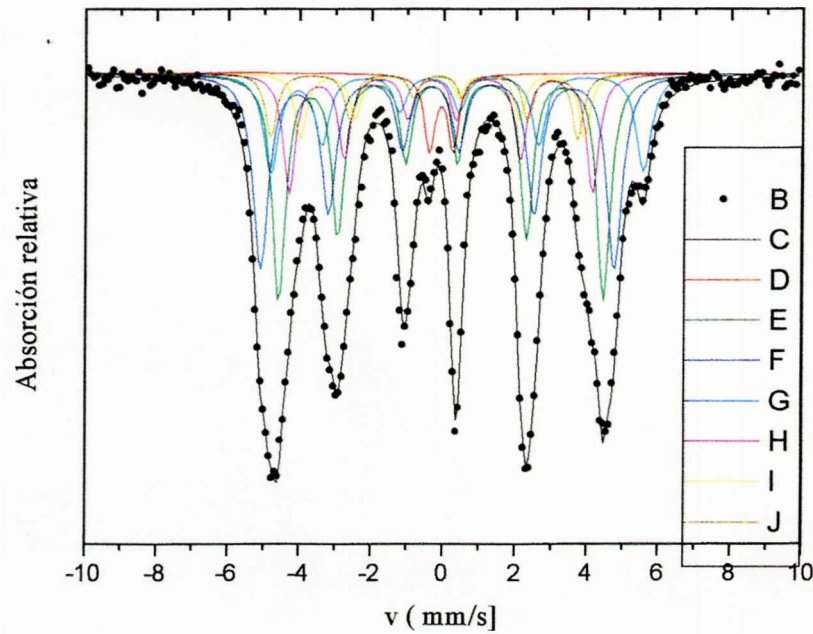
Figuras 4.11: Microfoto óptica de la aleación de partida (inferior) y luego de someterla a HD a 800 °C durante 30 min y DR durante 40 s a la misma temperatura (inferior).

4.3. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS EN ALEACIONES CON ADITIVO



Figuras 4.12: Patrón de DRX de la aleación original.

Muestra	H_{hf} (Tesla)	2ε (mm/s)	δ_{IS} (mm/s)	Γ (mm/s)	Asignación Sitio
Aleación	28.1	0.318	-0.054	0.37	16k ₁
	30.1	0.246	-0.082	0.39	16k ₂
	26.1	0.348	-0.053	0.33	8j ₁
	33.3	0.698	0.039	0.38	8j ₂
	24.4	0.224	-0.019	0.32	4c
	26.3	-0.038	-0.140	0.39	4e
	—	0.611	0.074	0.30	Nd _{1+ε} Fe ₄ B ₄
HD-550°C 30 min	28.1	0.318	-0.028	0.35	16k ₁
	30.4	0.246	-0.050	0.47	16k ₂
	26.1	0.348	-0.028	0.33	8j ₁
	33.0	0.698	0.048	0.40	4c
	24.1	0.224	-0.012	0.25	4c
	26.1	-0.38	-0.104	0.33	4e
	—	0.57	0.070	0.25	Nd _{1+ε} Fe ₄ B ₄
Desproporcionada 800 °C 30 min	37.0	0.006	0.036	0.38	$\alpha - (Fe, Co)$
	35.4	-0.034	0.033	0.31	$\alpha - (Fe, Co)$
	33.4	-0.086	0.078	0.37	$\alpha - (Fe, Nd)$
	23.2	0.140	0.117	0.123	Fe ₂ B
	—	0.560	0.025	0.28	Nd _{1+ε} Fe ₄ B ₄

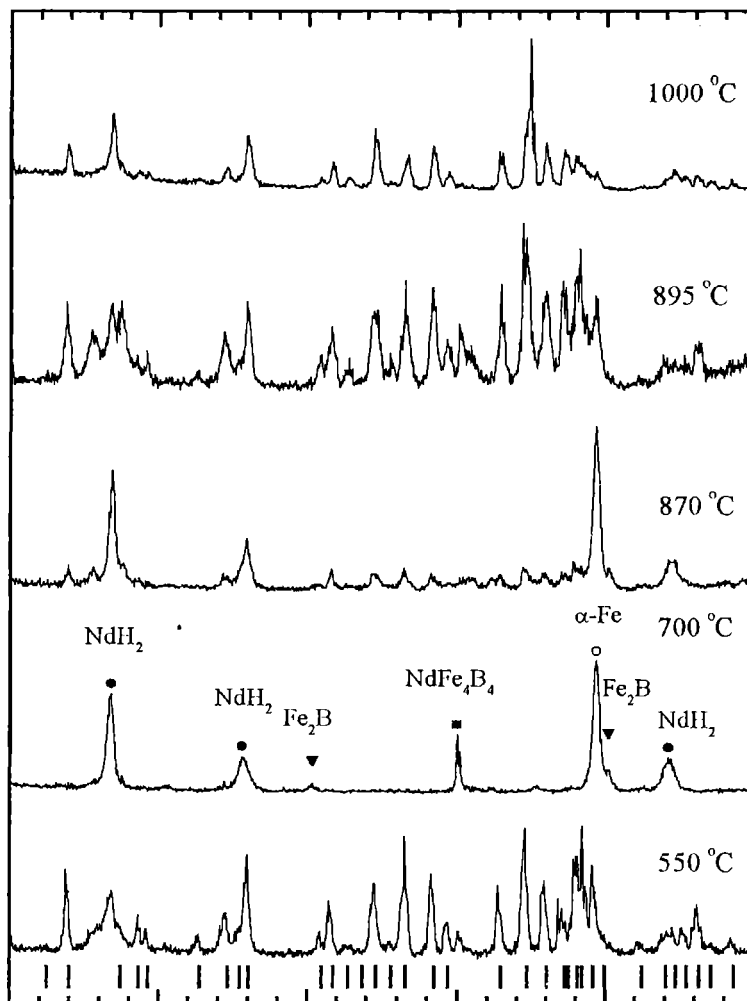


Figuras 4.13: Espectro ME de la aleación con aditivos original.

4.3.2 Experimentos HD

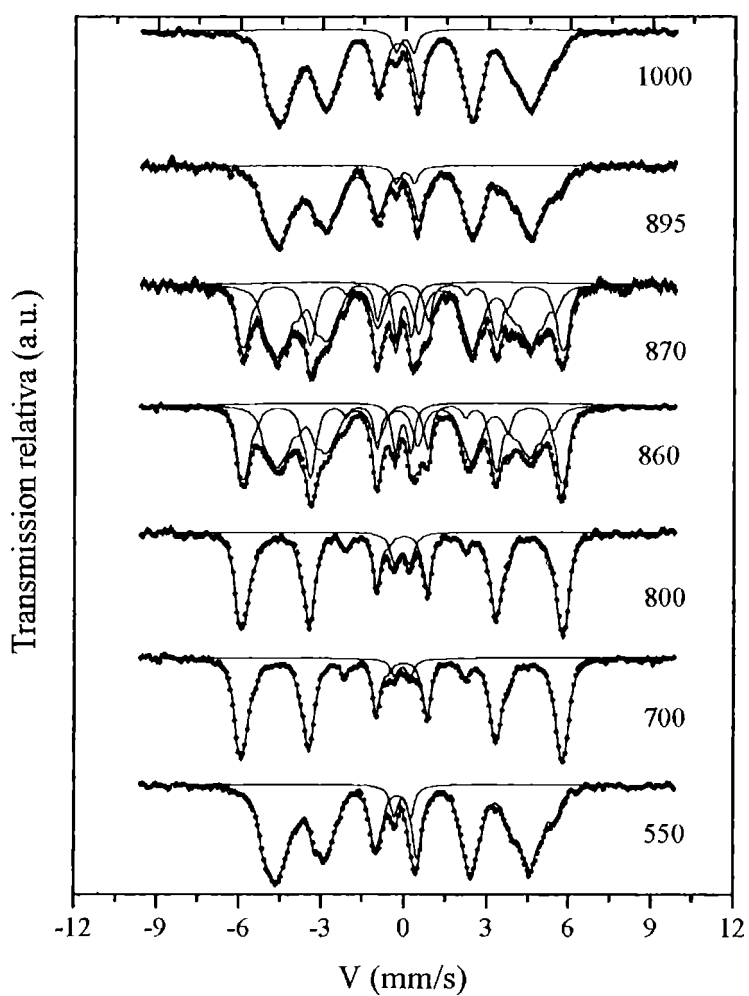
En los experimento HD las muestra se evacuaron en el tubo de cuarzo, a temperatura ambiente, hasta alcanzar una presión menor que 6×10^{-2} mbar. Luego se permitió la entrada de hidrógeno puro ($P \sim 1.19$ atm). La presión de hidrógeno se eligió ligeramente superior a la presión atmosférica para evitar el ingreso de oxígeno al sistema. Luego, el tubo se introdujo en el horno, previamente programado a la temperatura de trabajo (de 740 a 1000 °C). Pasados 30 min el tubo se retiró del horno, y la muestra se enfrió rápidamente hasta temperatura ambiente. La Figura 4.14 muestra los patrones DRX de los polvos hidrogenados a 550, 800, 870, 895 y 1000 °C durante 30 min. En el correspondiente al polvo hidrogenado a 550 °C se observan reflexiones correspondientes a la fase σ , pero corridas hacia ángulos menores comparadas con aquellas de la aleación sin tratar. Los parámetros de red obtenidos, $a = 8.814$ Å y $c = 12.41$ Å son consistentes con la existencia de menos de un átomo de hidrógeno por fórmula unidad. Además de las reflexiones de la fase magnéticamente dura se observan otras correspondientes a las fases NdH_{2+x} y $\text{Nd}_{1+z}\text{Fe}_4\text{B}_4$. El espectro ME de la muestra HD a 550 °C (Figura 4.15), es similar al de la aleación original, sólo se observa un ensanchamiento de las líneas de los sextetes, posiblemente indicando un cierto grado

4.3. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS EN ALEACIONES CON ADITIVO



Figuras 4.14: Espectros ME de la aleación tratada durante 30 min a diferentes temperaturas.

4.3. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS EN ALEACIONES CON ADITIVO



Figuras 4.15: Espectros EM de la aleación hidrogenada a diferentes temperaturas durante 30 min.

de desorden. De acuerdo a estos resultados podemos decir que la hidrogenación a esta temperatura no es suficiente para producir el desproporcionamiento, y que resulta en la hidrurización del Nd del borde de grano según la reacción 1 y de la fase 2:14:1 (reacción 2).

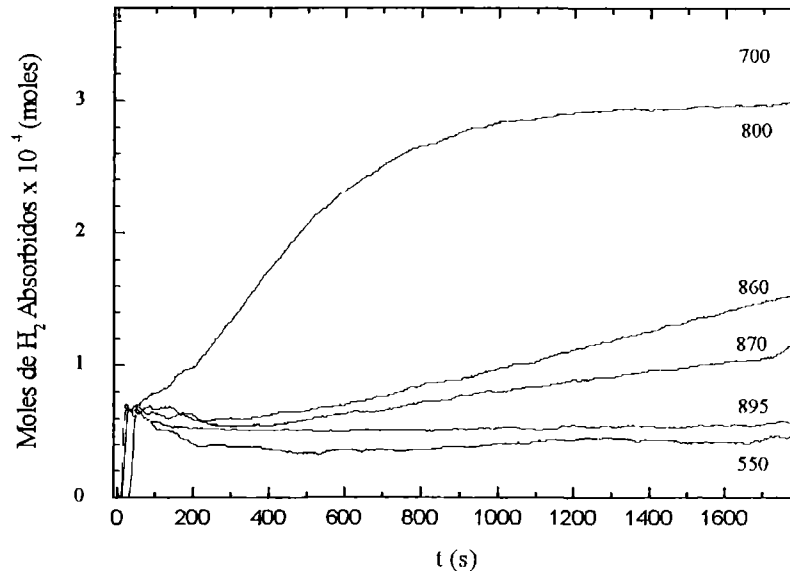
En los casos de las muestras hidrogenadas a 700 y 800 °C, tanto los difractogramas, como los espectros ME indican que la aleación está totalmente desproporcionada. Los espectros ME se ajustaron con cuatro interacciones magnéticas, tres correspondientes al α -Fe (Co), una asociada al $(\text{Fe,Co})_2\text{B}$ y un doblete asignado al $\text{Nd}_{1+z}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (ver parámetros en Tabla 2). El campo magnético hiperfino obtenido para la fase tipo Fe_2B es consistente con un 1.8 % de Fe sustituidos por Co [23].

Los difractogramas tomados a la muestra hidrogenada a 870 °C se observan picos correspondientes a una fase tipo 2:14:1, α -Fe, NdH_{2+x} y $\text{Nd}_{1+z}\text{Fe}_4\text{B}_4$. Esto indica que la reacción de desproporcionamiento está incompleta. Los espectros ME de esta muestra y de la hidrogenada a 860 °C son bastante complicados. En principio, puesto que la aleación se halla parcialmente desproporcionada, el modelo de ajuste que debería proponerse sería: 6 sextetes correspondientes a la fase 2:14:1, una al Fe_2B , varias al Fe con Co disuelto y un doblete para la fase η . Este modelo consta de un número muy grande de parámetros como para ser puesto en práctica. Por esto los ajustes se realizaron con la superposición de solo tres componentes: el espectro simulado de la aleación original, el espectro simulado de la aleación totalmente desproporcionada y un doblete correspondiente a la fase $\text{Nd}_{1+z}\text{Fe}_4\text{B}_4$. Los parámetros a ajustar fueron: las fracciones relativas y los anchos de línea de las tres componentes, el corrimiento isomérico promedio de las dos componentes simuladas y los parámetros hiperfinos del doblete (desdoblamiento cuadrupolar ϵ y corrimiento isomérico).

Para los polvos hidrogenados a 895 y 1000 °C se obtuvieron resultados similares a los del polvo tratado a 550 °C.

En la Figura 4.16 se grafica el número de moles de H_2 absorbidos en función del tiempo de tratamiento en hidrógeno. La cantidad de H_2 se determinó a partir de la diferencia de presión registrada en experimentos realizados con y sin muestra, bajo las mismas condiciones experimentales, conociendo la presión y temperatura inicial, y el volumen ocupado por el H_2 .

Se observa que en todos los casos, los polvos absorben 7.5×10^{-4} moles de H_2 en los primeros 45 s de tratamiento. El cociente entre este número de moles y el exceso de Nd (con respecto a la aleación estequiométrica $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), es consistente con la formación del hidruro $\text{NdH}_{\sim 2}$. Lo que indicaría que esta absorción está asociada con la hidrurización del Nd del borde de grano según la reacción 1. Luego de esta brusca absorción las curvas son diferentes para las distintas temperaturas de tratamiento. Se observa que a 550, 895 y 1000 °C las muestras liberan H_2 , a 700 y 800 °C continúan absorbiendo y que a 860 y a 870 °C también pero a un ritmo mucho más lento. La ausencia de desproporcionamiento que se evidencia por los resultados ME y DRX en los hidrogenados a 550, 895 y 1000 °C,



Figuras 4.16: Curvas de absorción de H_2 durante el tiempo de tratamiento en hidrógeno a distintas temperaturas.

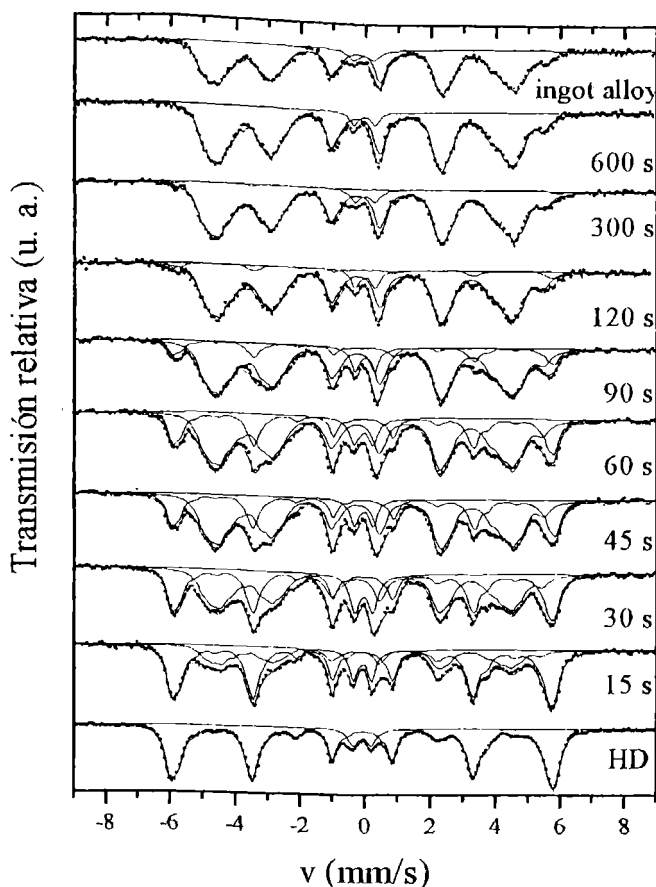
concedan con las curvas de absorción correspondientes, puesto que éstas alcanzan un "plateau" inmediatamente después de la primera absorción. La segunda absorción puede asociarse con la reacción de desproporcinamiento (reacción 4), puesto que los resultados ME y DRX indican el desproporcinamiento completo a 700 y 800 °C y el parcial a 860 y 870 °C.

Estos resultados indican que, en las condiciones experimentales usadas, hay un rango de temperaturas donde la coexistencia de la fase σ con la mezcla desproporcionada es posible. La pendiente pequeña observada de las curvas de absorción para tratamientos a estas temperaturas indica que la reacción no llegó al equilibrio, sino que procede con una cinética lenta y controlable.

4.3.3 Experimentos DR

En la Figura ?? (b), se muestra la caracterización del polvo HD durante 30 min a 800 °C y DR 40 s a la misma temperatura. Aunque la fase matriz ahora tiene granos muy pequeños, la distribución de fases es similar a la de la aleación original $Nd_{1+\epsilon}(Fe,Co)_4B_4$, la fase rica en Nd, $Nd(Fe,Co)_2B$ y α -Fe mantienen sus morfologías originales. No se observa crecimiento anormal de granos de la fase $Nd_2(Fe,Co)_{14}B$. Una microestructura similar se encuentra en el resto de las

4.3. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS EN ALEACIONES CON ADITIVO



Figuras 4.17: Espectros EM correspondientes a las muestras recombinaadas a 800 °C durante distintos tiempos.

muestras recombinaadas. Los espectros EM de estos polvos indican la presencia de una mezcla de fases recombinaada y desproporcionada, sin embargo ni por microscopía óptica ni por EDAX pueden distinguirse estas fases (una de otra).

Para las determinaciones cinéticas los polvos fueron previamente desproporcionados a 800 °C durante 30 min. Luego, se comenzó a evacuar el tubo a la misma temperatura, interrumpiendo este proceso luego de 15, 30, 45, 60, 90, 120 y 300 s, enfriando hasta temperatura ambiente.

Tanto los resultado Mössbauer como los de DRX indican que la recombinaación es completa luego de los 300 s. Los espectros ME correspondientes se muestran en la Figura 4.17. Se observa la gradual desaparición de las líneas bien resueltas 1 y 6 del α -Fe(Co), junto con la aparición de la señal correspondiente a la fase tipo $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. El procedimiento de ajuste fue el mismo que el que se describió

para los espectro HD a 860 y 870 °C. Así, se pudieron obtener valores de la intensidad espectral de Fe relativa de la fase creciente en función del tiempo derecombinación. Suponiendo que ambas fases tienen la misma fracción libre de retroceso, esta intensidad puede tomarse como la fracción (f) en esta fase (ver inset Figura ??).

Determinación de la cinética de recombinación

Los valores experimentales de la fracción f de la fase creciente tipo $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ sigue una dependencia tipo Avrami:

$$f = 1 - e^{-kt^n} \quad (4.1)$$

o

$$\ln \left[\ln \frac{1}{1-f} \right] = n \ln(t) + \ln(k) \quad (4.2)$$

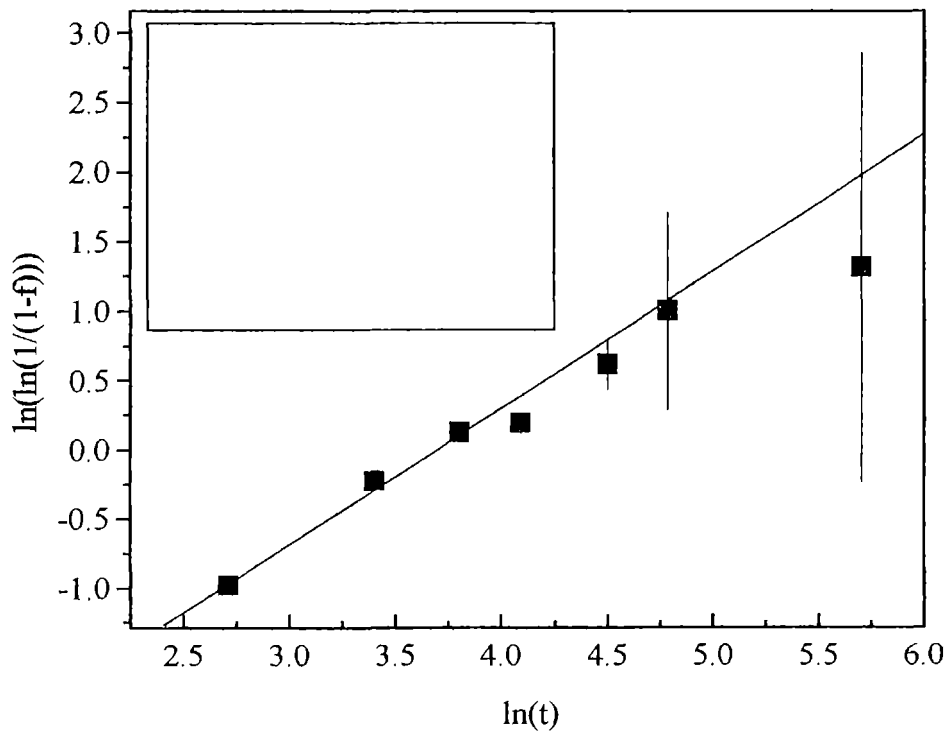
Si se dibuja $\ln(\ln(1/1-f))$ en función de $\ln t$ se obtiene una recta, cuya pendiente es el valor de n . Esta clase de gráfico se muestra en la Figura ??, junto con la recta de ajuste. Los valores obtenidos fueron $n=0.99\pm 0.05$ y $\ln(k)=-3.64\pm 0.14$. Este valor para el exponente de Avrami próximo a uno, resulta en el caso de curvas de reacciones isotérmicas para núcleos que se forman preferentemente en el borde de grano, correspondiente a una velocidad de nucleación cero (según la teoría de Cahn)[24]. Este resultado está de acuerdo con la observación microestructural de la subestructura laminar de cilindros paralelos $\text{NdH}_{\sim 2}$ de 15-20 nm de espesor recubiertos por una matriz de $\alpha\text{-Fe}$ y granos de Fe_2B de ~ 100 nm, con la separación de los cilindros del orden al espesor[?]. Para esta microestructura la composición general se conserva a escala nanoscópica, permitiendo que la reacción de recombinación ocurra sin difusión de largo alcance. En este modelo, no afecta la gran separación entre granos de Fe_2B , porque el boro es un difusor rápido y no controla el progreso de la reacción.

Energía de activación para la reacción de recombinación

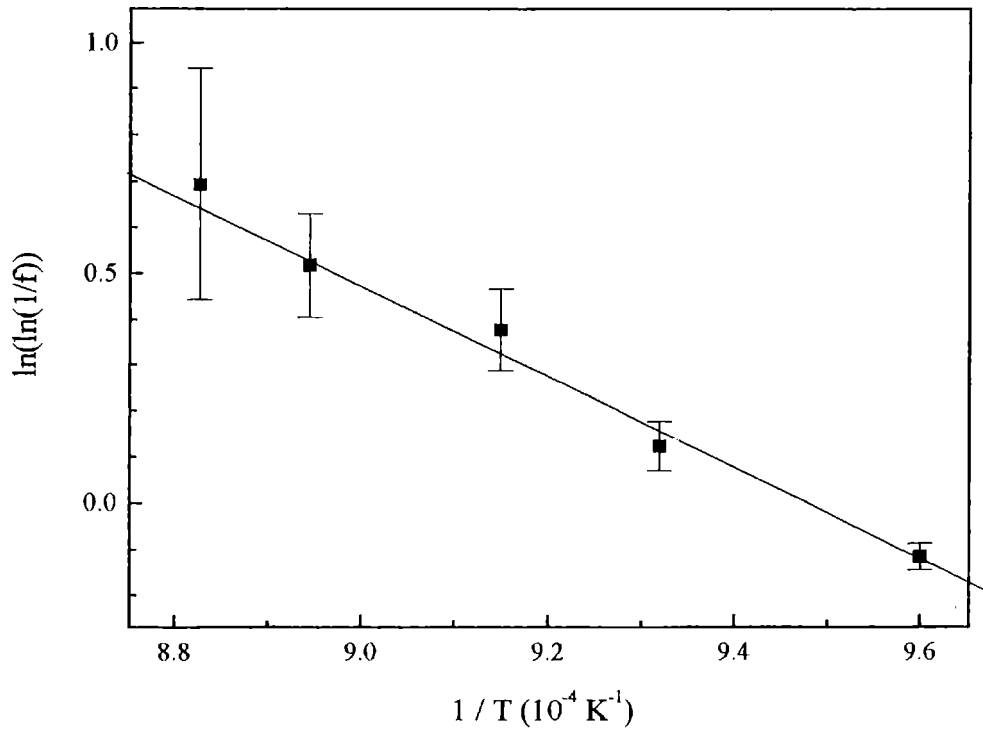
Para determinar la energía de activación para el proceso DR, se siguió otra clase de procedimiento. El polvo fue primeramente desproporcionado a 800 °C, luego el tubo se sacó del horno y se enfrió rápidamente a temperatura ambiente. Pasados 90 s, el tubo se puso de nuevo en el horno, esta vez a una temperatura diferente (entre 740 y 860 °C). Pasados otros 90 s (usados para la estabilización de la temperatura), se comenzó a evacuar y luego de 40 s se interrumpió el proceso y se enfrió a temperatura ambiente.

Los espectros ME de los polvos recombinados son similares a los mostrados en la Figura 4.17. Todos estos polvos están parcialmente recombinados y los espectros correspondientes se ajustaron como se describió antes. La Figura ?? es

4.3. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS EN ALEACIONES CON ADITIVO



Figuras 4.18: Dibujo de $\ln(\ln(1/(1-f)))$ en función de $\ln(t)$ para las recombinaciones a 800 C.



Figuras 4.19: Dibujo de $\ln(\ln(1/f))$ en función de $1/T$ para DR durante 40 s. La pendiente de la línea recta ajustada a los puntos experimentales corresponde a una energía de activación de 0.643 ± 0.127 eV/atom.

un dibujo de $\ln(\ln(1/f))$ en función de $1/T$ calculados de los valores f obtenidos de los espectros Mössbauer. Acordemente con la expresión de Avrami 4.1 y

$$k(T) = k_0 e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (4.3)$$

donde k_B es la constante de Boltzman, E_a (la energía de activación) puede obtenerse de:

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-f} \right) \right] = n \ln t + \ln k(T) = n \ln t + \ln k_0 - \frac{E_a}{k_B T} \quad (4.4)$$

con $n=1$ y $t=40$ s. Los valores ajustados resultantes fueron $E_a=0.643 \pm 0.127$ eV/atom y $\ln k_0=3.13 \pm 1.6$. Para ver si este parámetro era bueno se hizo la determinación del mismo por otro camino. Usando la expresión 4.3, y los datos de las determinaciones cinéticas, se obtiene $E_a = 0.63 \pm 0.129$ eV/at. en muy

buen acuerdo con el previamente calculado. El valor de E_a obtenido está dentro del rango esperado para transformaciones sin difusión de largo alcance.

4.4 Conclusiones

La aleación $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{79}\text{B}_7$ se sometió a un ciclo HDDR y se midió por EM después de la decrepitación y del desproporcionamiento a 870°C , luego de 10, 30, 45 y 120 minutos. El resultados EM obtenido de la muestra decrepitada indica un incremento del campo hiperfino promedio de 291 kOe a 309 kOe, producto probablemente de la expansión de la red por la formación de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$, según la reacción 2. Del patrón DRX se infiere un aumento de aproximadamente el 2 % del parámetro de red. Esto está de acuerdo con una absorción de hidrógeno $x \cong 2.5 \text{ at. } \%$.

Se observa para el polvo desproporcionado la existencia de una solución sólida $\text{Fe}_{1-x}\text{Nd}_x$ con $x \cong 0.01$ (además de las fases producto que se esperaba tener: Fe_2B , $\alpha\text{-Fe}$ y NdH_2).

En cuanto a las fases recombinadas durante distintos tiempos (todas a la misma temperatura). Se puede decir que en un rango de corto alcance, no hay diferencias en los entornos de Fe entre los polvos completamente tratados, ni tampoco entre estos y el material original. Por esto, los cambios en las propiedades magnéticas no pueden ser asignados a la existencia de fases secundarias altamente dispersa o a la alta concentración de efectos puntuales en las muestras HDDR, puesto que la existencia de estos influiría en el entorno de los Fe, y de aquí llevaría a espectros Mössbauer diferentes. Estos cambios se deberían solo a los cambios estructurales inducidos por el proceso HDDR, esto es al tamaño de grano obtenido de la fase matriz.

La espectroscopía ME se ha usado como herramienta fundamental en el estudio de aleaciones Nd-Fe-B con adiciones de Co, Ga, Zr, y Al sometidas a procesos HDDR. Se mostró que la técnica es muy útil para esta clase de estudios cuantitativos debido al hecho que el espectro EM de la fase desproporcionada puede distinguirse muy bien del de la aleación original (que coincide con el de la fase totalmente recombinada).

Se estudió la dependencia con la temperatura ($P \simeq 119 \text{ mBar}$) de las reacciones con hidrógeno. Se observó que la reacción con hidrógeno se produce en dos etapas: (a) absorción de la fase rica en Nd del borde de grano para formar NdH_2 , (b) absorción de la fase tipo $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ y desproporcionamiento (para temperatura mayores que 600°C).

Entre 700 y 800°C se obtiene el desproporcionamiento completo. A 860 y 870°C se obtiene la coexistencia de la fase 2:14:1 y el producto desproporcionado.

Estos resultados muestran que es posible tener en un rango considerable de tiempo y temperatura, una mezcla que contiene núcleos de la fase matriz, los cuales se supone son los responsables de la formación de materiales anisotrópicos.

La cinética de recombinación sigue una ley tipo Avrami con $n \simeq 0.99 \pm 0.05$. Este resultado indica que la transformación se produce sin difusión a largo alcance y comienza en el borde de grano con velocidad de nucleación cero. Para este proceso se obtuvo una energía de activación $E_a = 0.643 \pm 0.127$ eV.

Capítulo 5

Preparación de imanes por métodos mecánicos

Los sistemas metal de transición- metaloide sirven de base para la preparación de fases de alta dureza magnética mediante la adición de una tierra rara (por ejemplo el $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), apropiados para la construcción de núcleos de generadores y motores. Estos imanes contienen unidades estructurales similares a las existentes en torno a los átomos de boro en los sistemas metaestables $t\text{-Fe}_3\text{B}$ y $o\text{-Fe}_3\text{B}$, las cuales consisten en prismas trigonales de seis átomos de Fe cuyas caras laterales se hallan coronados por otro átomo de Fe. Por esta razón, como primer paso para fabricar $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, se trató de obtener las fases metaestables para después agregarles la tierra rara. Estas fases son difíciles de obtener en estado puro, sólo se ha informado su preparación en forma de dispersión en otra fase mayoritaria. Un camino promisorio es preparar una aleación con la composición apropiada por métodos mecánicos (adicionando elementos estabilizadores, por ejemplo Ni, en la menor cantidad posible) completados por tratamientos térmicos a temperaturas por debajo del punto de fusión del material. A priori, se podía empezar con distintas mezclas en las proporciones adecuadas, Fe_2B , Fe y Ni, o $\beta\text{-FeB}$, Fe y Ni, o Fe, B, y Ni, por ejemplo.

En los experimentos en los cuales se partió de mezclas de polvo Fe_2B , Fe y Ni con composición nominal $(\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})_3\text{B}$, los análisis ME del material resultante luego de varias horas de molido sugirieron, la segregación de Fe a partir del Fe_2B . En el caso en el que la mezcla de partida fue FeB , Fe y Ni, los resultados ME y DRX indicaron que luego de 20 h el polvo estaba mayoritariamente compuesto (65 %) por Fe_2B (había también pequeñas cantidades de $\gamma\text{-(Fe,Ni)}$ y $\alpha\text{-(Fe,Ni)}$), y a las 40 h crecía la fase asociada al $\alpha\text{-Fe}$, lo que también podía asociarse con una descomposición del FeB .

De estos resultados, en los cuales no se lograba una mezcla homogénea, y de los que se veía que el aumento del tiempo de molido llevaba a un desmezclado mayor, se resolvió estudiar la evolución bajo tratamiento mecánico del Fe_2B y el $\beta\text{-FeB}$, estudios que se presentan en las secciones 5.1.1 y 5.1.2 respectivamente.

Para comparar con los resultados obtenidos para el β -FeB se realizaron también experimentos de AM para mezclas Fe, B con composición nominal Fe₅₀B₅₀ (sección 5.1.3).

Como se verá surgió la duda sobre el grado de contaminación de los polvos con las herramientas de molido, lo que motivó un estudio al respecto que se presenta en la sección 5.2.

Finalmente, en la sección 5.3 se detalla la forma en que luego de muchos experimentos y experiencia acumulada en técnicas de molido y aleación mecánica en sistemas Fe-B, se obtuvieron imanes tipo Nd₂Fe₁₄B.

5.1 Aleación y molienda mecánica de boruros de Fe

Por completitud se hará un breve resumen de lo publicado en relación con experimentos en aleación y molido mecánico en sistemas Fe-B.

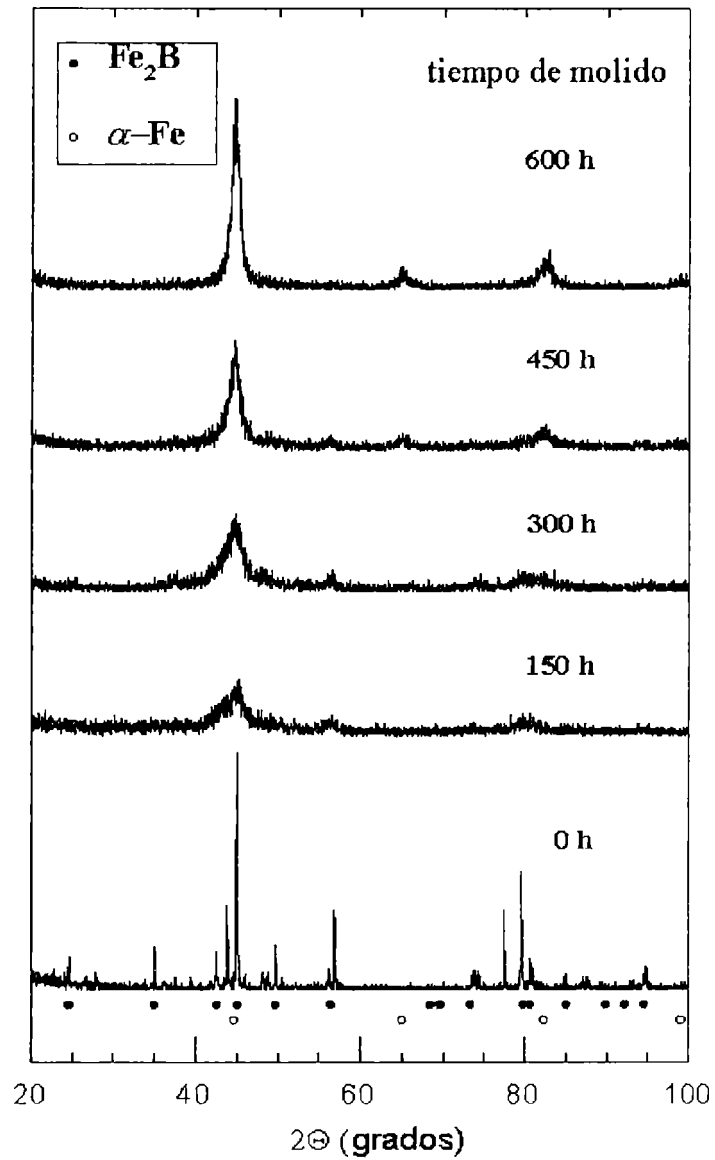
Un creciente número de publicaciones en AM y MM sobre sistemas metálicos están centrados en tratar de determinar cuales son las condiciones bajo las cuales un sistema particular en determinadas condiciones podrá o no alcanzar un estado amorfo. Para el sistema Fe-B (el cual se sabe que amorfiza por enfriado rápido[26] y por mezclado con haces iónicos[27]) hay resultados contradictorios. Mientras Schwarz[28] encuentra que las mezclas de Fe y B no pueden ser mezcladas mecánicamente y amorfizadas, Jing, Calka y Campbell[29] reportaron amortización para mezclas con un alto contenido de boro ((50 at. %) y Suriach et al.[30] para mezclas con composición Fe₈₆B₂₀. Por otro lado, Shirahata y Nagamuno[31], comenzando de mezclas que contenían ferroboren (esencialmente β -FeB y Fe₂B, con composición nominal Fe₄₁B₅₂Al₅Si₂, mas trazas de carbón, y Fe₉₆C₄ obtuvo sistemas amorfos para contenidos de B entre 30 y 50 % at.. Aunque este rango coincide con el predicho teóricamente se puede notar que la diversidad de elementos fue relevante y de aquí probablemente influir en el estado final.

En el caso de MM del intermetálico β -FeB, Yermakov y otros[32] reportaron la transformación polimórfica de esta fase de alta temperatura β -FeB en la fase α -FeB, como resultado de someter al polvo durante 15 min a trabajo mecánico en un molino tipo planetario, en atmósfera de argón. Para estudiar el efecto del molido a tiempos mas largos, éstos autores[33] utilizaron otra clase de molinillo y molieron en aire, obteniendo la misma transformación polimórfica, y la posterior transformación en Fe₂B, Fe₃B y finalmente la segregación de α -Fe. Balogh y otros[34] obtuvieron similares resultados aunque estos argumentan que la formación de Fe₂B es debida a la oxidación selectiva de los átomos de B. Estos últimos dos trabajos concuerdan en la ausencia de amorfización.

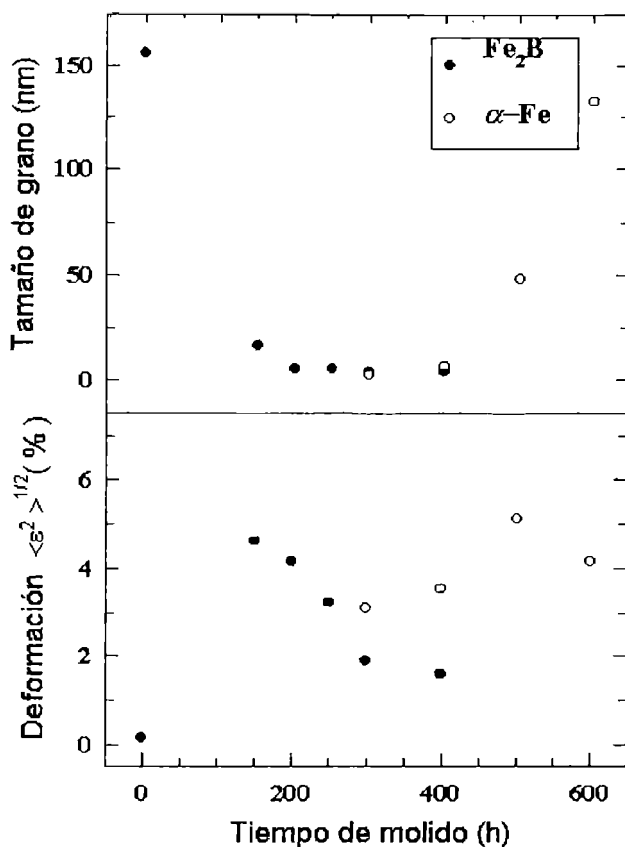
5.1.1 Molienda mecánica de Fe₂B.

Los experimentos de molido de Fe₂B se realizaron con el molinillo del tipo vibracional, utilizando en la mayoría de los casos una relación masa de las bolas sobre masa del polvo igual a 3. El cilindro con el material a moler se selló dentro de una bolsa plástica llena de argón. En la Figura ?? se muestran resultados de Difracción de rayos X del polvo molido en diferentes etapas del proceso. El difractograma del polvo de partida, muestra, además de las líneas propias inherentes al compuesto Fe₂B, algunas líneas del Fe₃B ortorrómbico. Luego de las primeras 150 hs de molido, las líneas se ensanchan y sus intensidades disminuyen. Con las sucesivas moliendas comienzan a aparecer líneas del α -Fe y a desaparecer las del compuesto original. Luego de las 600 horas de molido se observan solo líneas de α -Fe. El ensanchamiento de las líneas es consecuencia del refinamiento del tamaño de los microcristales y del incremento de las tensiones internas. El valor medio de las deformaciones $\langle \epsilon^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ y el tamaño promedio de los cristalitos puede estimarse a partir de las líneas de difracción, como se detalló en el capítulo 3. Los resultados obtenidos de éste análisis se muestran en la Figura 5.2. El tamaño de los granos de Fe₂B decrece con el tiempo de molido hasta tener un valor aproximado de 2-4 nm (200 -400 hs. de tratamiento), mientras que el α -Fe aumenta desde aproximadamente 3 nm (300 hs de molido) a más de 100 nm (600 hs de molido). Las tensiones en Fe₂B aumentan rápidamente, alcanzando el máximo luego de 150 hs de molido. Luego, comienzan a decrecer lo cual sugiere que la aparición del α -Fe va acompañado de una relajación de la red de Fe₂B.

Los espectros Mössbauer y las correspondientes distribuciones de campos hiperfinos (hf) se muestran en la Figura 5.3. Los espectros de la muestra original y luego de 150 hs de molido se ajustaron con una distribución de campos hf centrada en $H \approx 237$ kOe, y con un corrimiento isomérico $\delta \approx 0.12$ mm/s (ver Figura 5.4), como se espera para el Fe₂B. La distribución de la primera tiene un pequeño pico en 270 kOe el cual podría provenir del Fe₃B detectado por DRX. A partir de las 150 hs la distribución se ensancha como consecuencia del desorden. Para reproducir los espectros obtenidos luego de 200 hs de molido se necesitó agregar una nueva distribución con parámetros cercanos a los del α -Fe. La intensidad de esta última crece a expensas de la disminución de la correspondiente a la del Fe₂B (ver Figura 5.4). Luego de las 400 hs de molido, la fase α -Fe se torna mayoritaria. A partir de las 200 hs de molido la adición de una tercera interacción, correspondiente a una pequeña cantidad de una fase paramagnética con simetría cúbica, mejora sustancialmente la calidad del ajuste. Esta contribución muestra una lenta tendencia creciente (de 2 a 5 %). En base al corrimiento isomérico de la misma, correspondería a pequeñas partículas de γ -Fe. La Figura 5.4 muestra la evolución de los parámetros hf relevantes, intensidad relativa, corrimiento isomérico promedio, campo hf, y dispersión (σ) de la distribución de campos hf, de las fases mayoritarias α -Fe y Fe₂B. Se pueden mencionar algunas características observadas en estas figuras.



Figuras 5.1: Difractogramas para diferentes tiempos de molido.



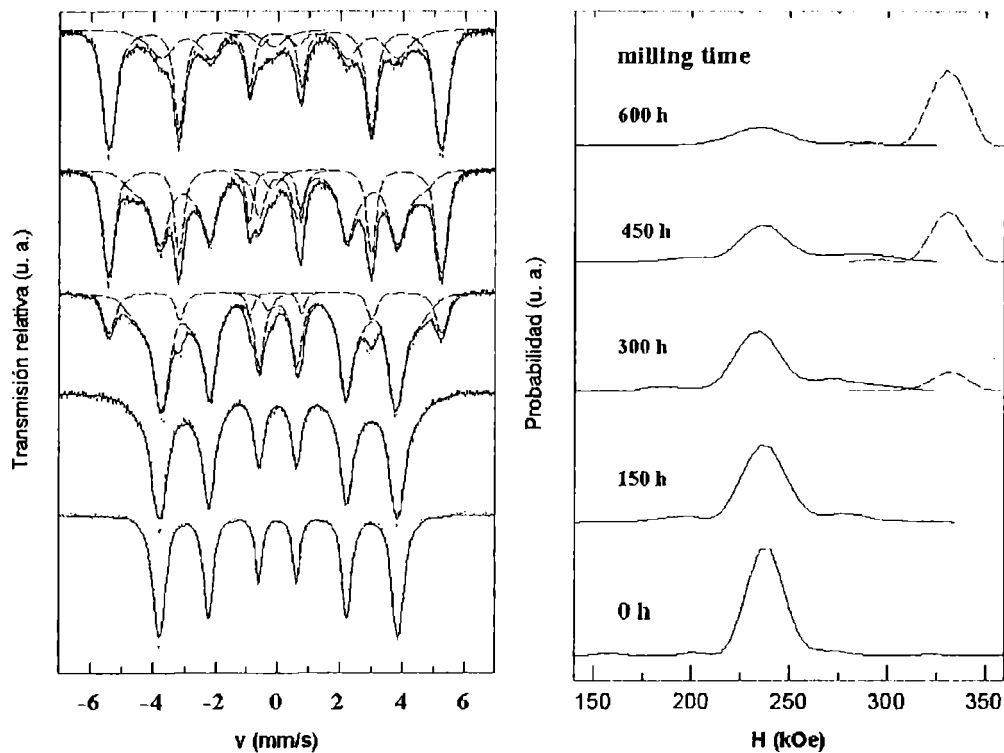
Figuras 5.2: Tamaño promedio de los granos (d) y deformación cuadrática media ($\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$) determinados a partir del ensanchamiento de las líneas DRX, en función del tiempo de molido.

i) El crecimiento suave de las fracciones relativas de los subespectros lo que indica que no hay cambios bruscos en los mecanismos de transformación.

ii) El α -Fe aparece luego de las 200 hs de molido, pero un un campo hf ligeramente inferior al esperado, sugiriendo la presencia de boro disuelto en esa fase. Solo después de las 350 hs el corrimiento isomérico alcanza el valor esperado para el α -Fe.

iii) Aunque el campo hf promedio aumenta entre 300 y 550 hs, la posición del principal pico en la distribución se corre hacia campos mas bajos, indicando que la contribución al espectro de campos entre 260 y 300 kOe es mayor. Esta contribución extra indica que la presencia de fases ricas en hierro es la que ensancha a la distribución hf (σ) observado luego de esos tiempos de molido.

iv) Teniendo en cuenta este punto previo, la evolución de σ sugiere que el



Figuras 5.3: Espectros EM (izquierda) y correspondientes distribuciones de campos hiperfinos (derecha) para diferentes tiempos de molido.

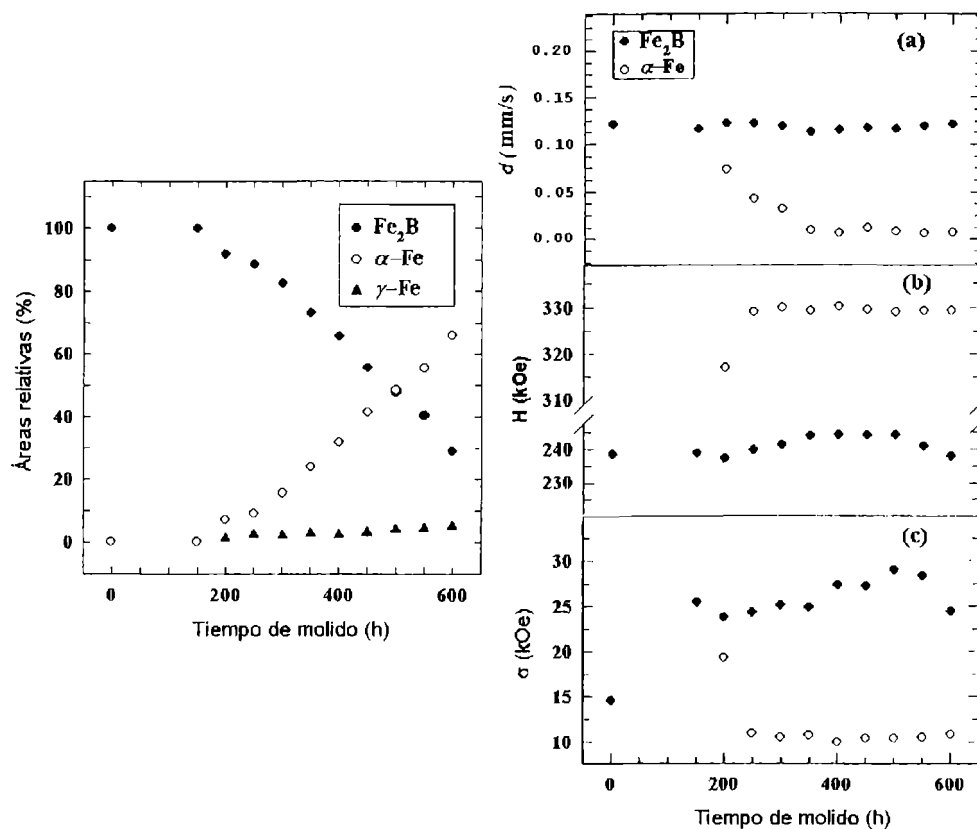
mayor desorden ocurre luego de las 150 hs, lo cual está de acuerdo con los datos de las tensiones obtenidos (ver Figura 5.2).

Como hemos visto, el proceso de molido de Fe_2B se puede separar en dos etapas. Primero, el Fe_2B se desordena, como consecuencia de las deformaciones y la reducción del tamaño de grano que sufre. Por otro lado tanto por EM como por DRX se detecta la aparición de $\alpha\text{-Fe}$. La distribución de campos hiperfinos indica la presencia de sólo una pequeña cantidad de otras fases cristalinas o amorfas.

No se detectan otras fases en cantidad comparable con el $\alpha\text{-Fe}$. Con las técnicas disponibles para esta investigación, no es posible la detección de boro.

Balogh y otros[34] sugirieron que la descomposición del Fe_2B se origina por la contaminación con oxígeno. Las posibles fuentes de oxidación en nuestros experimentos son las siguientes:

- i) presencia de óxidos en el material de partida,
- ii) aislación imperfecta mientras se cierra en la bolsa con argón,



Figuras 5.4: Áreas relativas de los subspectros EM (izquierda), y parámetros EM (corrimiento isomérico promedio (a), campo hf promedio (b) y dispersión cuadrática media de la distribución (c)), en función del tiempo de molido.

iii) mala aislación del cilindro durante el período de molienda,
 iv) oxígeno ocluído en la superficie del material original (tamaño promedio $\approx 100 \mu m$).

Si el material de partida tuviera una fracción significativa de óxidos, esto se reflejaría en el espectro EM o bien, como hierro metálico (si se hubiera formado un óxido de boro), como un borato o un óxido de hierro. Ninguna de estas situaciones se observa en el espectro de la aleación original que se muestra en la Figura 5.3.

Para investigar si alguna de las posibles fuentes de contaminación pueden ser ii)-iv), y determinar la influencia de las condiciones de cerrado en los resultados de la molienda se realizaron algunos experimentos adicionales.

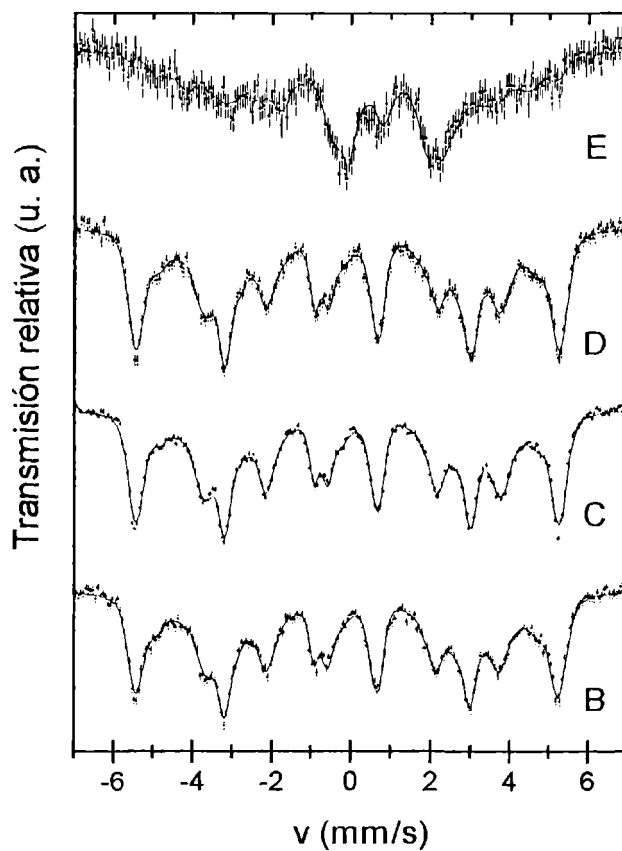
En todos los casos se usó el dispositivo que se mostró en la Figura ?? del capítulo 3. En un primer experimento (B), el contenedor (abierto) que contenía al Fe_2B en polvo se puso en un globo el cual estaba conectado a un sistema de vacío de difusora y a una manguera conectada a una fuente de argón. Dentro de la conexión con el argón se mantuvo una presión mayor que la ambiente para minimizar el riesgo de la entrada de aire al sistema. Se llevaron a cabo 4 lavados con argón cada uno seguido por una evacuación del sistema hasta 10^{-2} mbar. Luego la presión se redujo a 10^{-5} mbar y se mantuvo allí por dos horas. Además se hicieron tres lavados mas similares a los cuatro primeros. Finalmente el contenedor se cerró a una atmósfera y se selló con una goma resistente, sin abrir el globo. El globo se ató en tres lugares diferentes (para hacer así una barrera en contra de la contaminación con aire). El tiempo de molido en esta experiencia fue de 94 hs.

En el segundo experimento (C), el procedimiento fue similar al previo con la siguiente diferencia: inicialmente el Fe_2B se ubica fuera del contenedor de acero. Se hicieron lavados con argón luego de evacuar al sistema hasta 10^{-5} mbar en lugar de 10^{-2} mbar. Luego de cinco lavados el material se calentó en vacío dinámico (10^{-5} mbar) a $450^\circ C$ por 2 horas para tratar de remover aire adsorbido en la superficie de las partículas. Luego del enfriado se hicieron 5 lavados mas (similares a los previos). El Fe_2B se transportó al contenedor con la ayuda de un imán, sin abrir al aire. El tiempo de molienda fue de 94 hs.

Dos experimentos mas se hicieron por completitud (experimentos D y E). En el D, el polvo se encapsuló en argón luego de varios lavados en una bolsa de plástico. Se uso la misma cantidad de muestra y la misma relación carga sobre masa que en los otros experimentos. El tiempo de molido fue de 100 h. Por último, en el E, la muestra se encapsuló en aire. Se uso la misma relación carga sobre masa. El tiempo de molido fue de 94 h.

Los resultados EM obtenidos de los experimentos B, C y D. Se muestran en la Figura 5.5. Los mismos son similares al que se muestra en la Figura 5.3. Sin embargo, los resultados de la molienda en aire (Figura 5.5 (E)) son sustancialmente diferentes e indican que el entorno del Fe se ve cambiado dramáticamente.

Una pregunta que podría hacerse es, como puede el oxígeno inducir la segre-



Figuras 5.5: Espectros EM correspondientes a las muestras obtenidas de los experimentos E (cerrado en atmósfera normal), B cerrado en argón usando un sistema con bomba difusora), y C (cerrado en argón luego del desgasado durante 2 h a 450 °C y $P \simeq 10^{-5}$ mbar).

gación de boro en estas condiciones de molido. Para que el oxígeno sea capaz de retener boro en la superficie de los granos, se necesitan un número mínimo N_O^m de átomos de oxígeno, para un dado número N_B de átomos de boro. Para el contenedor de 5 cm^3 lleno con aire a presión atmosférica y conteniendo $0,150 \text{ g}$ de Fe_2B , $N_O \approx 5.6 \times 10^{19}$, $N_B \approx 7.3 \times 10^{20}$, y $N_O/N_B \approx 0.08$. Esta razón es diez veces mayor que el orden de magnitud en el experimento C, aún si la desorción no es completa. Es factible suponer que tan baja concentración de oxígeno, no puede ser la principal responsable de la descomposición del Fe_2B . Puesto que los resultados del experimento C son similares a los de los experimentos B y D (ver Tabla 1), la reducción del contenido de aire obtenida en el procedimiento D (o A) es probablemente suficiente para evitar una contaminación relevante con oxígeno.

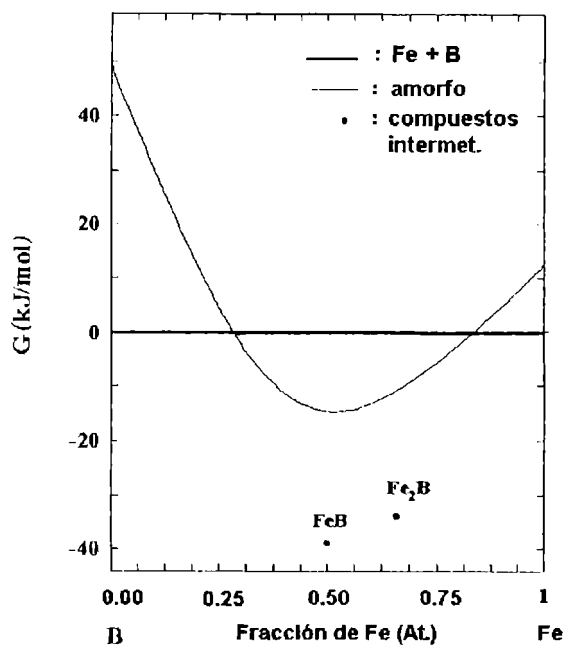
Tabla 1— Áreas de los subespectros EM correspondientes a Fe_2B , $\alpha\text{-Fe}$, y $\gamma\text{-Fe}$, para las muestras preparadas en los experimentos B, C, y D.

Experimento	Tiempo de molido (h)	% Fe_2B	% $\alpha\text{-Fe}$	% $\gamma\text{-Fe}$
D	100	50	48	2
B	94	53	45	2
C	94	54	43	3

El hecho que Yermakov[33] y Balogh[34] sólo observen descomposición cuando muelen en aire, podría deberse a que en estos casos ambos grupos usan dispositivos de mas alta energía y tiempos mas largos.

En este punto, hay dos cuestiones que deben ser consideradas. La primera es concerniente a la cantidad de energía necesaria para separar al Fe_2B en sus componentes: tiene el sistema la capacidad para almacenar 35 kJ/mol (energía necesaria para la descomposición). Aunque esta energía es bastante alta, transformaciones que contienen energías de ese orden, como la amorfización de PtZr han sido obtenidas por MM[35]. La energía puede almacenarse en el sistema en forma de energía elástica originada por las tensiones debidas a defectos puntuales y dislocaciones, en los bordes de granos nuevos formados por fragmentación y también por desorden químico luego de las primeras 150 hs de molido, la fase Fe_2B , tiene un tamaño de grano promedio de alrededor de 17 nm (Figura 5.2), lo cual da lugar a una energía interfacial almacenada de sólo 3.07 kJ/mol (para una densidad de energía del borde de grano[36] de 3.07 J/m^2). La deformación cuadrática media, $\langle \epsilon^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$, es 5×10^{-2} (figura 5.2), lo cual resulta en una energía elástica $\frac{E \times \langle \epsilon^2 \rangle^{\frac{1}{2}}}{2} \approx 23.8 \text{ kJ/mol}$ (suponiendo un módulo de elasticidad $E = 180 \text{ GPa}$, un valor típico para compuestos intermetálicos[37]) La suma de estas dos cantidades es aproximadamente 31 kJ/mol (sin tener en cuenta la energía de formación de nuevas interfaces), del orden de la entalpía de formación del Fe_2B .

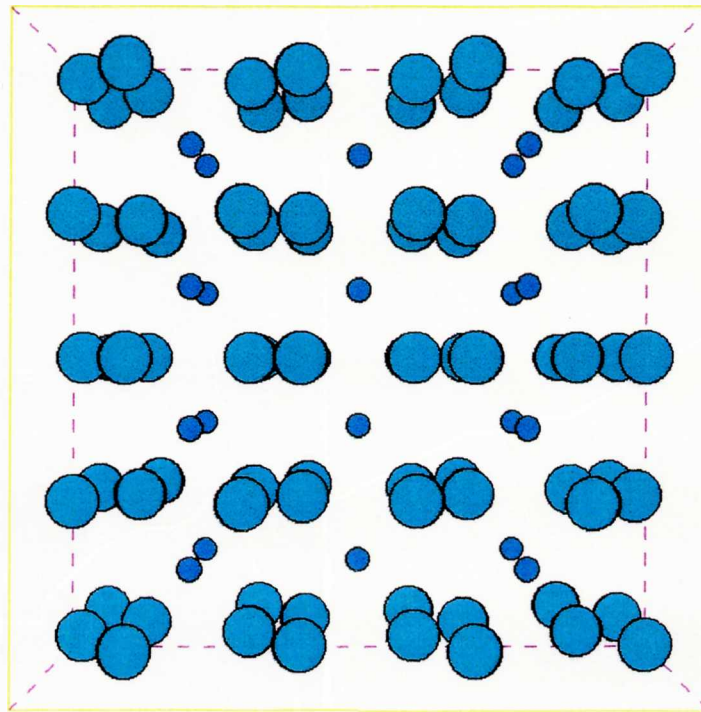
La segunda cuestión es por qué la separación prevalece sobre la amorfización, la cual parece ser energéticamente (ver Figura 5.6) y cinéticamente favorable



Figuras 5.6: Diagrama de energía libre para el sistema Fe-B.

(no requiere transporte atómico). El motivo por el cual el estado amorfo no resulta accesible en nuestras condiciones experimentales podría obedecer a razones cinéticas. Es sabido que el Fe-B amorfiza por enfriados rápido desde el estado líquido, por mezclado de multicapas Fe/B con haz de iones, por implantación de Fe con iones B⁺, y por irradiación de compuestos puros y de mezclas de fases Fe-B. Bajo irradiación, el estado amorfo se alcanza cuando se supera un valor umbral del número de desplazamientos por átomo (dpa), el cual es tal vez independiente del proyectil[38] pero dependiente del material (dpa \approx 0.1 para Fe₃B y dpa 0.3-2.5 para Fe₂B)[39]. Aunque no se conocen métodos para estimar el dpa bajo tratamiento mecánico, es posible que la cantidad de átomos desplazados por impacto sea sensiblemente inferior a la obtenida por ion incidente en una muestra bajo irradiación. Los átomos desplazados podrían entonces migrar hasta encontrar mínimos relativos de energía potencial, sin que la estructura original se viera críticamente afectada. Tal proceso podría llevar a la separación efectiva del Fe y el B si, por ejemplo, hubiera una gran asimetría en la movilidad efectiva de ambas especies.

Se ha dicho ya, que el MM incrementa la relación superficie a volumen, al

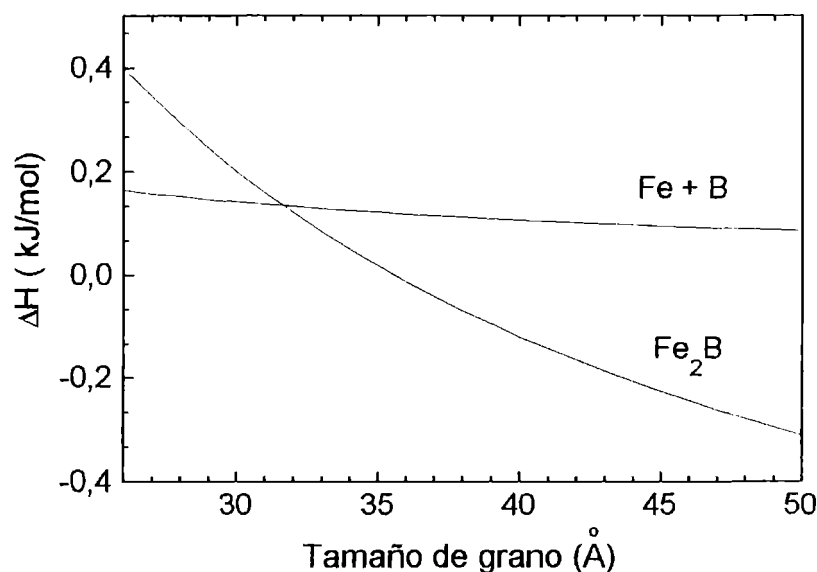


Figuras 5.7: Estructura del Fe_2B , vista en la dirección $\langle 100 \rangle$. Los átomos azules corresponden a átomos de boro y los celestes a los de hierro.

disminuir el tamaño de grano. Esto tiene dos consecuencias, por un lado, el sistema almacena energía debido al crecimiento de la superficie, por otro lado, los átomos que difunden están mas cerca de alcanzar un borde de grano.

En estudios de boridización de aleaciones basadas en Fe, Brackman, y otros[40] han observado que el proceso ocurre vía la formación de una capa superficial de FeB y otra de Fe_2B (interna). Ellos encontraron que el crecimiento de las capas está dominado por una difusión sustitucional de boro, la cual ocurre en las direcciones $\langle 100 \rangle$ del FeB y Fe_2B (ver Figura 5.7). Bakker y Di[36] han estudiado la naturaleza de los desórdenes creados por acción mecánica y ellos encontraron que no difieren de los creados por otros métodos, acordemente a esta conclusión, el tipo de defectos es característico del compuesto. por esta razón podemos suponer que la separación de fases se produce por difusión sustitucional de boro hacia los bordes de grano. De esta forma las vacancias de boro se acumularían en el interior de los cristalitas dando lugar a tensiones que finalmente relajarían induciendo la transformación de la estructura remanente en hierro bcc (o fcc).

Para ver si la acumulación de boro en las superficies disminuye el término de energía superficial, se ha estimado las contribuciones a la energía usando el modelo de Miedema[41]. Teniendo en cuenta que la densidad de energía para la



Figuras 5.8: Comparación entre el resultado de la suma de las contribuciones de volumen, superficie e interface a la entalpía calculadas para una partícula uniformemente subdividida en pequeños granos cúbicos de Fe_2B o compuesta por granitos de Fe y B, en función del tamaño de grano.

interface Fe/B (3.7 kJ/mol) es menor que la densidad de energía Fe/Fe, B/B, y $\text{Fe}_2\text{B}/\text{Fe}_2\text{B}$ en el borde de grano (37.1, 49.3 y 43.6 kJ/mol, respectivamente), se calculó la suma de las contribuciones de volumen, de superficie, y de interface al entalpía de una partícula de material de forma cúbica subdividida en pequeños granos cúbicos de iguales tamaños, en dos casos: (i) la partícula de Fe_2B dividida en granos de Fe_2B , (ii) una partícula con igual número de átomos de Fe y B en el caso (i), pero distribuyendo los cristalitas de Fe y B de tal forma que la superficie Fe/B sea máxima.

El cálculo realizado en función del tamaño de grano para una partícula de $1 \mu\text{m}$ (Figura 5.8) indica que para un tamaño de cristalito de aproximadamente 3 nm la separación en Fe y B se torna favorable. Este resultado es consistente con los resultados XRD que indican que los granos miden alrededor de 4 nm luego del molido durante 200 h.

Hay otra posibilidad que daría origen a similares resultados, que es que el $\alpha\text{-Fe}$ detectado por DRX y EM provenga de las herramientas de molido (el cilindro y la bola), los cuales como ya se dijo son de acero al cromo. Como el compuesto que estamos estudiando contiene hierro, no podemos distinguir a éste del de las herramientas, y por lo tanto dilucidar entre estas dos posibilidades es difícil.

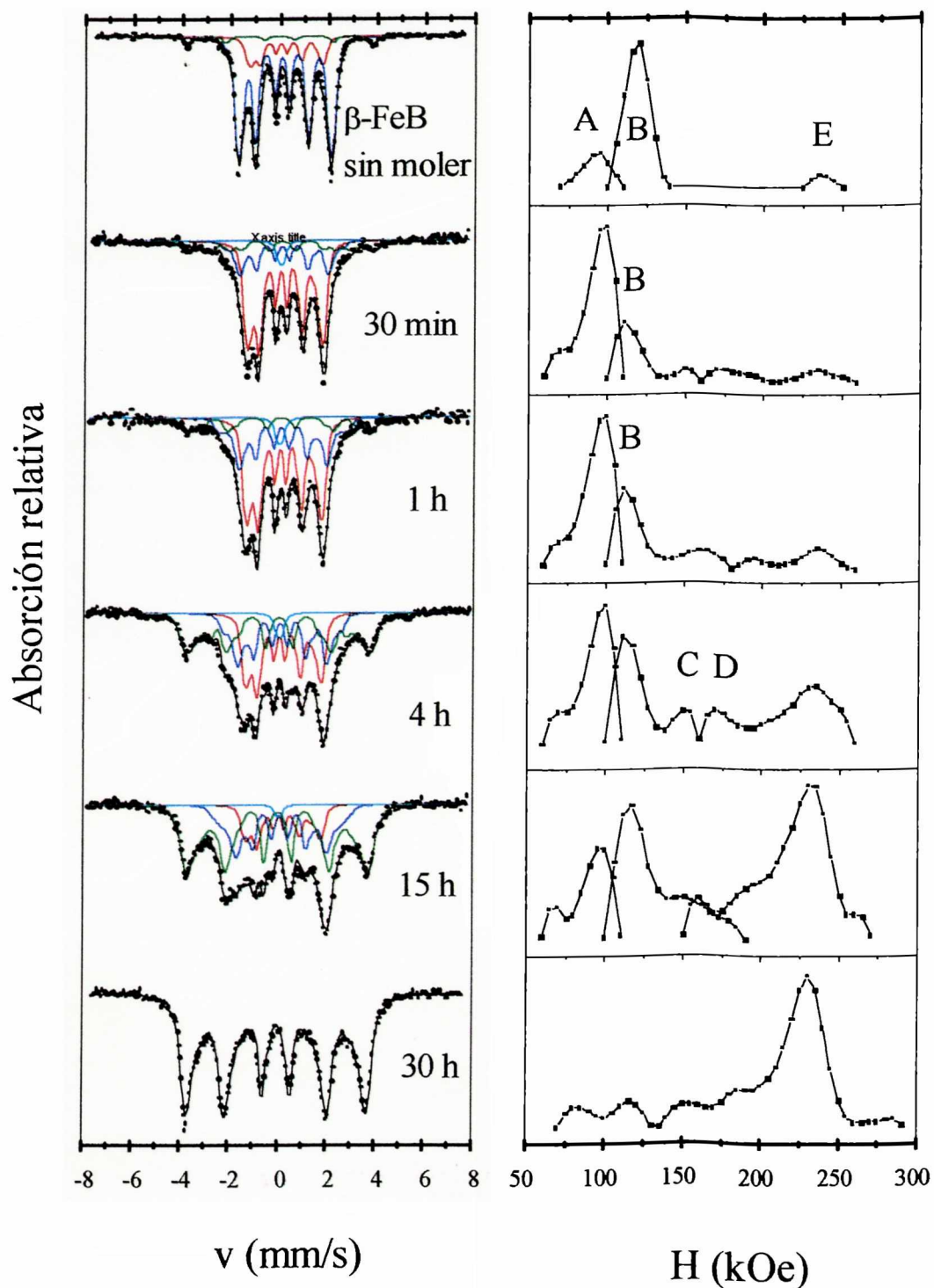
Para ver cuan pausable es la última alternativa realizamos un experimento adicional que consistió en moler boro en las mismas condiciones en las que se realizó el experimento B, durante 100 hs. La medida Mössbauer de este polvo molido detectó aproximadamente un 9 % at. de Fe, el cual provenía, sin lugar a dudas de las herramientas de molido. En el Fe_2B molido durante 100 hs, el espectro Mössbauer indicaba que había un 48 % de α -Fe (ver Tabla 1), una cantidad mucho mayor de la obtenida por contaminación con la herramienta. De todas maneras, no se sabía si todos los materiales arrancaban la misma cantidad de Fe de los contenedores y bolas (podía ser que el Fe_2B se contaminara mas que el boro). Ésto dio origen a un estudio paralelo para ver como influyen las características de los materiales, en su contaminación con las herramientas, estudio que se presenta en la sección 5.3.

5.1.2 Molienda mecánica del β -FeB

Éstos experimentos se llevaron acabo en el molinillo tipo vibratorio y las muestras se cerraron en atmósfera de argón, tal como se describió en el experimento B de la molienda de Fe_2B . Se utilizó una relación masa de las bolas sobre masa del polvo igual a 20.

En la Figura 5.9 (izquierda) se muestran los espectros EM del material sin moler y después de tratado mecánicamente durante diferentes tiempos. Los mismo se ajustaron con distribuciones de campos hiperfinos. Las correspondientes distribuciones se muestran en la Figura 5.9 (derecha) y los parámetros hiperfinos ajustados en la Tabla 2. Los patrones DRX obtenidos de los polvos luego de distintos tiempos de molienda se muestran en la Figura 5.10.

Tabla 2— Parámetros hiperfinos obtenidos de los ajustes de los espectros EM que se muestran en la Figura 5.9.

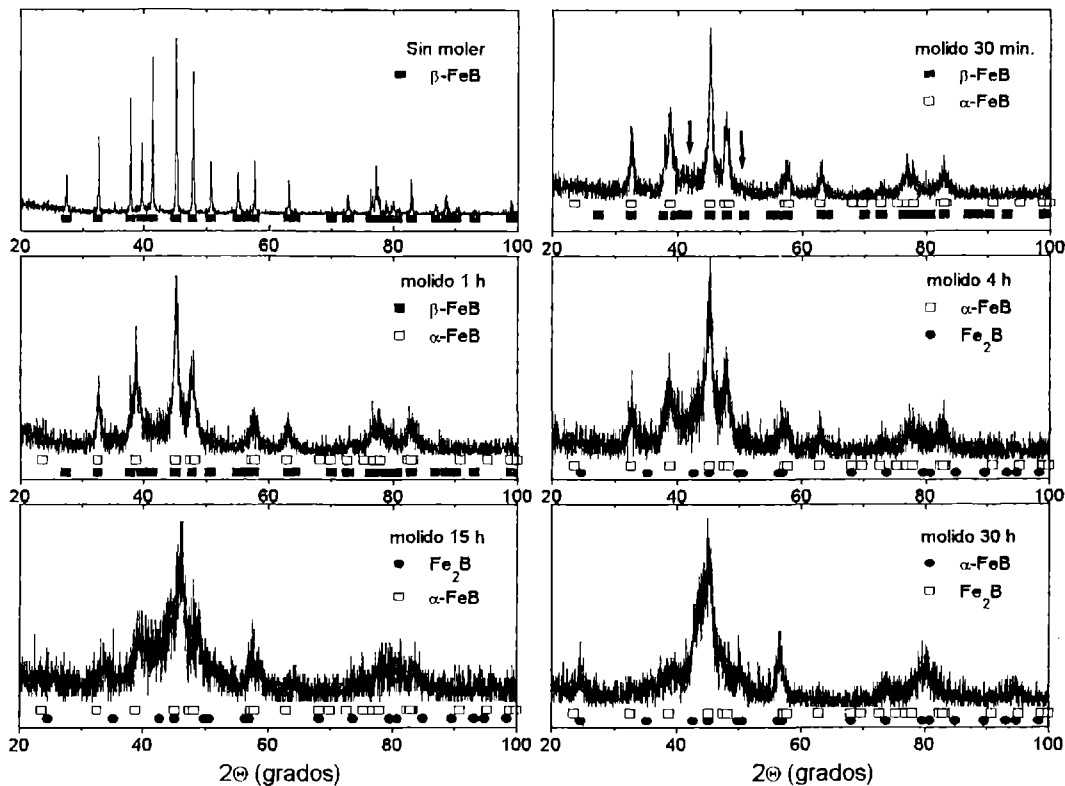


Figuras 5.9: Espectros ^{57}Fe EM tomados a temperatura ambiente del polvo β -FeB en distintas molido (derecha), y distribuciones de campos hiperfinos correspondientes (izquierda).

tiempo de molido		$H_{m\acute{a}x.}$	\bar{H}	$\bar{\delta}_{IS}$	2ϵ	Área
0 h	D1	93.3	91.6	0.24	0.424	0.19
	D2	118.4	118.1	0.241	0.262	0.77
	D3	236.4	236.9	0.081	0.030	0.05
30 min	D1	98	92.5	0.247	0.38	0.61
	D2	111.3	119.5	0.236	0.166	0.21
	D3	234.6	209.4	0.173	-0.166	0.14
1 h	D1	97.8	91.8	0.244	0.36	0.55
	D2	111.5	125.9	0.232	0.170	0.3
	D3	235.3	223.1	0.135	-0.148	0.12
4 h	D1	98.2	89.8	0.257	0.388	0.17
	D2	112.3	122.9	0.225	0.226	0.28
	D3	233.2	214.9	0.132	-0.004	0.36
15 h	D1	97.2	89.8	0.257	0.388	0.17
	D2	115.6	131.3	0.226	0.150	0.29
	D3	232	216.7	0.112	-0.008	0.53
30 h	D	229.9	200.7	0.09	0.022	0.99

En el espectro de la muestra sin moler la componente mayoritaria se ajustó con una interacción (D2) cuyos parámetros hiperfinos coinciden con los esperados para la fase β -FeB[42]. Otras dos distribuciones (D1 y D3) se necesitaron para dar cuenta del espectro. D1, presenta parámetros hiperfinos cercanos a los reportados para la fase α -FeB ($H_{hf} \approx 100$ kOe, $\delta_{IS} \approx 0.29$ mm/s y $\Delta Q \approx 0.17$ mm/s)[42] (reportada por Fruchard[43]), la cual es una modificación de baja temperatura del β -FeB. D3 representa a aproximadamente un 5 % de átomos de Fe en la fase Fe₂B. Las líneas de difracción del Fe₂B no aparecen en el difractograma del polvo de partida (ver figura 5.2) debido a que el porcentaje de ésta fase no es suficientemente grande para detectarse por DRX o bien por que se halla altamente dispersa.

Luego de 30 min de molido, se observa que el α -FeB, pasa a ser la fase mayoritaria, y los parámetros hiperfino ajustados están en buen acuerdo con los encontrados en la literatura (ver Tabla...) para ésta fase. Para la componente D2, el máximo de la distribución de campos hf se corre hacia campos menores ($H_{m\acute{a}x} \approx 110$ kOe), pero el \bar{H} se mantiene en aproximadamente 119 kOe debido a la aparición de otras contribución con $H_{m\acute{a}x} \approx 150$ kOe. En D3, se observa la presencia de contribuciones de campo más alto con máximos en 172.5 kOe y 190 kOe, además de la asociada al Fe₂B. Resultados parecidos se observan luego de 1h de tratamiento, con la diferencia, que mientras el campo promedio de D1 disminuye y su corrimiento isomérico promedio aumenta, para D2 pasa lo inverso. En el difractograma del polvo en esta etapa se observa una considerable redistribución de las intensidades de las líneas de difracción: desaparecen las líneas (101), (111), (120) y (130) de la fase inicial (β -FeB) y aparecen otras en ángulos diferentes.



Figuras 5.10: Espectros DRX correspondientes al polvo β -FeB molido durante diferentes tiempos. En el difractograma tomado luego de moler 30 min, se indican con flechas las posiciones de las líneas del β -FeB que desaparecen.

El nuevo patrón es característico de la fase α -FeB, la cual tiene una estructura tipo CrB. Ésto confirma la identificación hecha por Espectroscopía Mössbauer. El ensanchamiento observado en las líneas DRX es producto del refinamiento de los microcristales y del aumento de las tensiones internas. Los valores aproximados obtenidos para el tamaño de grano promedio (L) y la deformación cuadrática media $\langle \varepsilon^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ fueron 80 nm y 1.6% respectivamente.

Con las siguientes etapas de molido, el área de la distribución a campos altos (con $H_{m\acute{a}x}$ del orden del H_{hf} del Fe_2B), aumenta, a expensas de la correspondiente a la del α -FeB. El área de D2 permanece prácticamente sin cambio (hasta las 15 hs de molido), pero el máximo, y el campo promedio aumentan. En figura 5.1 puede verse que las distribuciones son asimétricas, D1 y D3 presentan un hombro a la izquierda del máximo, en cambio D2 lo tiene a la derecha.

A las 30 hs el espectro EM se ajusta con un solo sextete muy distribuido, cuya

componente mayoritaria se corresponde con Fe_2B . La distribución presentaría otros máximos relativos en 80, 115 y 155 kOe.

Desafortunadamente, el ensanchamiento de las líneas de DRX (especialmente a partir de las 15 hs de molido), hace difícil la indexación de las líneas, puesto que las más intensas (de las fases involucradas $\alpha\text{-Fe}$, $\beta\text{-Fe}$ y Fe_2B), están muy próximas. No obstante eso, se puede decir que los difractogramas de los polvos molidos 15 y 30 hs. corresponden mayoritariamente al Fe_2B (observar la presencia de una línea ancha en $2\Theta \approx 80$ grados).

En base a estos resultados, podemos inferir algunas cuestiones.

i) En las primeras etapas de molido ($t \approx 30$ min) se observa la transformación $\beta\text{-FeB} \Rightarrow \alpha\text{-FeB}$. El $\alpha\text{-FeB}$ es la menos familiar de las fases FeB . Usualmente se obtiene por difusión de boro en Fe a 750°C [43] y a alta temperatura se transforma "irreversiblemente" a $\beta\text{-FeB}$ (B27). Éstas dos fases tienen magnetizaciones y temperaturas de Curie semejantes[32], sin embargo como hemos visto, las diferencias en los espectros Mössbauer son apreciables.

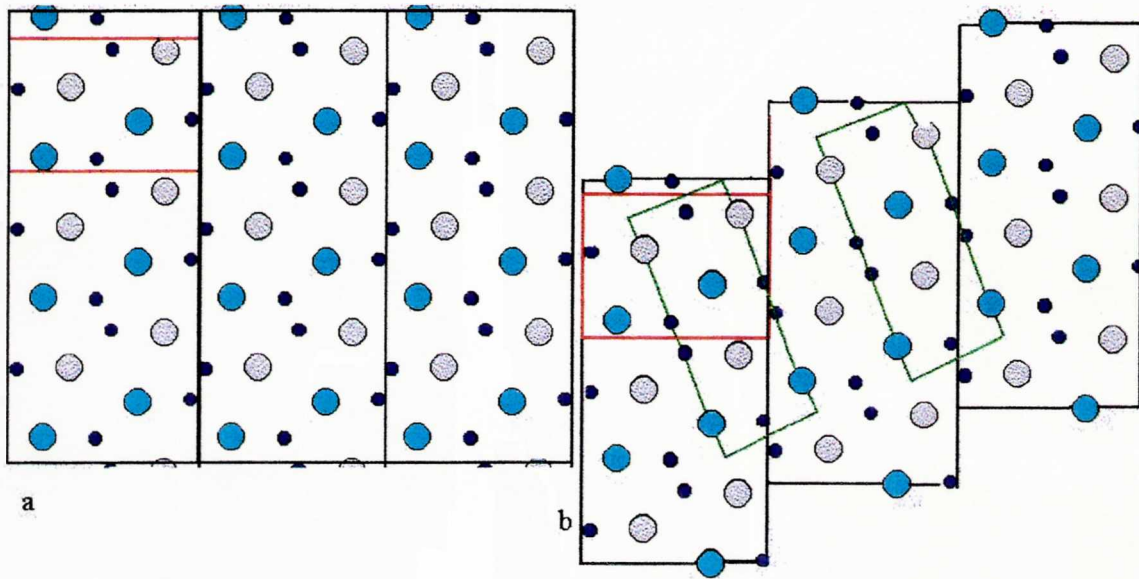
Hay dos modelos distintos para la estructura del $\alpha\text{-FeB}$. Barinov propone una estructura cristalina tipo CrB (B33) con constantes de red $a = 0.2951$ nm, $b = 0.7564$ nm, y $c = 0.2953$ nm[32]. Otros autores dan un modelo alternativo basado en un empaquetamiento aleatorio de las estructuras tipo FeB y tipo CrB[43][42].

Barinov y coautores[32] han mostrado que los resultados DRX coinciden con el patrón de difracción teórico obtenido para la estructura tipo CrB, con los parámetros de red que se muestran en la tabla..., por lo que la modificación de baja temperatura, $\alpha\text{-FeB}$ puede describirse bien con ésta estructura.

Tabla 3 – Parámetros de la celda unidad y distancias entre átomos vecinos en β - y α -FeB (el número de átomos se da entre paréntesis). Tabla tomada de la referencia 33.

Tipo	a (nm)	b (nm)	c (nm)	r (Fe-Fe) (nm)	r (Fe-B) (nm)
$\beta\text{-FeB}$	0.4051	0.5488	0.2448	0.2612(4)	0.2154(6)
				0.2692(2)	0.2229(1)
$\alpha\text{-FeB}$	0.2951	0.7564	0.2953	0.2632(6)	0.2140(6)
					0.2232(1)

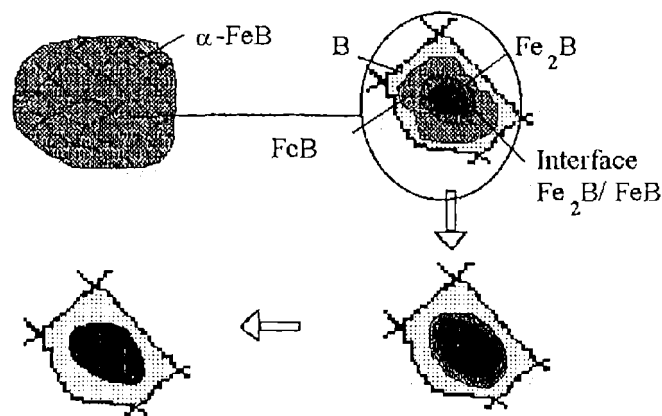
Las estructuras cristalinas $\beta\text{-FeB}$ y CrB están geoméricamente relacionadas una con otra. La transición B27-B33 se puede hacer corriendo los planos (010) a lo largo de la dirección [100] y eligiendo una nueva celda unidad rotando 70° los ejes cristalográficos a y b (Figura 5.11). Ambas estructuras dan como resultado el mismo número de coordinación para los átomos de Fe (ver Tabla 3), las mismas posiciones relativas de los átomos de Fe, pero la posición de los boros alrededor de los átomos de Fe cambia. La diferencia en la distribución de átomos vecinos alrededor de los átomos de Fe en la fase α lleva a un incremento del desdoblamiento cuadrupolar de 0.13 a 0.19. Estos resultados sugieren que los diferentes valores de los H_{hf} en las fases β y α están relacionados con distintas contribuciones de los campos magnéticos anisotrópicos al H_{hf} observado, de-



Figuras 5.11: Relación geométrica entre las estructuras FeB (B27) (a) y CrB (B33) (b). Con rojo se marca la celda unidad del FeB, con verde la del CrB.

bido a una rotación de los momentos magnéticos de los átomos de Fe (formando un ángulo de aproximadamente 39° con respecto al eje b)[32]. Barinov reporta también un aumento de la energía anisotrópica magnetocristalina en la modificación α , la cual podría estar directamente relacionada con el incremento en la tetragonalidad de la celda (ver Tabla 3). Por otra parte, medidas de susceptibilidad magnética realizadas por los mismos autores muestran que el polvo β -FeB molido durante 15 min (en condiciones experimentales similares a las nuestras) tiene además del α -FeB una fase tipo amorfo $\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x$, la cual se transforma en Fe_2B cuando se trata por encima de los 530°C . En nuestro caso, la aparición de contribuciones con campos entre 170 y 200 kOe, podrían asociarse con una fracción de la muestra muy desordenada o amorfa. Ésto podría tener relación con los resultados obtenidos en las siguientes etapas de molido.

ii) Con las siguientes etapas de molido ($t > 1$ h), se observa el aumento de la fase Fe_2B , y la disminución del α -FeB. El campo hiperfino y el corrimiento isomérico de lo que va quedando de ésta última fase muestran una tendencia creciente lo que sería indicio de que ésta se enriquece en boro. Por otra parte, la presencia de contribuciones muy distribuidas con campos promedios intermedios entre los del FeB y el Fe_2B , muestra que también habría fases muy desordenadas

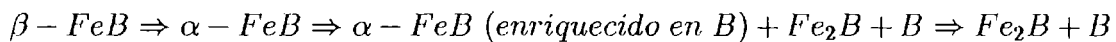


Figuras 5.12: Ilustración esquemática del modelo propuesto para la transformación $\alpha - FeB \Rightarrow Fe_2B + B$.

tipo FeB empobrecidas en boro (o enriquecidas en Fe) y otras tipo Fe_2B con más boro (o con menos Fe). Éstas podrían ser componentes interfaciales.

La transformación del β -FeB en α -FeB (la cual es casi tetragonal) previa al crecimiento del Fe_2B (el cual es también tetragonal) parece ser significativo.

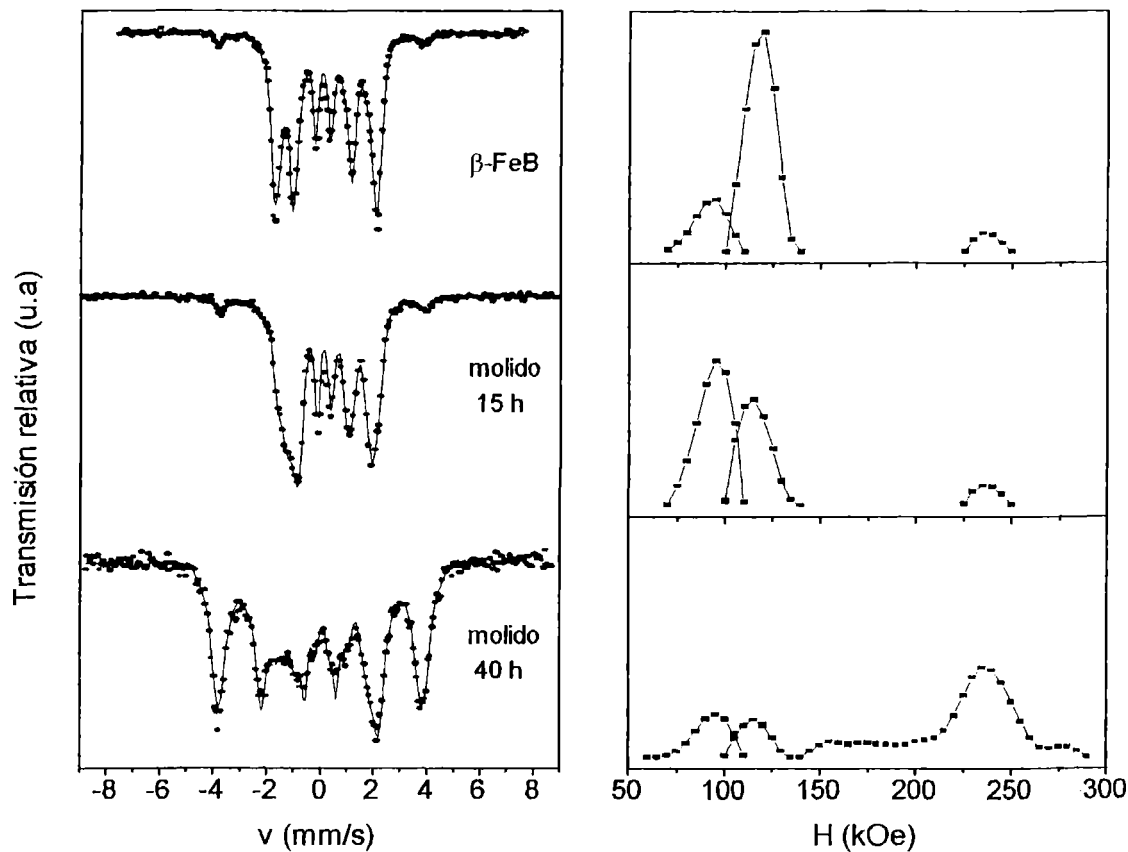
De los difractogramas puede inferirse que el tratamiento mecánico produce una drástica disminución en el tamaño de los microcristales produciendo estructuras nanométricas (con numerosos bordes de grano y otros defectos), y una severa deformación mecánica que tensiona las redes. Los espectros EM muestran una alta complejidad que solo pueden reproducirse con distribuciones. Al igual que en el caso del Fe_2B esta situación sería inestable y produciría la segregación de boro hacia el borde de grano (ver Figura 5.12), dando lugar a las siguientes reacciones:



La posibilidad de que esta reacción, esté relacionada con la oxidación selectiva del boro, no ha podido ser totalmente excluida a pesar de haberse extremado las condiciones experimentales tendiente a minimizar la contaminación con gases.

La contaminación con Fe de las herramientas tampoco puede excluirse. Sin embargo éste modelo no explicaría la razón por la que aparecen fases enriquecidas en boro durante la formación del Fe_2B .

Para chequear la incidencia de la posible contaminación con Fe proveniente del contenedor y de la bola se realizaron experimentos con un cilindro y una



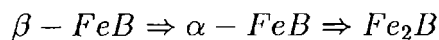
Figuras 5.13: Espectros EM (derecha) y correspondientes distribuciones de campos hiperfinos (izquierda) del compuesto β -FeB y del mismo material luego de molerlo durante 15 y 40 h en el cilindro de circonia.

bola de circonia, manteniendo la relación masa de bolas/masa de polvo (≈ 20). Se realizaron moliendas durante 15 y 40 h. En la Figura 5.13 se muestran los espectros EM y las distribuciones de campos hf correspondientes. En la Tabla 4 se dan los parámetros hiperfinos resultantes de los ajustes.

Tabla 4— Parámetros hiperfinos obtenidos de los ajustes de los espectros EM de los polvos molidos con herramientas de circonia.

tiempo de molido		$H_{m\acute{a}x.}$	\bar{H}	$\overline{\delta_{IS}}$	$\overline{\Delta Q}$	Área
15 h	D1	95.8	93.5	0.312	0.210	0.55
	D2	114.0	115.6	0.312	0.124	0.39
	D3	236.6	237.0	0.168	0.037	0.06
40 h	D1	95.2	93.0	0.288	0.172	0.17
	D2	115.2	115.8	0.263	0.071	0.13
	D3	236	225.4	0.176	0.007	0.69

Se observa la misma secuencia de transformación que en los experimentos con herramientas de acero:



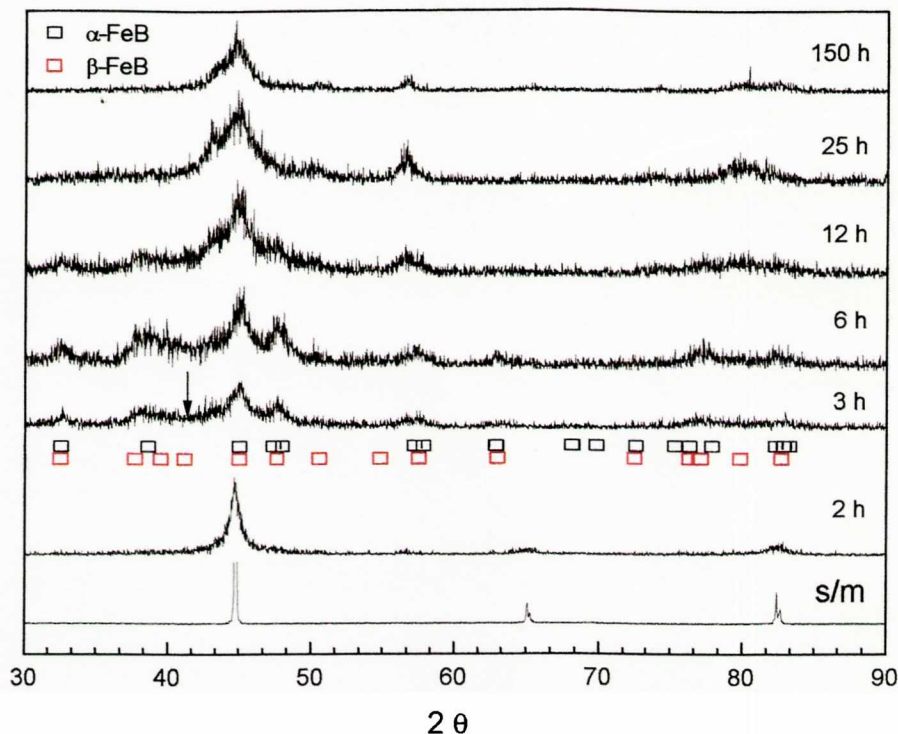
En este experimento, se sabe que la transformación no obedece al aporte de hierro por parte del cilindro y la bola, pero, surge la duda sobre la incidencia de la circonia, puesto que se observa de los resultados DRX que se agrega este material al polvo molido. El hecho que los campos hiperfinos y corrimientos isoméricos no varíen descarta la posibilidad de que el Zr se agregue a los mismos, pero éstos podrían combinarse con los átomos de B que alcancen un borde de grano, formando un compuesto estable, tras lo cual se daría lugar a los mismos resultados.

Nótese que a pesar de haber usado la misma relación carga sobre/masa (factor relacionado con la potencia transferida al material), la transformación se da a un ritmo mas lento. Recién se tiene a las 15 hs (con herramientas de circonia) lo que anteriormente se obtuvo en ≈ 1 h (con acero), y en 40 h (circonia) lo que pasaba en ≈ 12 h. Ésto estaría indicando que la potencia transferida al polvo es menor. La circonia, si bien es un material duro, es mas frágil que el acero, la prueba está en la importante cantidad que se extrae de los materiales durante la molienda (al punto de disminuir notoriamente el tamaño de la bola). La energía que se pierde en la fractura de este material, es energía mecánica transferible al polvo que se pierde.

5.2 Aleación mecánica de $Fe_{50}B_{50}$

Polvos de Fe y B de máxima pureza en proporciones equiatómicas se cerraron en atmósfera de argón en un cilindro de acero al cromo, junto con una bola del mismo material. El molinillo utilizado fue el tipo vibracional, y la relación masa de la bola sobre masa del polvo aproximadamente 20.

Los patrones DRX luego de distintas horas de mezclado se muestran en la Figura 5.14. Luego de 1h de tratamiento mecánico los patrones se corresponden con los del α -Fe, pero la intensidad decrece drásticamente y las líneas se ensanchan como consecuencia del refinamiento de los microcristales y el aumento de las



Figuras 5.14: Difractogramas de $Fe_{50}B_{50}$ luego de distintos tiempos de tratamiento mecánico.

tensiones internas. A partir del espectro tomado en esta etapa de tratamiento, se estimó que la deformación cuadrática media $\langle \varepsilon^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ se incrementó en un 0.22 % y que el tamaño medio de los granos decreció a aproximadamente 17 nm.

Luego de las tres horas de molienda aparecen líneas del compuesto FeB. Nuevamente, es difícil diferenciar entre las fases β -FeB y α -FeB debido a que sus patrones DRX son similares y al ensanchamiento de las líneas. La diferencia más importante entre ellos es la reflexión en $2\theta \approx 41.2^\circ$ ($I \approx 72\%$) la cual está presente en el β y no en el α -FeB. Esto es lo que se observa en los difractogramas tomados luego de 3 y 6 h de mezclado, por lo que se infiere que estas muestras contienen principalmente α -FeB, lo cual, como se verá, se confirma por EM.

A partir de las 12 h de tratamiento las intensidades de las líneas del FeB disminuyen en intensidad y crecen líneas correspondientes a la fase Fe_2B . A las 25 h solo quedan las de éste último, y a las 100 h aparecen las del α -Fe en adición a las del Fe_2B .

Los espectros EM de los polvos elementales molidos durante diferentes tiempos se muestran en las Figuras 5.15 y 5.16. Como en los otros experimentos de molienda mecánica vistos, se necesita usar distribuciones de campos hf para dar cuenta de estos espectros, debido al desorden generado por el tipo de tratamiento.

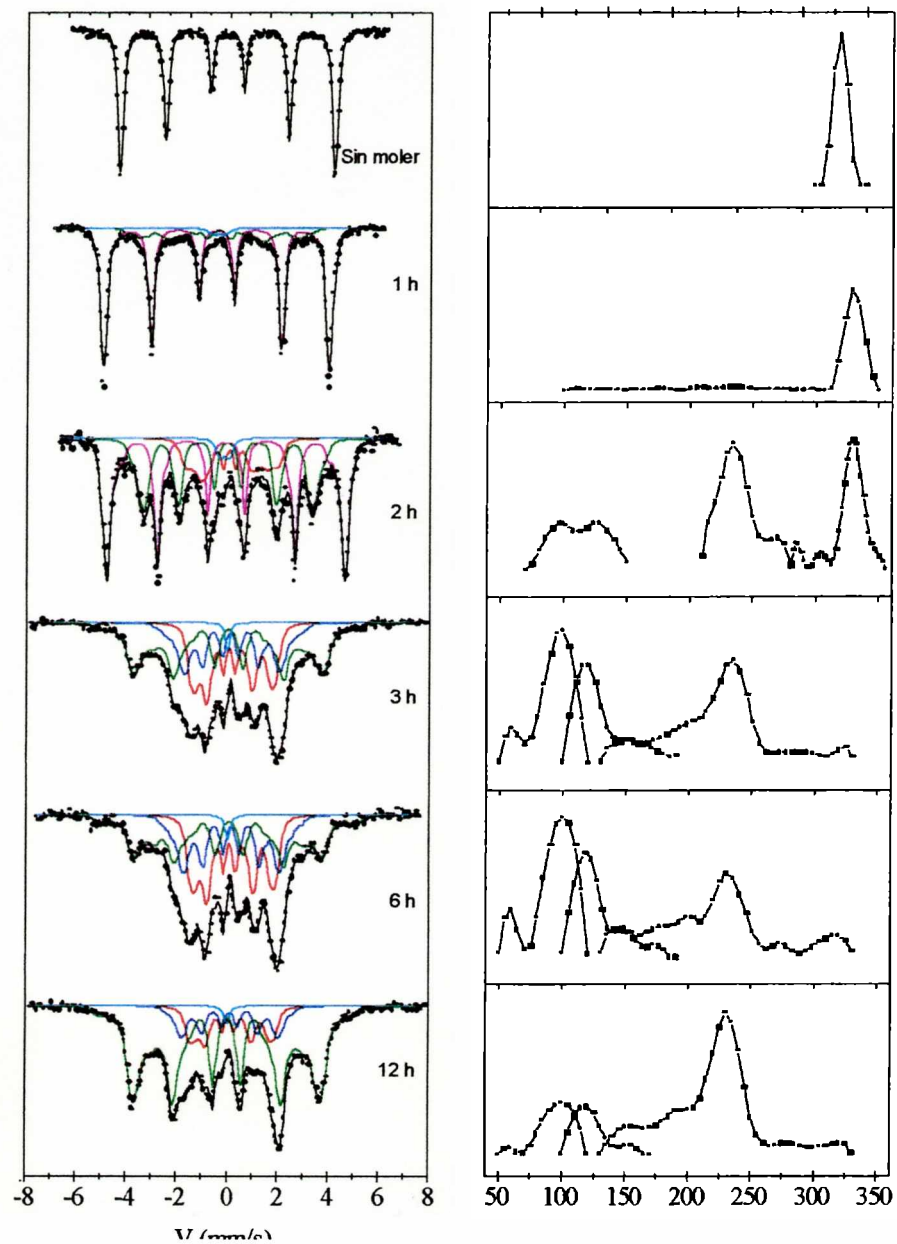
Las distribuciones correspondientes se muestran también en las Figuras 5.15 5.16 y los parámetros hf obtenidos de los ajustes en las Tablas 5 y 6.

Tabla 5– Parámetros hiperfinos obtenidos de los ajustes de los espectros que se muestran en la Figura 5.15

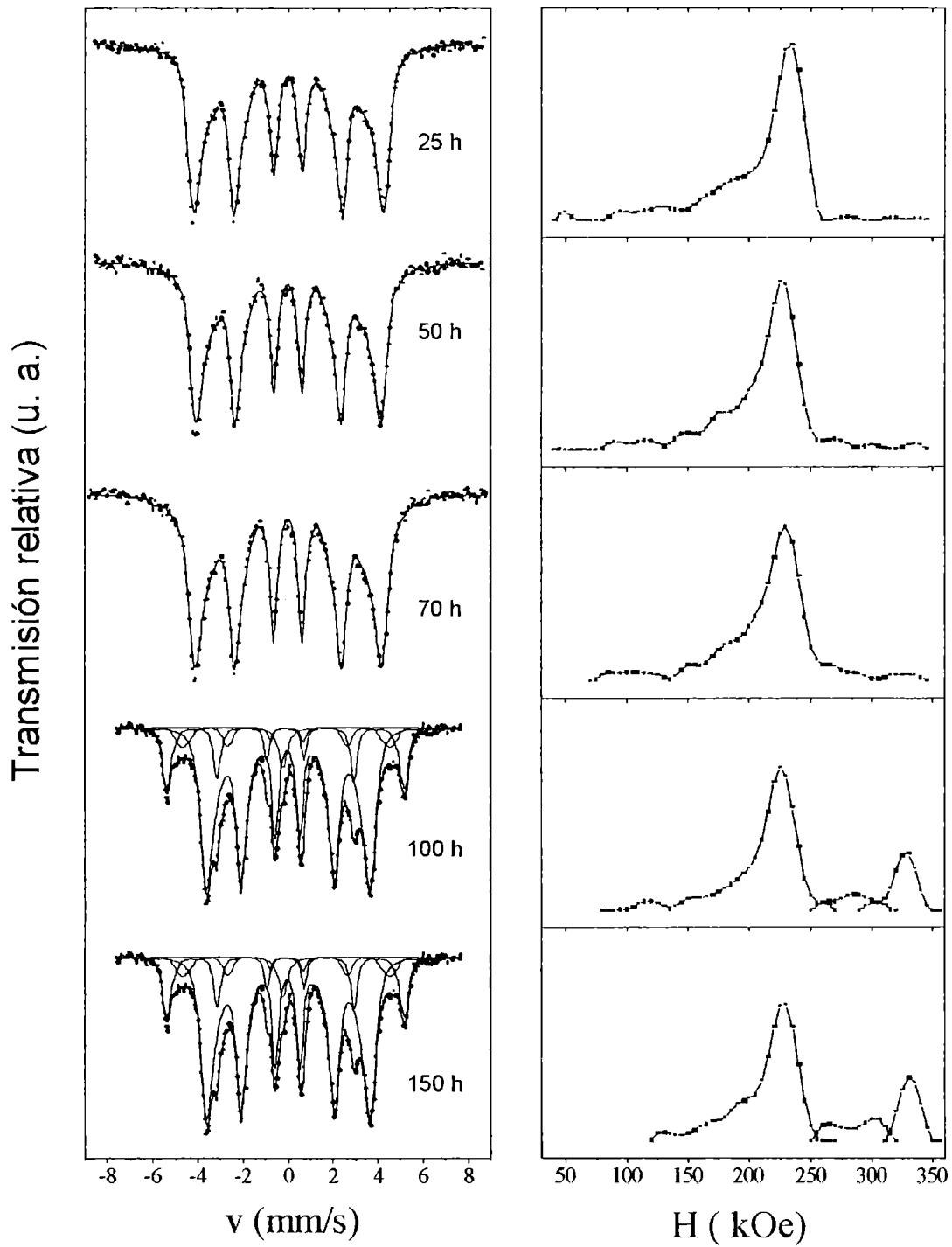
tiempo de molido		$H_{m\acute{a}x.}$	\bar{H}	$\bar{\delta}_{IS}$	$\bar{\Delta Q}$	Área
0 h	D5	329.5	329.5	-0.001	0.00	1
1 h	D3	234.8	202.8	0.122	0.049	0.18
	D5	329.6	329.3	0.005	0.000	0.80
2 h	D1	97.6	112.6	0.213	0.092	0.18
	D3	234.5	238.5	0.125	0.017	0.31
	D5	329.3	325.9	0.005	-0.014	0.48
3 h	D1	98.2	92.48	0.251	0.158	0.32
	D2	117.5	129.2	0.247	0.060	0.24
	D3	234.2	221.1	0.166	-0.023	0.42
6 h	D1	100.3	93.58	0.277	0.155	0.34
	D2	118.6	127.3	0.275	0.016	0.26
	D3	230.6	219.2	0.164	-0.063	0.38
12 h	D1	100.4	95.74	0.242	0.148	0.16
	D2	117.9	123.5	0.238	0.006	0.134
	D3	230.6	218.9	0.128	-0.003	0.69

El espectro de la muestra original se ajustó con una sola distribución (D5) aguda de campos hf centrada en $H \approx 330$ kOe y $\delta_{IS} \approx 0.00$ mm/s como se espera para el α -Fe. Luego de 1 hora de tratamiento la distribución se ensancha como consecuencia del desorden y se necesita una nueva interacción (D3) muy distribuida ($H_{m\acute{a}x} \approx 231$ kOe y $\delta_{IS} \approx 0.13$ mm/s), para dar cuenta de la absorción observada en campos hfs mas bajos. Estos parámetros están próximos a los que se reportan para el compuesto Fe_2B . Ésta última crece en intensidad luego de las 2 h de mezclado, junto con otra componente (D1) centrada en $H \approx 98$ kOe ($\bar{\delta}_{IS} \approx 0.21$) parámetros similares a los del α -FeB (ver Tabla 3 de la sección anterior).

Para tiempos de molido mas largos (3, 6 y 12 h) se observan grandes cambios en los espectros Mössbauer. Estos espectros se ajustaron con una línea simple ($\approx 1\%$) y tres distribuciones de campos hfs (D1, D2, y D3). D1 corresponde al compuesto α -FeB, D2, tiene su máximo en $H \approx 119$ kOe y $\bar{\delta} \approx 0.2$, los cuales se asocian con el β -FeB y D3, cuya máxima contribución sería de átomos de Fe en una fase tipo Fe_2B . Puede observarse que las distribuciones D2 y D3 presentan asimetrías, dando lugar a un campo promedio mas grande, en el caso de D2, y mas chico, en el de D3 (ver Tabla 5 y Figuras 5 y 6). Esta última crecen en intensidad de 1 a 6 h de molienda y luego comienzan a disminuir y crecer D3 (Fe_2B). Las contribuciones con campos intermedios entre los del FeB y Fe_2B ,



Figuras 5.15: Espectros EM (izquierda) y correspondientes distribuciones hiperfinas (derecha) luego de diferentes tiempos de molienda ($t < 30$ h).



Figuras 5.16: Espectros EM (izquierda) y correspondientes distribuciones hiperfinas (derecha) luego de diferentes tiempos de molienda ($t > 25$ h).

podrían asociarse con átomos de Fe en una interfase FeB/Fe_2B .

Un detalle a mencionar, es la gran similitud que existe entre éstos espectros y los obtenidos para el β -FeB molidos 4 y 12 hs. Los ajustes obtenidos dan parámetros hfs similares (comparar tablas 2 y 5). La mismo puede observarse entre los resultados obtenidos para las moliendas durante $t \geq 25$ h para de β -FeB y la aleación de $Fe_{50}B_{50}$ ($25 \leq t < 100$ h). Los espectros EM de éstos últimos se describen como sextetes con líneas asimétricas, los cuales pueden reproducirse con una distribución aguda centrada en $H \approx 230$ kOe superpuesta con una ancha en $H \approx 200$ kOe, y son del tipo de los obtenidos para partículas nanocristalinas[44].

Tabla 6— Parámetros hiperfinos obtenidos de los ajustes EM que se muestran en la Figura 5.16

tiempo de molido		$H_{m\acute{a}x}$	\bar{H}	$\bar{\delta}_{IS}$	$\bar{\Delta Q}$	Área
25 h	D	233.4	209.5	0.121	0.020	1
50 h	D	226.9	211.7	0.116	0.017	1
100	D3	225.7	211.4	0.111	0.02	0.72
	D4	286.0	283.7	0.066	-0.043	0.08
	D5	328.0	325.2	0.111	0.003	0.17
150	D3	227.7		0.110	0.021	0.69
	D4	301.9		0.061	0.01	0.11
	D5	331		0.008	0.017	0.16

Entre las 100 y 150 h de molido aparece una señal correspondiente al α -Fe que crece a expensas de la del Fe_2B , junto con otra centrada en $H \approx 290$ kOe y $\delta \approx 0.07$. Ésta última, podría asociarse con átomos de Fe en una interfase α -Fe/ Fe_2B .

Resumiendo, podríamos decir que los resultados ME y DRX son consistentes con dos etapas de transformación.

i) Etapa de mezcla (hasta ≈ 6 h de mezclado).

En ésta primera etapa la reacción ocurriría según la siguiente reacción:



Durante la primer hora de molido, del ensanchamiento de las líneas DRX se determina que se produce una considerable disminución del tamaño de grano y un moderado incremento de las tensiones. Este proceso es normalmente acompañado por soldado. Resultados SEM en AM en el sistema Fe-B [45] indican que la estructura laminar que se obtiene en otros sistemas [46][8][47] en este caso no se observa. Lo que pasa es que los polvos frágiles se fracturan antes que deformarse, por ello para esta clase de sistemas, los cuales incluyen materiales frágiles como B y Si (Cr-B, Nb-B[48], y Fe-Si[49]), se observa la deformación y el "pegado" de

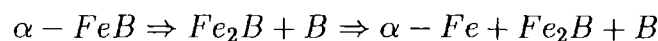
las partículas metálicas, las cuales son más fáciles de deformar, con las partículas del material frágil inmersas en ellas (tipo "pan dulce "). Este proceso favorece la formación áreas interfaciales grandes y de aquí, se acelera la interdifusión (alrededor de las partículas de boro).

Luego de moler durante 1h, los resultados ME indican que una fracción de boro se encuentra formando Fe_2B , sin embargo, no hay evidencias de ésta fase por DRX, lo que indica que ésta se encuentra finamente dispersa. Aunque prácticamente no hay mutua solubilidad entre el Fe y el B, estudios de interdifusión activada termicamente en films Fe-B[50], indican que es la difusión de boro la que domina el proceso. El hecho que el boro difunda más rápido que el Fe está directamente relacionado con el volumen disponible, el cual es mucho mayor en el caso del boro (es el mas pequeño). En nuestro caso, es la disipación de energía de la bola por fricción y deformación plástica de las partículas la que da lugar a un aumento de la temperatura local[8] favoreciendo la difusión. Éste proceso se vería también favorecido por un gradiente de concentración en la interfase. Los boruros de Fe, pertenecen a la clase de compuestos intersticiales MT-Metaloides, los cuales pueden interpretarse como originados por la inserción de pequeños átomos de metaloide en intersticios de la estructura cristalina del metal de transición distorsionándola[?]. Por otra parte, el boro es un rápido difusor en hierro. Estos hechos hacen que la formación de compuestos intermetálicos sea cinéticamente favorable y explica la formación del intermetálico, cuando la interdifusión comienza (principalmente por difusión intersticial de boro en α -Fe).

Luego de las tres horas de molido, cuando prácticamente todo el hierro se consumió, la fracción de átomos de Fe en α -FeB crece a expensas del Fe_2B . ésto ocurrirá vía la difusión sustitucional del boro dentro de los intermetálicos ya formados (FeB y Fe_2B). La base de esta idea, es lo previamente observado en resultados de boridización de α -Fe[40], en los cuales se observa que la difusión sustitucional de boro es la que domina el crecimiento de las capas FeB y Fe_2B . El mecanismo propuesto podría explicar la rapidez de la transformación durante las primeras 3 horas, en contraste con lo lenta que se torna entre las 3 y 6 hs, puesto que la difusión sustitucional sería mas lenta que la intersticial. A ésto debe contribuir también que el gradiente de concentración en la interfase con boro disminuye (se pasa de B/Fe a B/ Fe_2B y de B/ Fe_2B a B/FeB).

ii) Etapa de separación ($t > 6$ h).

Para tiempos de molido posteriores a las 6 h ocurriría la siguiente reacción:



Las intensidades de las señales ME y DRX del Fe_2B aumentan a expensas de las del FeB, pasando a ser la contribución mayoritaria. A las 25 hs los resultados pueden ser descriptos bastante bien solo en términos del Fe_2B . El análisis de las líneas DRX indica que en esta etapa el polvo se vuelve nanocristalino ($L \approx 4$ nm).

5.3. ESTUDIO DE LA CONTAMINACIÓN CON LAS HERRAMIENTAS EN EXPERIMENTOS

Luego de las 100 h de molido se observa la aparición de señales provenientes de $\alpha - Fe$, lo que hace suponer que se deba a la descomposición del Fe_2B .

La transformación del FeB en Fe_2B y del Fe_2B en Fe concuerda con los resultados previos presentados sobre molienda de Fe_2B y $\beta-Fe$. Las extremadamente pequeñas dimensiones de los granos cristalinos favorecerían la habilidad del boro para alcanzar un borde de grano. La causa por la que el boro queda atrapado en esa ubicación es aún una cuestión abierta. Como en el caso de los anteriores experimentos podría deberse a que la energía libre del estado desmezclado fuera menor que la del correspondiente intermetálico para ese grado de refinamiento del material. No se puede descartar la posibilidad de que la descomposición esté inducida por la oxidación selectiva del boro, aunque experimentos realizados en diferentes atmósferas descartarían al oxígeno como el principal factor responsable de la separación de fases[51].

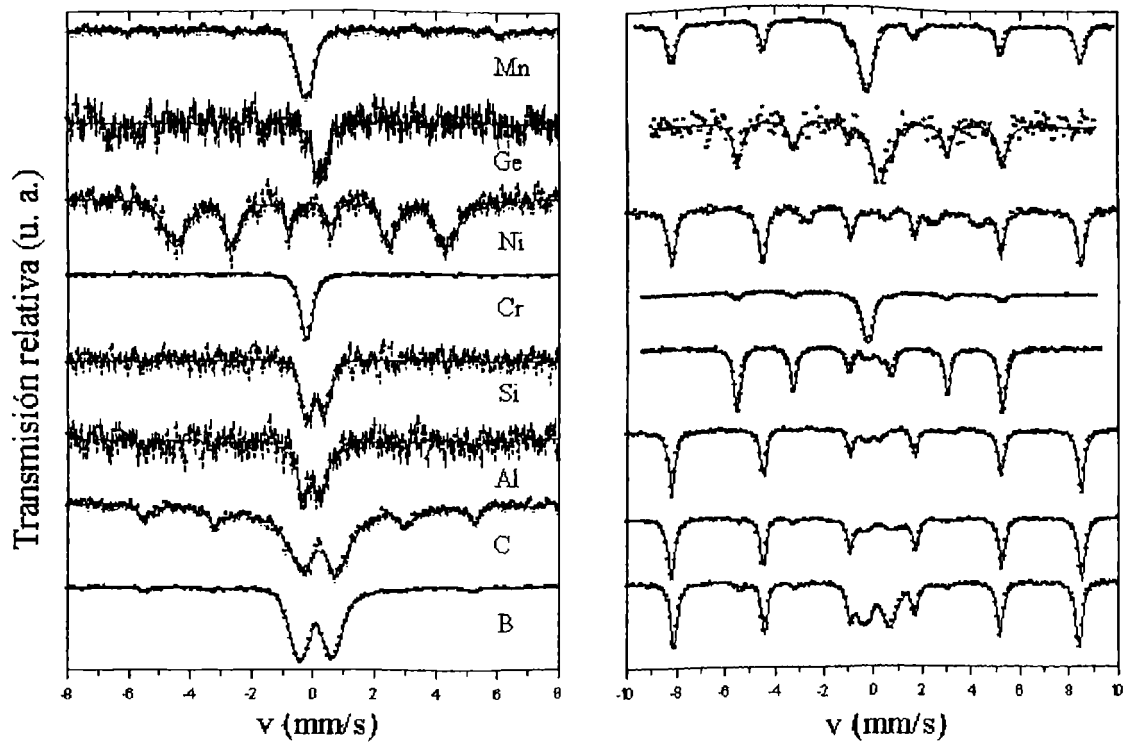
Otro factor a tener en cuenta es la posibilidad de que la aparición de Fe se deba a contaminación con las herramientas, que son de acero. Para tratar de evaluar esta posibilidad se realizaron también experimentos con herramientas de circonia.

5.3 Estudio de la contaminación con las herramientas en experimentos de molienda mecánica.

La Figura 5.17 (a) muestra los espectros ME de las muestras en las que se detectó contaminación y la Figura 5.17 (b) los que incluyen el material de referencia. No se presentan los espectros para Co y Cu , porque en estos casos no se observó contaminación.

$\alpha - Fe$ en cantidad minoritaria, se encontró en las moliendas de B , C , y posiblemente Al , las componentes mayoritarias en Cr y Ni fueron soluciones sólidas, formación de compuestos $M-Fe$ se tuvo principalmente en C (Fe_3C o Fe_5C_2), Ge ($FeGe_2$) y quizás en B , Al y Si . En la Tabla 7 se dan los parámetros hiperfinos que caracterizan las interacciones que describen los espectros EM.

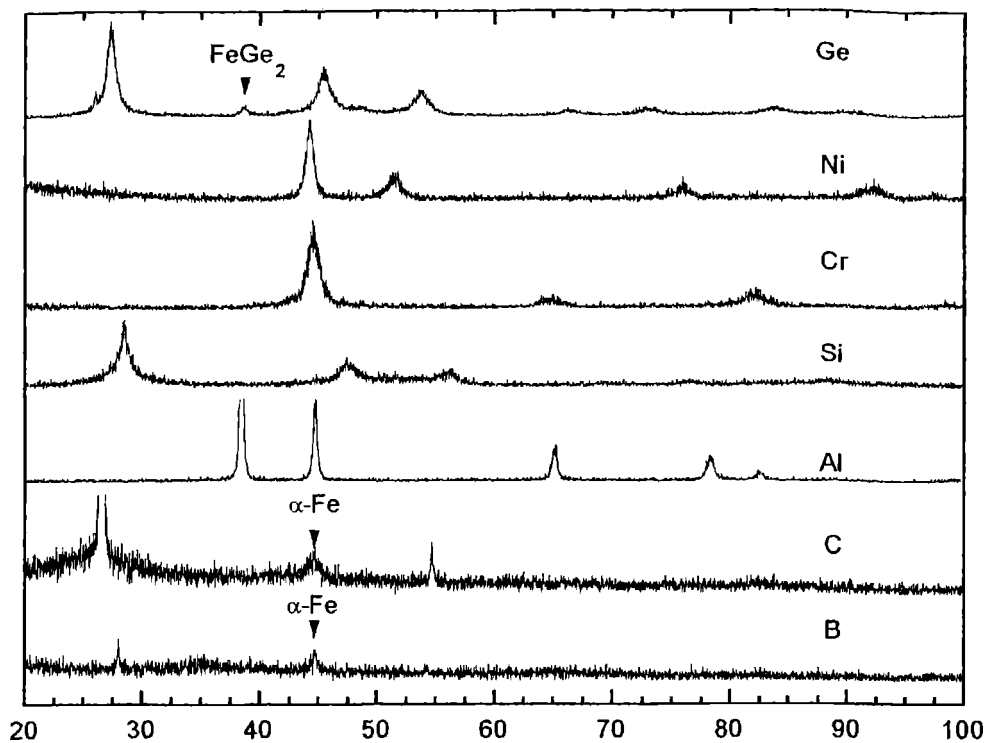
Tabla 7— Parámetros hfs obtenidos de los ajustes de los espectros EM que se muestran en la Figura 5.17



Figuras 5.17: Espectros EM tomados de los polvos molidos (izquierda) y de los polvos con el material de referencia (derecha).

Elemento	H (kOe)	δ (mm/s)	ϵ (mm/s)	Γ (mm/s)	A	Identificación
Be		0.14	0.626	0.39	1	
B	330	0.0	0.0	0.355	0.06	α -Fe
		0.240	1.481	0.556	0.31	a-B(Fe)
		0.203	0.887	0.589	0.63	
C (g)	325 191	-0.018	-0.016	0.255	0.15	α -Fe(C)
		0.247	-0.028	0.656	0.20	Fe_3C , Fe_5C_2 ?
		0.319	1.239	0.9981	0.65	
Al	332	0.000	0.000	0.350	0.25	α -Fe(Al)
		0.063	0.576	0.447	0.75	
Si		0.174	0.58	0.463	1	
Cr		-0.114	0.124	0.398	1	Cr(Fe)
Ni	277	-0.022	0.037	0.553	0.91	fcc- Ni_{94}B_6
Ge		0.360	0.257	0.253	1	FeGe_2

5.3. ESTUDIO DE LA CONTAMINACIÓN CON LAS HERRAMIENTAS EN EXPERIMENTOS



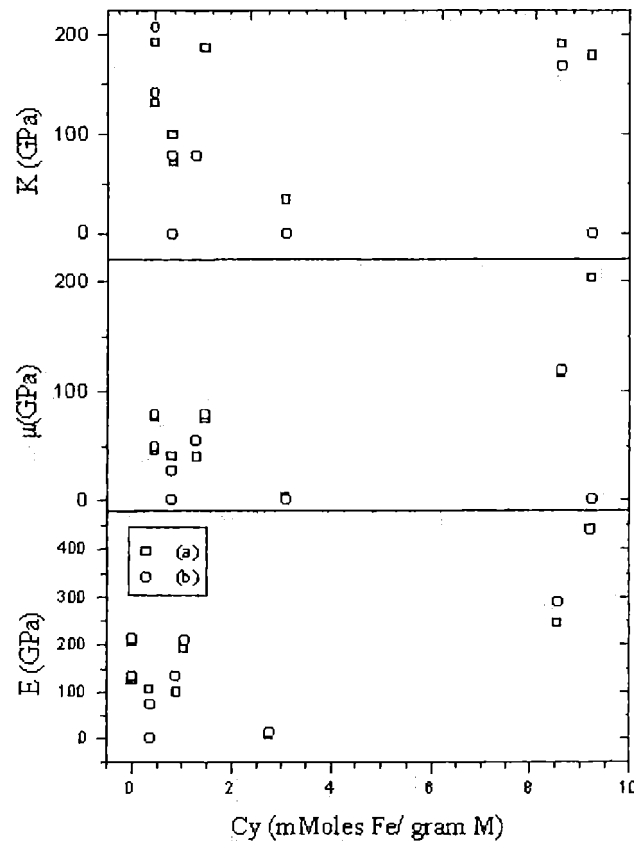
Figuras 5.18: Difractogramas tomados de distintos polvos molidos durante 32 h con herramientas de acero.

Los difractogramas mostrados en la Figura 5.18 confirman la formación de las soluciones sólidas Cr(Fe) y Ni(Fe), la presencia de Fe bcc en C y B, y la formación de FeGe_2 en Ge. No se detecta formación de compuestos en B, C, Al, y Si, indicando que algunas de las señales Mössbauer observadas en estas muestras estarían originadas por estructuras ordenadas en rango corto.

Definimos C_y como el número de moles de Fe removidos de las herramientas por el sistema por unidad de masa de muestra.

La ausencia de contaminación en Cu podía esperarse, por su ductilidad y por el hecho que el sistema Fe-Cu tiene entalpía de mezcla positiva. Sin embargo, el resultado en Co no podía anticiparse sobre las mismas bases.

A priori uno esperaría que la contaminación dependa de algunas propiedades de la muestra, tales como: (i) capacidad del material de disipar energía por deformación o fragmentación, lo cual determina la energía perdida para remover material de las herramientas, (ii) dureza, la cual gobierna la habilidad de las partículas de la muestra para rayar las herramientas, (iii) afinidad química con los

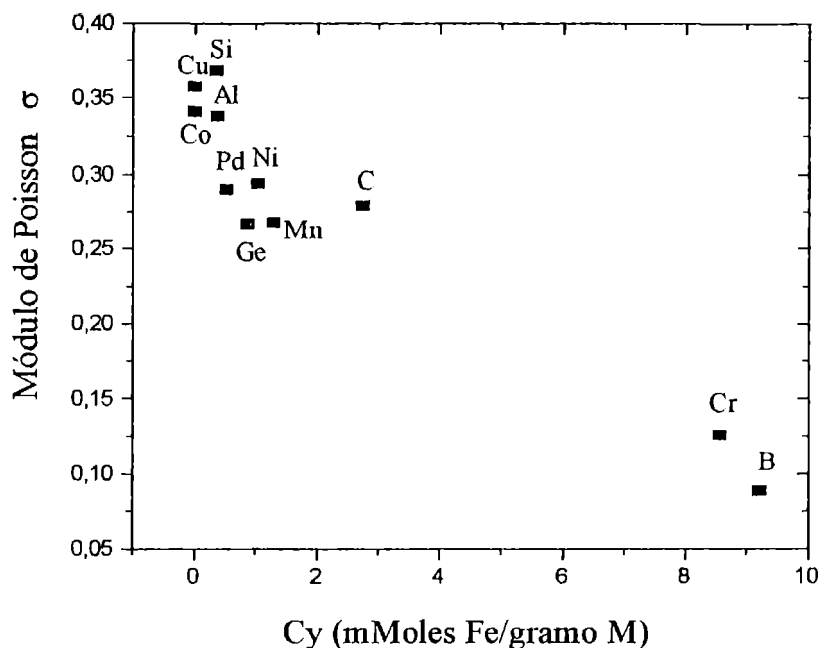


Figuras 5.19:

materiales de las herramientas. Por ésto podemos especular con que elementos blandos y dúctiles deberían sufrir menos contaminación que aquellos duros y frágiles, especialmente si tienen tendencia a formar compuestos estables con los constituyentes de las herramientas. En la figura... se dibuja Cy en función de las entalpías de mezclas de Fe-M.[41]. Dentro de nuestra pequeña base de datos, no encontramos una correlación relevante entre estas dos cantidades. Por ejemplo, Cr y Co tienen la misma entalpía de mezcla (-1 kJ/mol) pero el Cr sufre mucha contaminación mientras en el Co no se detecta. Otro ejemplo es el grafito el cual muestra bastante contaminación a pesar de que tiene entalpía de mezcla positiva.

Se han analizado también, los valores Cy obtenidos usando propiedades básicas de las muestras, tales como sus módulos elásticos, o el cociente entre ellos y se encontró una mejor descripción en base a éstos últimos. Como ejemplo, en la Figura 5.19 se muestra Cy como función del módulo de Young (E), de corte (μ) y de "volumen", y en la Figura 5.20 como función del módulo de Poisson

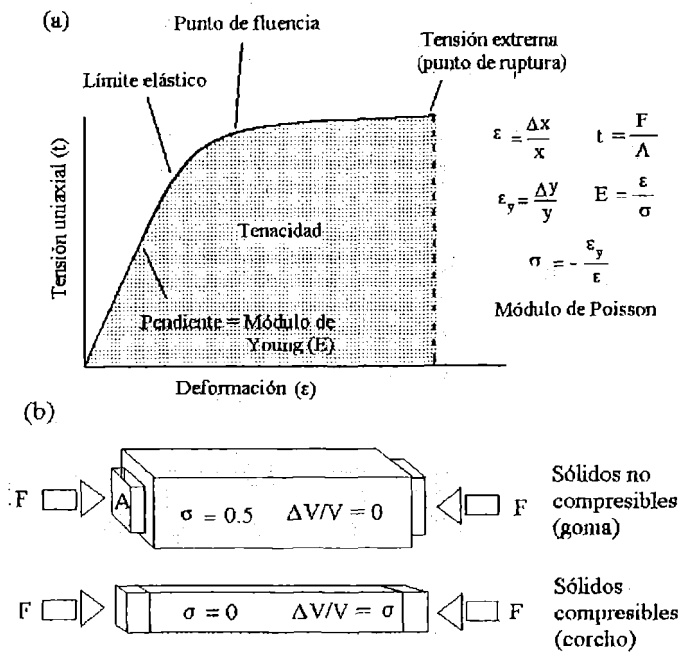
5.3. ESTUDIO DE LA CONTAMINACIÓN CON LAS HERRAMIENTAS EN EXPERIMENTOS



Figuras 5.20:

(σ) [53][52]. Este último está relacionado con la habilidad del material a conservar su volumen bajo tensión uniaxial. Por ejemplo, la goma, que es un material prácticamente incompresible tiene $\sigma \approx 0.5$, mientras el corcho que es muy compresible tiene $\sigma \cong 0$ [?]. Materiales en el régimen plástico, tienen valores de σ que se aproximan 0.5. Por otro lado materiales con bajo σ tienden a ser frágiles, como el concreto ($\sigma \cong 0.1$). Puesto que dureza y bajo σ podrían llevar a polvos finos con gran poder abrasivo, capaz de remover importantes cantidades de material de las herramientas.

Éstos resultados indican que Cy puede ser tentativamente descriptos en términos del coeficiente de Poisson. Hay una propiedad de los materiales llamada "tenacidad", la cual especulamos que podría estar indirectamente relacionada con el módulo de Poisson, y que tendría mucho que ver con el poder del polvo para arrancar material de las herramientas. La tenacidad, se define como la capacidad del material de almacenar energía antes de romperse. Se espera que aquel material con mayor capacidad de almacenar energía sea el que menos se contamine pues, disiparía menos energía mecánica. Si se gráfica la deformación que sufre el material en función de la tensión aplicada (gráficos tensión-deformación, ver Figura ??), la tenacidad se puede calcular como el área de ésta curva desde una tensión aplicada nula hasta el punto en que el material se fractura (tensión



Figuras 5.21: (a) Diagrama tensión-deformación esquemático y algunas relaciones útiles. (b)

última o extrema). Por ejemplo, entre dos materiales igualmente duros, con similar punto de fluencia, el que tiene menor tensión extrema sería potencialmente el mas contaminable. Ésta especulación podría estar relacionada con nuestros resultados, por el hecho que la tensión extrema crece con el módulo de Poisson.

Futuros estudios se enfocarán en tratar de relacionar el grado de contaminación que sufren los materiales durante la molienda con la tenacidad del material molido.

5.4 Preparación de aleaciones Nd-Fe-B por aleación mecánica

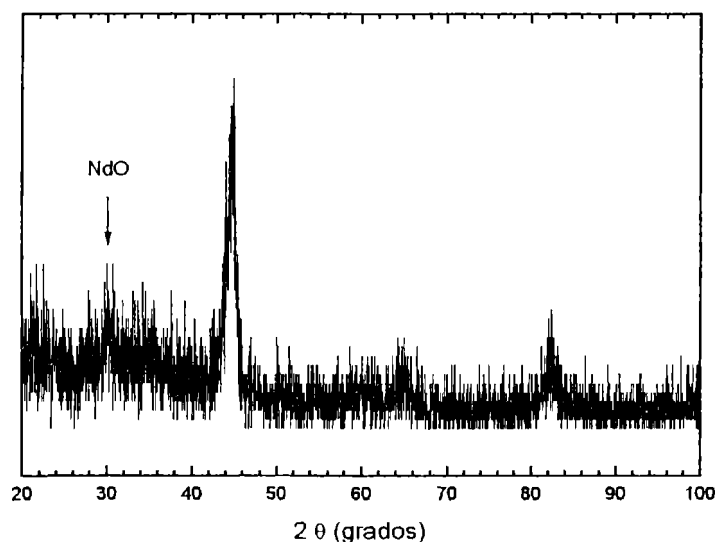
Los imanes permanentes Nd-Fe-B- se preparan usualmente por técnicas como metalurgia de polvo o enfriado rápido. Aquí veremos que es posible obtenerlos por aleación mecánica, seguida de un tratamiento térmico muy breve.

Estos experimentos se llevaron a cabo con el molinillo tipo planetario y la relación carga sobre masa fue ≈ 20 . Ya se había visto que partiendo de mezclas que contenían FeB o Fe₂B se producía un desmezclado, no así para aleaciones Fe-B mezcladas durante tiempos cortos, por ésto, se partió de una mezcla de los elementos puros: Fe (5-40 μm), Nd ($\approx 0.5 mm$) y B (amorfo, $< 1 \mu m$), con composición nominal Fe₇₆Nd₁₇B₇. El polvo se encerró en el contenedor cilíndrico en atmósfera de argón y se molió durante 10 h..

Las Figuras 5.22 y 5.23 muestran las medidas DRX y ME obtenidas del polvo en esta etapa del tratamiento. En el difractograma se observan los picos correspondientes al hierro puro muy ensanchado, debido al refinamiento de los microcristales. Usando la fórmula de Scherrer, el tamaño de los cristalitas se estimó en $\approx 17 nm$. No se observan líneas de Nd, pero se insinúa un pico muy ancho en $2\theta \approx 30^\circ$ el cual podría corresponder a NdO.

El espectro ME consiste en un sextete bien definido, pero con absorciones en velocidades mas bajas (campos menores), las cuales hacen necesario realizar un ajuste con distribución de campos hfs. La correspondiente distribución se muestra en la Figura 5.21 (derecha). Ésta tiene su máximo es $H \approx 330 kOe$, $\delta_{IS} \approx 0$ y $\epsilon \approx 0$, parámetros esperados para el α -Fe. A la izquierda del máximo se observa un hombro que podría asociarse con hierros en una interfase con neodimio, o α -Fe con neodimio disuelto. Tanto por ME como por DRX no se observa la formación de otros compuestos o mezclas amorfas en cantidad apreciable.

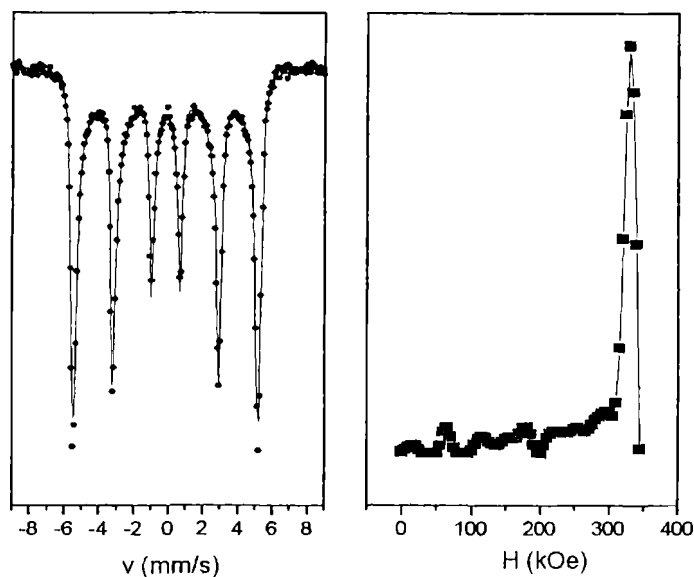
Probablemente en esta etapa las partículas de polvo presentarían la estructura laminar, con finas capas de Fe y Nd las cuales recubren a las partículas de boro. Esto se espera puesto que el Nd y el Fe son materiales dúctiles y blandos mientras que el boro es frágil y duro. Por otro lado, cálculos termodinámicos basados en el modelo de Miedema muestran que la diferencia en energía libre ΔG entre la formación de un amorfo y las mezclas con estructura laminar es positiva, por lo



Figuras 5.22: Difractograma del polvo $\text{Fe}_{76}\text{Nd}_{17}\text{B}_7$ molido durante 10 h.

que esta última es termodinámicamente favorable.

Para obtener la fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ se necesitaba inducir una reacción de interdifusión. Se sabía que en moliendas a tiempos más largos se podría tener problemas de contaminación con hierro proveniente de las herramientas de molido, por lo que se decidió realizarle un tratamiento térmico para lograr la formación del compuesto. Se probaron varios tratamientos térmicos, con temperaturas entre 800 y 1000 °C, y tiempos desde 1 a 7 días, con el polvo a tratar en un tubo de cuarzo cerrado en vacío ($P \approx 6 \times 10^{-3}$ mbar). En todos los casos se tenía que sólo una parte de la muestra se transformaba. Los resultados DRX indicaban la formación de óxidos de Nd (Nd_2O_3 y NdO), a pesar de los recaudos tomados en el cerrado de los tubos. Estos óxidos podrían originarse por el oxígeno ocluido o adsorbido por el polvo durante las moliendas. Por otra parte cuanto más largo era el tratamiento realizado se tenía mas hierro libre. En base a estos resultados, se podía concluir que el Nd no se combinaba con el Fe porque se oxidaba. Por ésta razón se decidió realizar tratamientos en vacío dinámico ($P \approx 6 \times 10^{-3}$ mbar), durante tiempos cortos, con el polvo pastillado envuelto en tantalio. La idea era que el pastillado aumentara la superficie de contacto entre los materiales, quebrando las capas de óxido superficiales que evitaban la interdifusión, y por otra parte que quedara menos superficie libre a la atmósfera. La Figura 5.24 muestra los resultados DRX y ME del polvo tratado de la forma arriba descrita durante sólo 30 min (a los 15 min se obtuvieron resultados similares). Ambos muestran

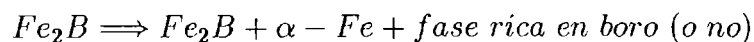


Figuras 5.23: Espectro EM del polvo $\text{Fe}_{76}\text{Nd}_{17}\text{B}_7$ molido durante 10 h.

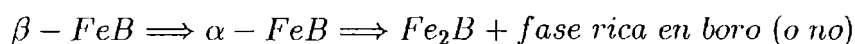
la presencia de la fase deseada y la ausencia de hierro libre, lo que indica que la recombinación es total. En el difractograma se observan también picos del NdO (y no del Nd_2O_3), los que ya se insinuaban en el material recién molido, por lo que se deduce que el óxido ya estaba en el material de partida y los cristales crecieron durante el tratamiento térmico.

5.5 Conclusiones

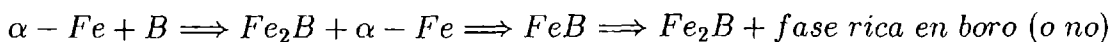
Se observa que tratamientos mecánicos sobre boruro de hierro durante tiempos prolongados llevan a la aparición de fases ricas en hierro. En el caso del Fe_2B

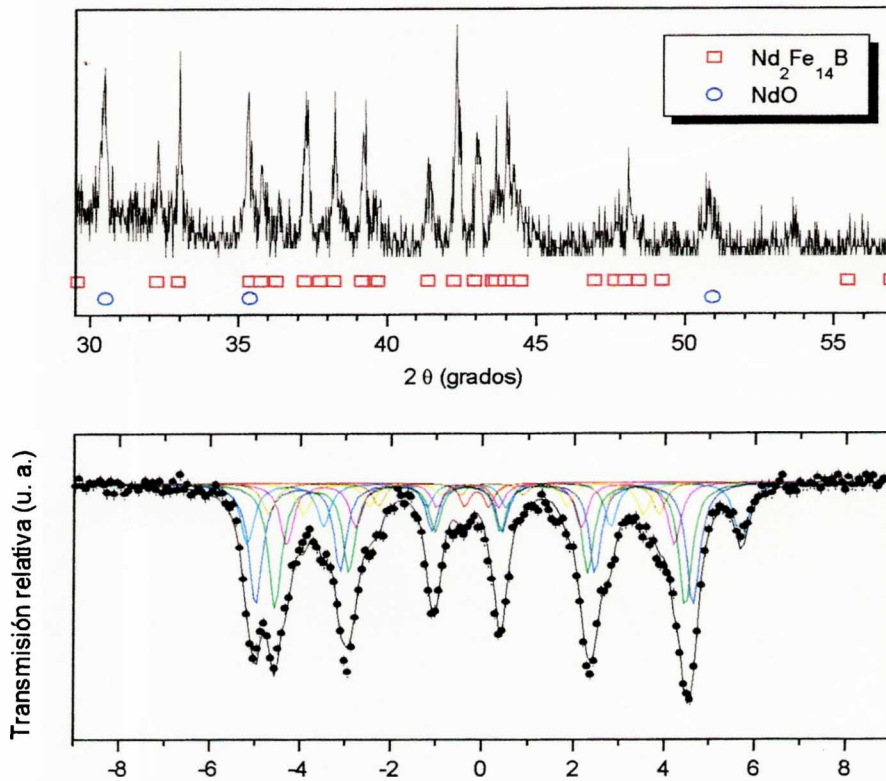


Para el $\beta\text{-FeB}$:



Si se comienza con la mezcla de polvos elementales ($\text{Fe}_{50}\text{B}_{50}$):





Figuras 5.24: Difractograma (superior) y espectro EM del polvo molido después del tratamiento a 800 °C durante 30 min.

Se sugiere que este comportamiento se debe a que la acumulación de defectos, que incrementan la energía elástica del sistema y el refinamiento de los granos del material que hacen inestable al sistema. El boro, difundiría hacia la superficie, a través de canales existentes en la dirección (100), que son comunes en ambos compuestos, Fe_2B y FeB .

Sin embargo no han podido ser completamente descartadas otras dos posibilidades. Una de ellas, es que la descomposición se deba a la oxidación selectiva del boro. La otra, es que haya segregación de hierro por parte de las herramientas de molido. Lamentablemente, debido al bajo valor de Z que tiene el boro, no es posible comprobar la existencia o no de la fase rica en boro. Si esta estuviera presente, se podría descartar la contaminación con hierro.

Experimentos tendientes a determinar si era posible que hubiera segregación de Fe, indicaron que en el caso de moler sólo Boro durante 100 horas, se tenía $\approx 9\%$ at de Fe, lo que no sería suficiente para explicar el porcentaje de $\alpha\text{-Fe}$ que se encuentra en el Fe_2B molido ese mismo tiempo. En los experimentos que se realizaron con herramientas de circonia se obtienen las mismas transformaciones

pero a un ritmo mas lento. Aún así, no se pueden sacar mayores conclusiones, puesto que en este caso surge la sospecha sobre la interacción del boro con el circonio de las herramientas. Se planea repetir estos experimentos con contenedores y bolas de otros materiales

Se hicieron experimentos tendientes a relacionar el grado de contaminación (con Fe) con las propiedades mecánicas de los materiales. Se observó una correlación aceptable con el módulo de Poisson del material. Cuanto mas pequeño era éste, mayor era la cantidad de Fe arrancada de la herramienta. Ésto estaría relacionado indirectamente con la capacidad del polvo de almacenar energía antes de fracturarse. Se planea estudiar la relación entre la contaminación y la tenacidad del material. Ésta última es justamente la energía almacenada por el material sometido a tensiones antes de fracturarse. Lamentablemente, este parámetro no se encuentra tabulado para muchos materiales elementales, sino mas bien para aleaciones, y depende bastante de las condiciones de preparación y de las composiciones.

Los experimentos, tratando de definir, cual era el mecanismo que inducía las transformaciones, llevaron tiempo y esfuerzo, desviando en cierta forma la atención de lo que era el objetivo del trabajo: fabricar por métodos mecánicos la fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. No obstante eso, estos experimentos dieron lugar a resultados interesantes, y experiencia en lo que respecta a las técnicas de molido, por lo que se cree no fue en vano seguir esas líneas de investigaciones.

Lo que se pudo concluir, de todo esto era que, la aleación entre Fe y B se lograba en tiempos cortos y que tiempos prolongados daban lugar a un sistema inhomogeneo.

Ésto llevó, a que se tratara de obtener el compuesto intermetálico $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, mediante aleación mecánica durante tiempos cortos (10 hs), y una vez obtenida una mezcla intima entre los constituyentes, activar la difusión mediante tratamientos térmicos. Se encontró, que las mejores condiciones para obtener el compuesto deseado, es pastillando el polvo y tratándolo térmicamente a ≈ 800 °C durante ≈ 30 min. Con este mismo procedimiento, se obtuvo también la fase 2:14:1 con un 0.4 % at. de Hf, la cual será objeto de futuros estudios, empleando la técnica TDPAC.

Capítulo 6

Nitruros de Sm₂Fe₁₇

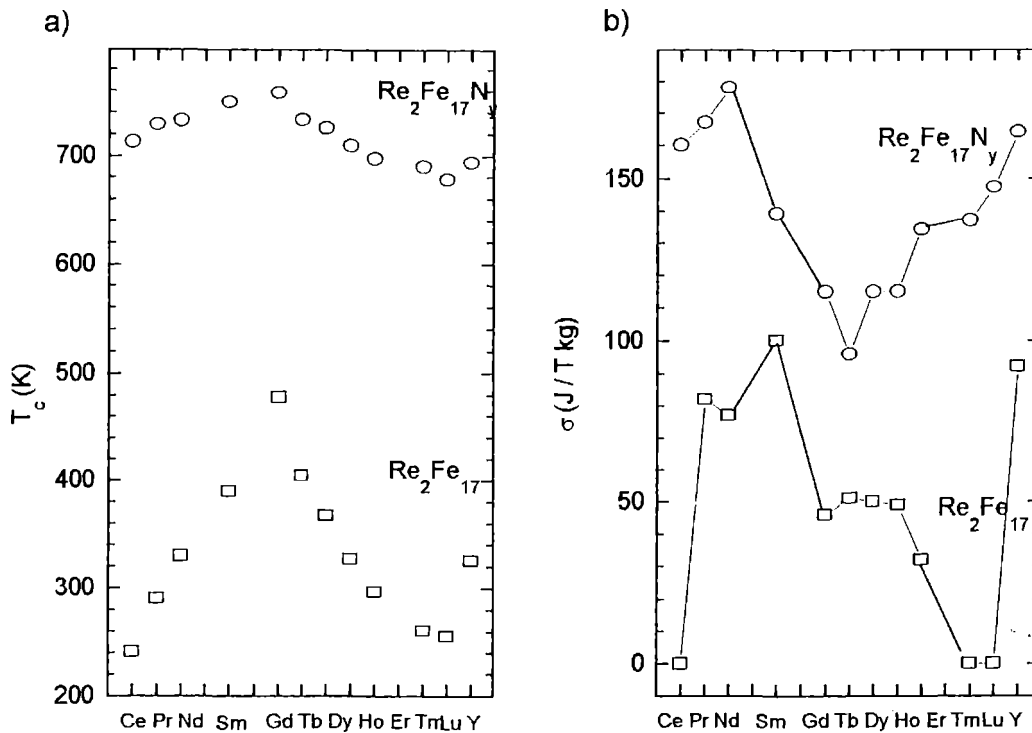
Los compuestos de la familia $\text{Re}_2\text{Fe}_{17}$ ($\text{Re} =$ tierra rara) tienen los más altos valores de magnetización observados, lo que los hace buenos candidatos para la fabricación de imanes permanentes, pero poseen bajas temperaturas de Curie (T_c) y constantes de anisotropía (consecuentemente bajos H_c). Recientemente[55], se ha encontrado que la nitrogenación de estos materiales da lugar a fases intermetálicas $\text{Re}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$, las cuales poseen mejores propiedades magnéticas que las $\text{Re}_2\text{Fe}_{17}$: crece la temperatura de Curie, y se produce un incremento en la magnetización de saturación y en la anisotropía magnética (ver Figura 7.1).

Se sabe que los átomos de nitrógeno entran a la red 2:17 a través de un proceso difusivo, ocupando principalmente sitios octaedrales. Inicialmente la nitrogenación se trató como un proceso de difusión libre, resultando en una distribución homogénea (DH) de átomos de N en las partículas de la muestra[?][57]. Estudios NMR posteriores dieron resultados inconsistentes con el modelo de difusión de nitrógeno libre[58]. Los patrones obtenidos se interpretaron en base a un modelo que suponía la coexistencia de dos fases: la original $\text{Re}_2\text{Fe}_{17}$, sin nitrógeno y otra $\text{Re}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ con $y \approx 2$. De acuerdo a éste modelo se supone que durante la nitrogenación se produce un crecimiento de la fracción de fase nitrogenada, pero que la distribución de N en la parte nitrogenada no cambia.

En este trabajo aplicamos el EM para estudiar el problema de la difusión de nitrógeno para el caso particular del $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Trataremos también, de relacionar la variación en los parámetros hiperfinos obtenidos por EM, con los efectos de la inserción de N.

6.1 Aspectos estructurales

Los compuestos $\text{Re}_2\text{Fe}_{17}$ han sido ampliamente estudiados[67][68]. Éstos existen para toda la serie de los lantánidos (excepto para el La mismo) y cristalizan en la estructura romboédrica $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ para las tierras raras mas livianas que el Gd, en la estructura hexagonal $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ para las mas pesadas que el Tb. Ambas

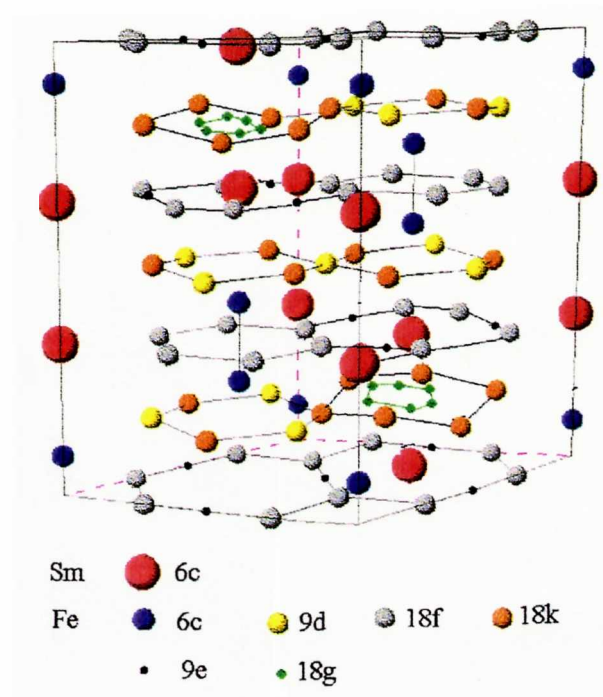


Figuras 6.1: (a) Temperatura de Curie y (b) magnetización a temperatura ambiente para las series Re_2Fe_{17} y $Re_2Fe_{17}N_y$.

estructuras pueden coexistir en los casos del Gd, Tb e Y. Estos tipos estructurales derivan de la estructura del $CaCu_5$, por sustitución ordenada de un tercio de los sitios del Ca por estructuras tipo mancuernas (*dumbell*) Fe_2 . La secuencia de apilamiento, es lo que hace diferentes a las estructuras, no obstante eso están muy próximas en energía.

En la Figura 7.2 se muestra la estructura romboédrica del Sm_2Fe_{17} . La Re ocupa sólo un sitio (6c), mientras que el Fe ocupa cuatro cristalográficamente inequivalentes 6c, 9d, 18f y 18h.

La ubicación de los N en la estructura 2:17, es motivo de controversias. Trabajos de difracción de neutrones han mostrado que sólo se ocupan los sitios octaédricos 9e (ver Figura 7.2), alrededor del sitio de la tierra rara. Por otro lado, refinamientos en los cuales la componente magnética a la difracción se ha despreciado, proponen la ocupación de sitios tetraédricos (18g). Ésta última posibilidad llevaría a distancias Fe-N demasiado pequeñas ($\approx 1.447 \text{ \AA}$), si se tienen en cuenta los radios atómicos del Fe y el N (1.27 y 0.7 \AA respectivamente). En



Figuras 6.2: Representación esquemática de la estructura del $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, mostrando las dos clases de intersticios: octahédrico (9e) y tetrahédricos (18g).

cambio, la ocupación de los 9e resultaría en distancias Fe-N entre 1.85 Å y 1.95 Å, en buen acuerdo con los radios.

De acuerdo a esto, suponiendo solo la ocupación de intersticios 9e, y teniendo en cuenta que hay 3 huecos de este tipo alrededor de Re, el número máximo de N, correspondería a la estequiometría $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$.

En la Tabla 1 se da, la coordinación de cada sitio de Fe, y distancias Fe-Fe, para el caso del $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ y el $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, como así también la variación relativa de la distancia Fe-Fe promedio ($\bar{d}_{\text{Fe}-\text{Fe}}$), producto de la nitrogenación. Debido a la falta de parámetros posicionales para el $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, las distancias Fe-Fe en este compuesto se calcularon utilizando los parámetros de red del mismo[69] y los posicionales obtenidos para el $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ [70]. En el caso del $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, se usaron los parámetros posicionales y de red obtenidos por refinamiento de datos DRX[71].

Tabla 1-

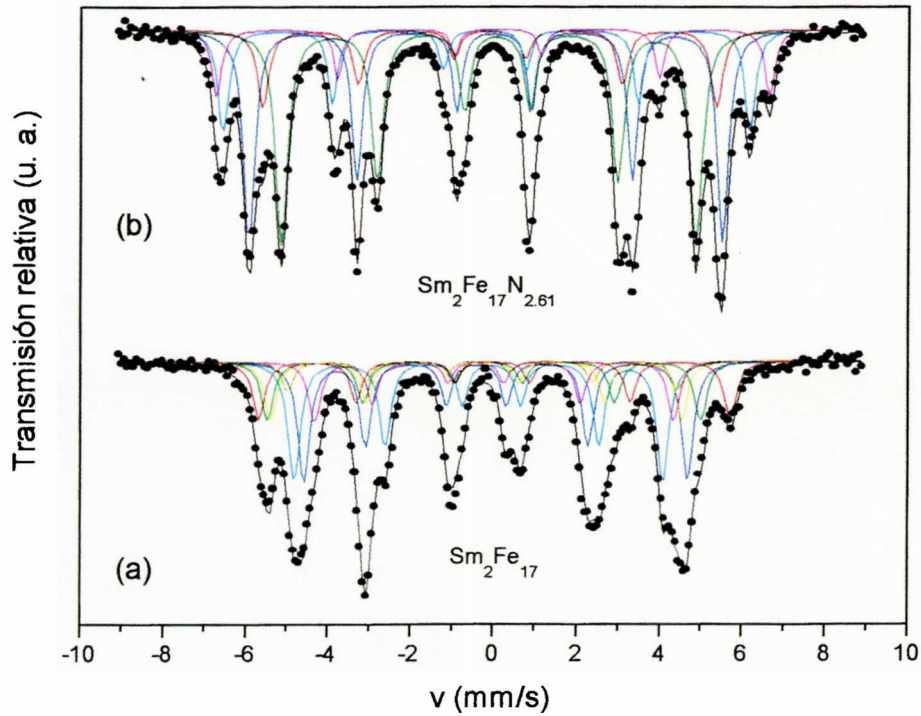
Parámetro	Compuesto			6c		9d		18f		18h
d (Å)	Sm_2Fe_{17}	Sm	1	3.07	2	3.30	2	3.06	1	3.08
			1					1	3.19	
			1					1	3.25	
		6c	1	2.39	2	2.62	2	2.73	1	2.65
		9d	3	2.62			2	2.43	2	2.46
		18f	6	2.73	4	2.43	2	2.46	2	2.57
		18h	3	2.65	4	2.46	2	2.55	2	2.50
							2	2.650		
	$Sm_2Fe_{17}N_{2.9}$	Sm	1	3.21	2	3.38	2	3.15	1	3.18
			1					1	3.20	
			1					1	3.38	
		6c	2	2.28	2	2.70	2	2.74	1	2.68
		9d	3	2.70			2	2.48	2	2.48
		18f	6	2.74	4	2.48	2	2.487	2	2.61
		18h	3	2.68	4	2.48	2	2.61	2	2.71
						2	2.71		2	2.64
\bar{d}_{Fe-Fe} (Å)	Sm_2Fe_{17}			2.66		2.48		2.57		2.55
	$Sm_2Fe_{17}N_{2.9}$			2.68		2.52		2.60		2.62
$\Delta\bar{d}/\bar{d}(\%)$				0.75		1.77		1.38		2.60

Puede observarse que la \bar{d}_{Fe-Fe} aumenta mas para Fe en los sitios 18h y 9d, y cambia poco para el sitio 4f. Como veremos luego, este será un factor importante en el incremento de los campos hiperfinos.

6.2 Resultados ME

6.2.1 Sm_2Fe_{17}

La Figura 7.3 (a) muestra el espectro ME obtenido a 85 K del compuesto intermetálico Sm_2Fe_{17} . El mismo se ajustó con un programa de cuadrados mínimos, usando formas de línea Lorentzianas. Debido a que el eje de fácil magnetización yace en el plano basal de la celda unidad, los patrones hiperfinos asociados a los sitios de Fe d, h y f se desdoblan, por anisotropía magnética, cada uno de ellos en dos grupos en relación 2:1. Por esta razón, el espectro de la fase 2:17 fue ajustado con siete sextetes independientes, cuyas intensidades relativas estaban fijadas en relación con las poblaciones cristalográficas (1:2:2:4:2:4:20 para los subspectros 9d₃, 9d₆, 18f₆, 18f₁₂, 18h₆, 18h₁₂, y 6c). Los corrimientos isoméricos, para los pares de sitios equivalentes (9d₃, 9d₆; 18f₆, 18f₁₂; etc), se supusieron iguales (al menos no había razón para que fueran diferentes) y los anchos de línea (Γ) para



Figuras 6.3: Espectro ME tomado a 85 K de (a) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (b) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.61}$.

todos los subespectros también, obteniéndose el mejor ajuste para $\Gamma = 0.3$ mm/s.

El conjunto de parámetros hfs obtenidos se detalla en la Tabla 2. La Tabla 3 contiene datos extraídos de la literatura sobre los momentos magnéticos calculados (μ) y los volúmenes de las celdas de Wigner-Seitz (V_{WS}), parámetros apropiados para comparar con los hiperfinos obtenidos de los ajustes.

Tabla 2– Parámetros hfs obtenidos del ajuste del espectro EM del $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. En la tercer fila se tabula el campo hf obtenido de promediar los correspondientes a los sitios desdoblados.

Parámetro	6c	9d ₃	9d ₆	18f ₆	18f ₁₂	18h ₆	18h ₁₂
B (Tesla)	35.4	29.3	30.8	32.6	28.8	26.9	29.8
\bar{B} (Tesla)	35.4	30.3		30.0		27.4	
δ_{IS} (mm/s)	0.230	-0.064	-0.064	0.055	0.055	0.027	0.027
ε (mm/s)	0.017	0.034	-0.116	-0.060	0.230	0.210	-0.164

Tabla 3– Momentos magnéticos nucleares de los Fe en distintos sitios y volúmenes de Wigner Seitz. Datos extraídos de la literatura.

Parámetro	Compuesto	6c (4f)	9d (6g)	18f (12j)	18h (12k)
μ (μ_B)	Y ₂ Fe ₁₇ [?]	2.53	1.92	2.25	2
	Y ₂ Fe ₁₇ [72]	2.41	1.91	2.35	2.12
	Gd ₂ Fe ₁₇ [?]	2.38	2.15	2.29	2.06
V_{WS} (Å^3)	Sm ₂ Fe ₁₇ [74]	12.35	11.22	11.7	12d

Como se observa de las tablas, el orden en los campos hiperfinos promedio, no coincide con el de los momentos magnéticos, calculados por teoría de bandas:

$$\mu^{6c} > \mu^{18f} > \mu^{18h} > \mu^{9d}$$

Esto se debe a que el campo hiperfino no mantiene una correlación lineal con el momento magnético. Ésta es una característica común en los compuestos intermetálicos[72][75][76] y contrasta con la suposición ad-hoc, de que el campo hiperfino de los sitios es proporcional a sus respectivos momentos magnéticos, que generalmente se hace cuando se analizan datos EM

En realidad, la interpretación del efecto del entorno químico sobre los campos hiperfinos (B) es complicada, pues existen varias contribuciones:

$$B = B_{cp} + B_{4s} + B_{orb} \quad (6.1)$$

El primero de estos términos, B_{cp} , se origina por polarización, debido al contacto, de las capas 1s, 2s, y 3s del carozo, por el momento 3d y es el único que resulta proporcional al momento 3d, con una constante de proporcionalidad $\simeq -11.3 \text{ T}/\mu_B$ [?]. B_{4s} , se debe a la polarización de los electrones de valencia 4s del mismo átomo, el cual da una contribución positiva al campo magnético transferido por la interacción con los átomos vecinos. El tercer término está relacionado con el momento orbital del Fe, el cual es del orden de $0.1\mu_B$ en intermetálicos ricos en Fe[?]. Los dos últimos no son proporcionales a los momentos magnéticos, con lo cual, tampoco lo es el campo hiperfino total.

Para la asignación de las interacciones hf al Fe en distintos sitios, se ha tenido en cuenta que los momentos de Fe son muy sensibles a la coordinación local y a las distancias con los vecinos próximos. Las Re reducen el momento de sus Fe vecinos[79], mientras que los Fe tienden a incrementarlos. Por esta razón se espera que el sitio 6c tenga el mayor campo hiperfino, puesto que es el que tiene mas hierros vecinos (13) y menos Re (1). Del mismo modo se espera que el sitio 18f ($n_{Fe} = 10$, $n_{Re} = 2$) tenga un B_{hf} mayor que el 18h ($n_{Fe} = 9$, $n_{Re} = 3$). El sitio 9d se distingue por su intensidad del 12j, pero además, se espera que el campo hf sea ligeramente superior, puesto que a pesar de que ambos tienen iguales números de coordinación, las distancias Fe-Fe son $\approx 0.1 \text{ Å}$ mas cortas para el 6c (*dumbell*).

De aquí que el orden en los B_{hf} es:

$$B^{6c} > B^{9d} > B^{18f} > B^{18h}$$

el cual concuerda con resultados de difracción de neutrones para el $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ [?] y cálculos de banda en Y_2Fe_{17} [81].

Este orden, no concuerda con el correspondiente a los momentos magnéticos, debido a que, la contribución al campo hiperfino B_{4s} , es especialmente grande para el sitio 9d[82].

En cuanto a los corrimientos isoméricos, se espera que cuanto mas grande sea V_{WS} mayor sea δ_{IS} . Esto concuerda con lo observado, puesto que el corrimiento isomérico mas pequeño y el mas grande corresponden a los sitios 6c y 9d respectivamente, los cuales tienen los V_{WS} mas grande y mas pequeño respectivamente (ver Tablas 2 y 3).

En la Tabla 2 se dan también, los valores de los corrimientos cuadrupolares, ε (suponiendo $\eta = 0$) :

$$\varepsilon = e^2 Qq \frac{3 \cos^2(\theta) - 1}{2}$$

De la comparación de los corrimientos cuadrupolares de los pares de sitios cristalográficamente equivalentes, se puede estimar la interacción cuadrupolar y el ángulo θ (que forman el efg y el campo hiperfino) para cada uno de los sitios.

Como ya se mencionó, en el $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, el eje de fácil magnetización yace en el plano basal, y yace a lo largo del eje a de la representación hexagonal de la celda unidad romboédrica. Debido a ésto, los campos hiperfinos también serán paralelos al eje a . Para el sitio 6c, el eje principal del tensor gradiente de campo eléctrico, es paralelo al eje c y consecuentemente, forma un ángulo de 90° con el campo hiperfino. El corrimiento cuadrupolar observado para éste sitio es $\simeq 0.017 \text{ mm/s}$, entonces la interacción cuadrupolar $\frac{e^2 Qq}{2} \simeq -0.017 \text{ mm/s}$.

Para el sitio 18f, el eje principal del efg se espera que sea paralelo al enlace 18f-9e-18f y que pase entre los dos sitios 6c. De acuerdo a ésto, en doce de los 18 Fe f el efg será paralelo al campo hf y para los restantes 6, formará un ángulo de 60° . Del corrimiento cuadrupolar medido para los $18f_{12}$, se obtiene un valor de $\simeq 0.23 \text{ mm/s}$ para la interacción cuadrupolar. Ésto es consistente con el valor medido del desdoblamiento cuadrupolar para la fase paramagnética $\text{Nd}_2\text{Fe}_9\text{Al}_8$ (0.65 mm/s). Del valor de ε para los $18f_6$ se obtiene un valor de 66° para el ángulo, el cual no es muy diferente del valor esperado para el mismo (60°).

Para el sitio 18h, es difícil determinar cual es la dirección del eje principal del efg. Los valores de ε , aquí obtenidos, guardan un excelente acuerdo con los reportados por Hu et al[83].

6.2.2 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.61}$

Tabla 4— Parámetros hf obtenidos del ajuste del espectro EM del $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.61}$ y algunos datos útiles para la discusión de los mismos.

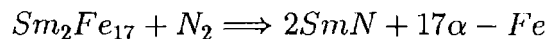
Parámetro	6c	9d	18f	18h	Promedio
B_{hf} (Tesla)	41.6	39.5	35.5	31.1	35.4
δ_{IS} (mm/s)	0.27	0.02	0.13	0.21	0.15
ε (mm/s)	-0.067	0.013	-0.107	-0.106	
nn Fe	13	10	10	9	
nn Sm	1	2	2	3	
nn N (o)	0	0	1	1	
V_{WS} 295 °C (Å^3)??	10.28	8.92	9.21	9.58	12.43

El espectro ME del $Sm_2Fe_{17}N_{2.61}$ y su correspondiente ajuste se muestran en la Figura 7.3 (b). Los parámetros hf y algunos datos adicionales se dan en la Tabla 4. En este caso, el eje de fácil magnetización está a lo largo del eje c, por lo que el espectro se ajusta solo con cuatro interacciones, correspondientes a los cuatro sitios cristalográficamente inequivalentes, y uno adicional correspondiente al $\alpha - Fe$ (su origen se discutirá mas adelante). Con la restricción que las áreas de las cuatro interacciones asociadas a sitios de Fe de la estructura 2:17 satisfagan la relación 18:18:9:6, el ajuste queda casi unívocamente determinado (no se presta al gran número de posibilidades presentes como en el caso del compuesto sin nitrógeno). La asignación de las interacciones que corresponden a los sitios 6c, y 9d se hace teniendo en cuenta las poblaciones de éstos sitios. En cuanto a las componentes de mayor área se ha asignado la de mayor campo hf al hierro en el sitio 18j, teniendo en cuenta que es el que tiene mas vecinos Fe.

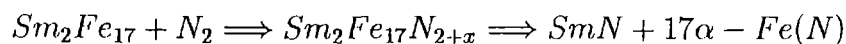
Los corrimientos isoméricos obtenidos del ajuste de cuadrados mínimos, siguen el mismo orden que los V_{WS} correspondientes (ver Tabla 4), $\delta_{6c} > \delta_{18h} > \delta_{18f} > \delta_{9d}$, pero, como veremos luego, el cambio experimentado por los mismos por efecto de la nitrogenación no puede explicarse teniendo en cuenta sólo el cambio de volumen.

De los valores para el corrimiento cuadrupolar obtenidos, y teniendo en cuenta que el eje principal de el efg forma un ángulo de 0^0 en el caso del Fe 6c, y de 90^0 para los 9d, 18h y 18f, se obtienen los siguientes valores para los desdoblamientos cuadrupolares: -0.067, -0.026, 0.214 y 0.212 para los sitios 6c, 9d, 18f y 18h respectivamente.

La presencia de $\alpha - Fe$, se asocia a una reacción de desproporcionamiento:



o



Este aspecto se discutirá en la sección 7.2.4.

6.2.3 Relación entre la variación de los parámetros hf y los efectos de la inserción de nitrógeno

En general, se supone, que hay principalmente dos efectos competitivos producto de la inserción de intersticiales (N, C, H):

(i) Un incremento del volumen de la muestra, el cual es substancial para N y C ($\approx 6\%$) y mucho menor para H ($\approx 2\%$). Se produce un aumento de las distancias Fe-Fe, el cual incrementa los momentos magnéticos del Fe y las interacciones de intercambio de éste con sus vecinos, y disminuye la densidad de electrones en el núcleo.

(ii) Una hibridización entre los átomos intersticiales y sus vecinos Fe, la cual reduce el momento magnético de estos últimos.

Cada sitio de Fe, en la estructura 2:17, se perturbará de distintas maneras (por la inserción del intersticial), dependiendo de los cambios relativos en las distancias con sus vecinos (en especial de los Fe), y de la presencia o no de vecinos N.

De acuerdo a ésto, el cambio en el campo hiperfino resultante sería:

$$\Delta B = \Delta B^V + \Delta B^H$$

donde ΔB^V es el cambio debido al efecto de volumen (expansión de la red) y ΔB^H el que se origina por efecto de la hibridización.

Algo similar resulta en el cambio en el corrimiento isomérico:

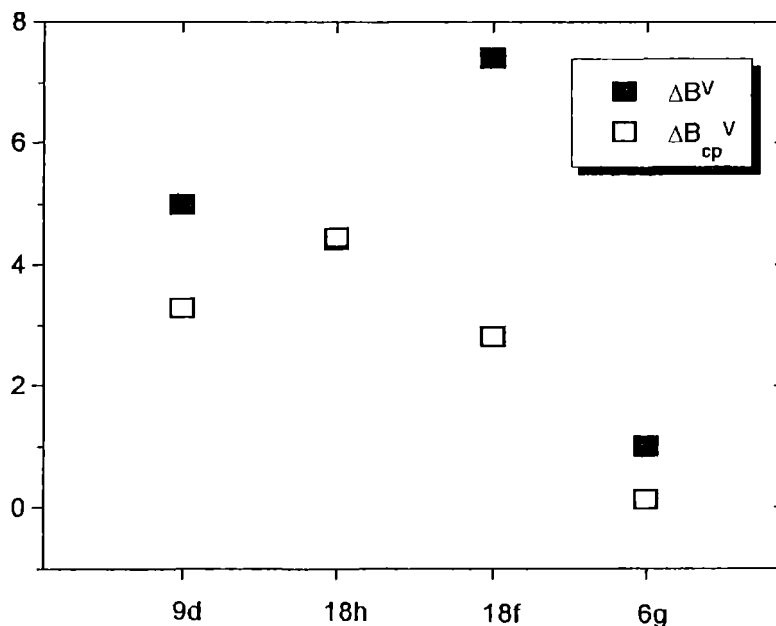
$$\Delta\delta_{IS} = \Delta\delta_{IS}^V + \Delta\delta_{IS}^H$$

Beuerle y Fähnle[?], han realizado cálculos teóricos para distinguir efectos de volumen, e hibridización en los momentos magnéticos y en los campos hiperfinos para Y_2Fe_{17} e $Y_2Fe_{17}N_3$. En la Figura 7.4 se grafica el efecto de la expansión de volumen por la inserción de nitrógeno en el campo hiperfino total (B^V) y en el término B_{cp} (B_{cp}^V) (ver ecuación 7.1), sin tener en cuenta la influencia de la hibridización.

Como se esperaba, la expansión de volumen origina un aumento de los campos hf de todos los sitios. El hecho que no se observe la misma correlación entre los ΔB_{cp}^V y los ΔB^V , muestra que el cambio de volumen afecta también al termino de valencia B_{4s} , especialmente el del sitio 18f.

Recordemos, que la contribución al campo hiperfino B_{cp} , es proporcional al momento magnético, de manera que el ΔB_{cp}^V debe serlo a $\Delta\mu^V$. Por otro lado, la variación relativa de los momentos magnéticos está directamente relacionada con el cambio relativo en las distancias Fe-Fe promedios (ver Figura 7.5).

Acorde a estos resultados podemos decir que el efecto del volumen en los incrementos de los campos hiperfinos de los sitios 6c, 18h, y 9d, proviene principalmente del aumento de los momentos magnéticos, originado por incrementos en las distancias promedios de cada sitio con sus vecinos Fe, mientras que en el sitio 18f también se origina en un aumento de la contribución de valencia.

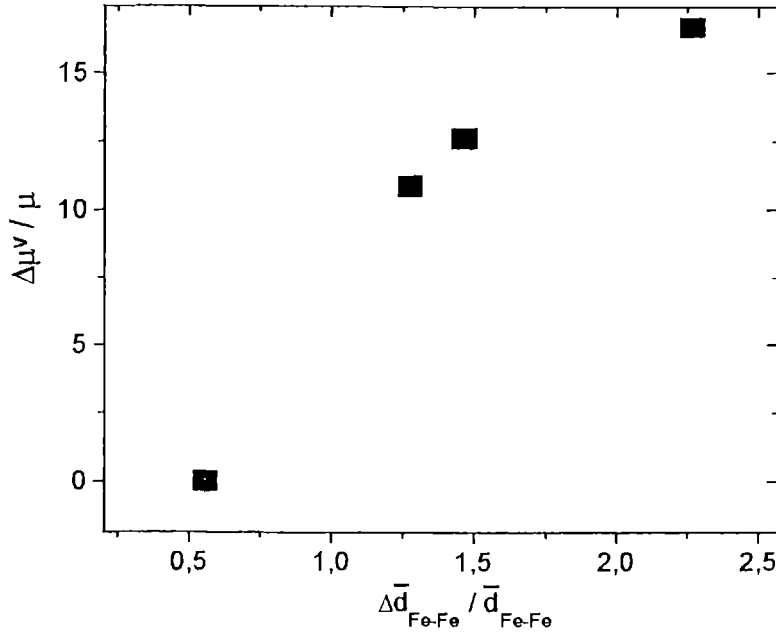


Figuras 6.4: Incremento en el campo hiperfino total, y en el término de contacto por efecto de la expansión de volumen calculados a partir de datos publicados para el Y_2Fe_{17} obtenidos por teoría de bandas[?].

El efecto de la hibridización, provoca una disminución de los campos hiperfinos de los Fe que tienen vecinos N (18h y 18f). Sin embargo en el trabajo citado se dice que la cuantificación del efecto está sobreestimada, probablemente debido al solapamiento de las esferas atómicas de los átomos intersticiales con las de sus vecinos Fe.

En la Figura 7.6 se grafican las variaciones relativas de los campos hiperfinos observadas experimentalmente (por EM) por nitrógenación de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, y las teóricas calculadas para el caso del Y_2Fe_{17} teniendo en cuenta solo el efecto de volumen. Se observa que el incremento relativo en los campos hiperfinos experimentales concuerda con la tendencia en los teóricos para los sitios c y d. Para los f y h el incremento es menor que el esperado debido al efecto de la hibridización.

Tabla 5—



Figuras 6.5: Variación relativa del momento magnético, por efecto de la expansión de volumen, en función de la correspondiente a la distancia Fe-Fe promedio.

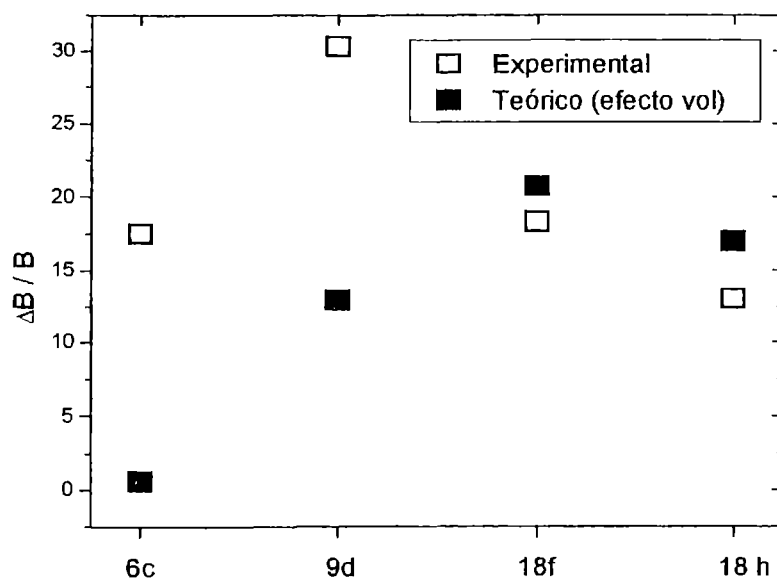
Parámetro	6c	9d	18f	18h	Promedio
$\frac{\Delta H_{hf}}{H_f} (\%)$	17.5	30.3	18.3	13	19
$\Delta \delta_{IS}$	0.03	0.09	0.07	0.18	0.11
	0.56	1.47	1.28	2.27	3.05
$\frac{\Delta V_{WS}}{V_{WS}} (\%)$	5.54	6.1	3.096	5.65	3.7
	0.75	1.766	1.38	2.60	

En la Tabla 5 se dan los cambios en los corrimientos isoméricos,

$$\Delta \delta_{IS} = \delta_{IS}^{Sm_2Fe_{17}N_{2.61}} - \delta_{IS}^{Sm_2Fe_{17}}$$

para cada sitio, y el correspondiente cambio relativo en los volúmenes de las celdas de Wigner Seitz. Se observa, que el incremento en el corrimiento isomérico no se puede explicar teniendo en cuenta sólo cambios de volumen. Por ejemplo, el corrimiento isomérico del sitio 18h sufre un incremento mucho mayor que el del sitio 6c, pero el incremento de V_{WS} del primero es menor que el del segundo. Ésto se debe a la influencia del N vecino en el δ_{IS} .

Para entender el efecto de la nitrogenación en el δ_{IS} de un sitio individual de Fe hay que tener en cuenta ambos factores, el incremento de volumen luego de la



Figuras 6.6: Cambio relativo de los campos hiperfinos (cuadrados llenos) calculados teniendo en cuenta sólo el efecto de la expansión de la red, (cuadrados vacíos) experimentales observados por EM.

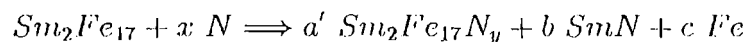
nitrogenación y la presencia de átomos de nitrógeno vecinos. Por un lado, la red se expande al absorber N, y la densidad electrónica en el núcleo decrece dando lugar a corrimientos isoméricos mas grandes. Además, el efecto del N (el cual es altamente electronegativo) en la estructura electrónica del átomo sonda, también resulta en un incremento en δ (en los sitios que tienen N próximos). Los sitios 6c y 9d, no tienen nitrógenos vecinos, por lo que se espera observar solo la influencia del volumen en el incremento del δ_{IS} . Por el contrario, como se muestra en la tabla ... el cambio de volumen para el sitio 18f es negativo, por lo que el único factor que influye en el aumento del δ_{IS} es la presencia del nitrógeno vecino. Para el sitio 18h, es el efecto combinado de ambos factores. Estimando el incremento debido al volumen de los valores de los δ_{IS} de los sitios 6c y 9d, puede calcularse cual es el $\Delta\delta_{IS}$ debido a la presencia de un N primer vecino. El valor obtenido es 0.104 mm/s, y se llega al mismo valor utilizando $\Delta\delta_{18h}$ ó $\Delta\delta_{18f}$. Este valor se asemeja al reportado para el hidrógeno ($\approx \frac{0.1mm/s}{vecino H}$).

6.2.4 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ $0 < x < 2.61$

Los espectros con concentraciones intermedias de nitrógeno (ver Figura 7.7) pudieron ser bien reproducidos como superposición de tres subespectros, uno de ellos correspondiente al hierro en fase α , otro que daba cuenta de una región sin nitrógeno ($x \approx 0$) y el restante, a una región totalmente nitrogenada ($x \approx 2.61$). Estos últimos estaban simulados a partir de los datos EM obtenidos para la aleación de partida ($x=0$) y para el $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.61}$ (figuras..). Los parámetros a ajustar eran las intensidades relativas, los corrimientos isoméricos, los campos hiperfinos de las tres componentes (en los simulados eran los valores promedio), los anchos de línea, y corrimiento cuadrupolar de la interacción asociada al Fe. De esta manera se obtuvo un conjunto de ajustes satisfactorios.

Estos resultados soportan la descripción inicial del sistema parcialmente nitrogenado en término de dos regiones: una nitrogenada (RN), la cual se supone que contiene el número máximo de nitrógenos que la red puede acomodar y otra no nitrogenada (RNN).

De esta manera se podría describir el proceso por la reacción en estado sólido:

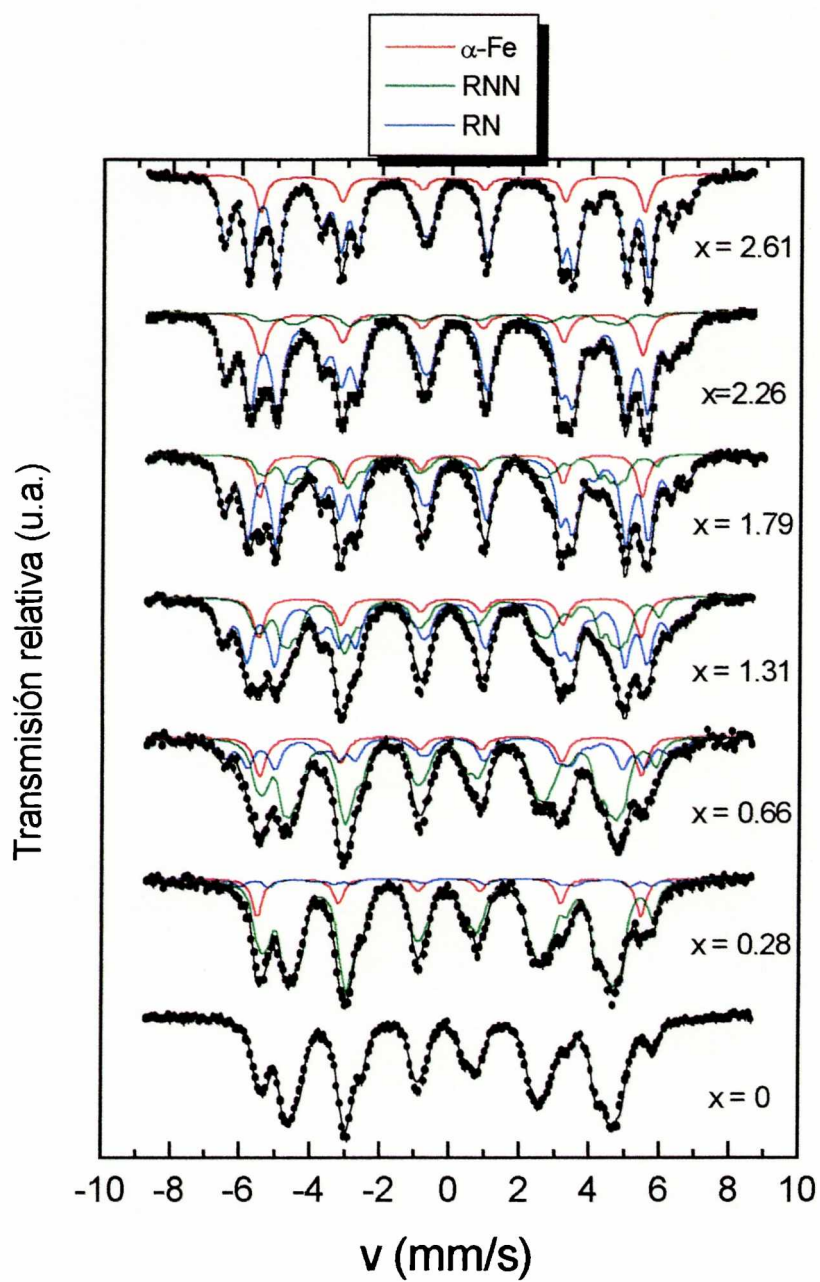


en la cual el desproporcionamiento observado en la etapa inicial se ha tenido en consideración.

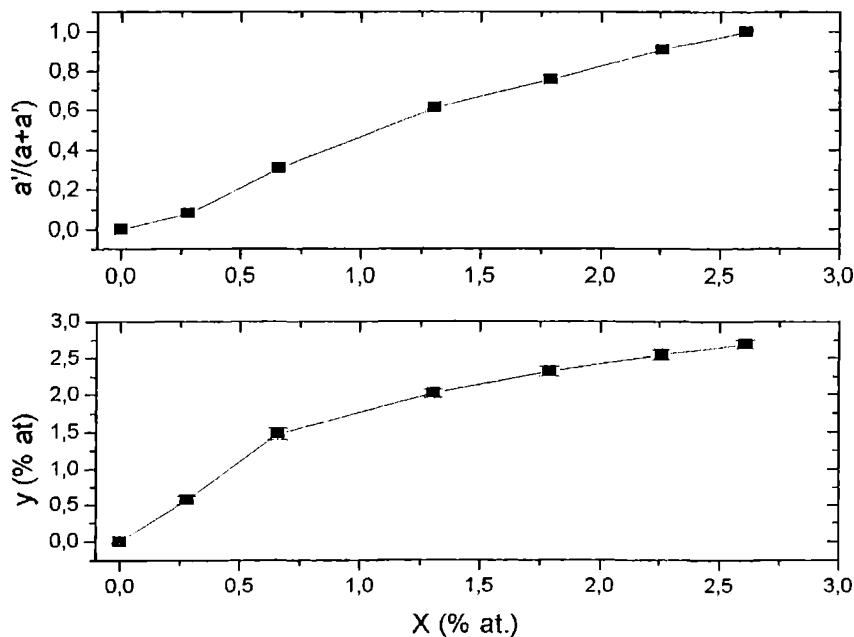
La configuración RN/RNN ha sido también observada en $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ [58], $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ [?] y $\text{Dy}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ [?]. Se ha encontrado que:

- durante el proceso de nitrogenación se produce el crecimiento de la parte nitrogenada, sin que cambie la distribución de N en esta región.
- la reacción de nitrogenación avanza desde la superficie hacia el interior de la partícula.
- hay dos tipos de N en los nitruros 2:17, los inmóviles los cuales se ubican en los huecos octaédricos (9e) y los móviles ($\approx 4-7$ % del total de átomos absorbidos), probablemente ocupando sitios tetraedrales (18g). Cada átomo individual N es móvil al principio y difunde por un cierto período de tiempo y luego, cuando éste ocupa un hueco octaédrico queda inmovilizado. La ocupación completa de los huecos 9e cerca de la región superficial, hace que los átomos de N (móviles) migren distancias mayores hasta encontrar un sitio 9e vacío, y así continúa el proceso de nitrogenación.
- tratamientos térmicos durante tiempos largos no resultan en una redistribución de los átomos de N en los sitios intersticiales octaédricos (9e), indicando que éstos quedan atrapados por la red.

Los resultados ME obtenidos son consistentes con la existencia de una configuración RN/RNN. Desde las primeras etapas de la nitrogenación, los campos



Figuras 6.7: Espectros EM tomados a 85 K para $x = 0$, $x=2.61$ y concentraciones intermedias de nitrógeno.

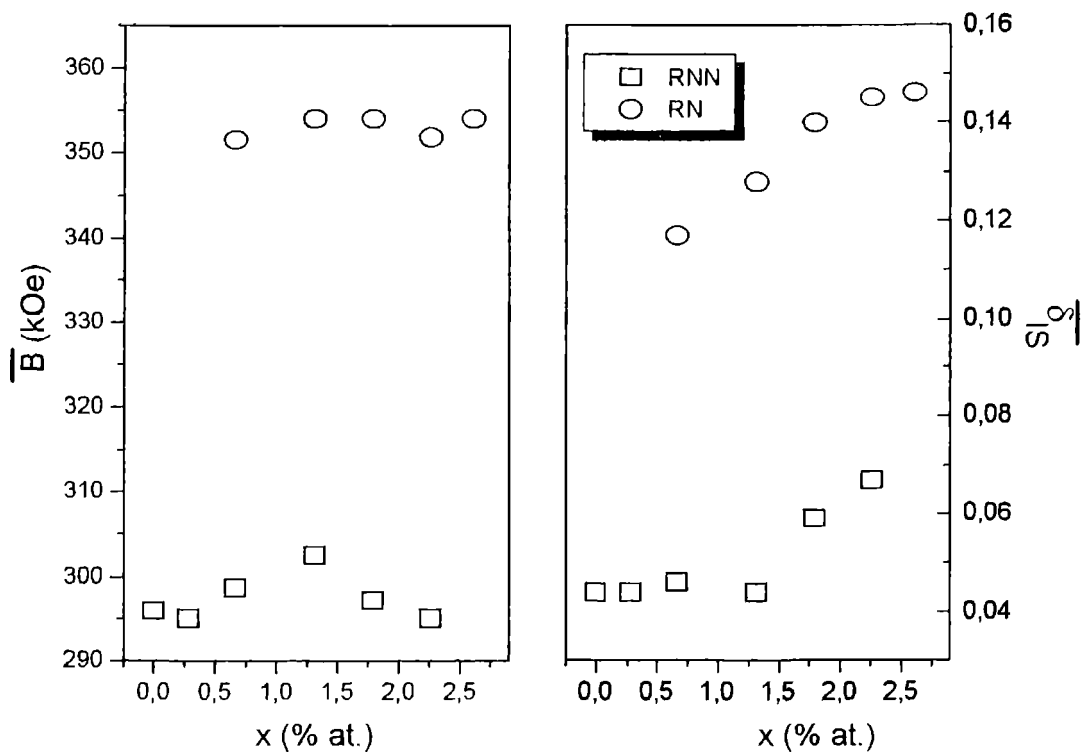


Figuras 6.8: Fracción de fase nitrogenada (superior) y concentración promedio de nitrógeno de la RN (inferior), calculadas a partir de resultados ME.

hiperfinos correspondientes a Fe en la RN son muy próximos a los que se obtenían de esa zona luego de la nitrogenación completa. Ésto es indicativo de que, o bien la RN tiene un alto contenido de nitrógeno desde las etapas iniciales, o que la misma ha sufrido una expansión de volumen del orden a la que se tiene luego de la nitrogenación total. Para corroborar estas hipótesis se calcula la concentración promedio de N (y) en la RN para composiciones intermedias de N. Ésto se hizo, suponiendo válida la reacción...y haciendo uso de los coeficientes a , a' y c obtenidos de los ajustes (x es conocido). El gráfico de esta cantidad y también el de $a' / a+a'$ en función del contenido total de nitrógeno (x) se muestran en la Figura 7.8.

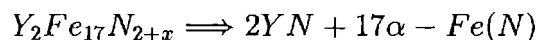
Se observa que el contenido de nitrógeno de RN aumenta rápidamente hasta $\approx 1,5$ at por fórmula unidad ($x \simeq 0,66$) y que luego, el aumento se produce a un ritmo mas lento hasta alcanzar un valor de $\approx 2,68$ (sin que quede región de la muestra libre de nitrógeno).

Este comportamiento puede relacionarse con lo observado en medidas NMR espín-eco ^{89}Y sobre $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$. En éstas, para concentraciones intermedias de N ($0 < x < 2,8$) se tiene que la señal proveniente de Y con dos N vecinos, Y(2), crece a expensas de la correspondiente a 0 vecinos N, Y(0), y que, finalmente queda solo



Figuras 6.9: Parámetros hiperfinos promedio obtenidos de los ajustes ME para la región nitrogenada (RN) y para la no nitrogenada (RNN).

Y(2). A Y(2) la asocian con Y en RN y a Y(0) con Y en la RNN. De acuerdo a estos resultados, solo dos de los tres huecos octaédricos que rodean al Y se ocuparían. La razón por la que no se llena el tercero sería debido a que, con la ocupación de dos Y, la red se distorsiona impidiendo la ocupación del tercero. Se observa, que el contenido de la fase $\alpha - Fe$ crece con el de N, lo cual interpretan como proveniente de la descomposición del $Y_2Fe_{17}N_x$, cuando x supera el valor 2, según la reacción:



Por otro lado, estudios NMR espín-eco ^{147}Sm y ^{149}Sm realizados sobre $Sm_2Fe_{17}N_x$, indican la presencia de Sm con 2 vecinos N, Sm (2), y con 0 vecinos N, Sm(0), para x=0.4, 1.2 y 2 (en coincidencia con los resultados en Y), pero en la muestra con x=2.5 se observa solo una señal asociada a Sm con 3 Y vecinos.

El crecimiento rápido de y hasta $\approx 1.5-2.03$ y el mas lento para y mayores y los resultados NMR descriptos serían indicativos de que primero se llenan dos de

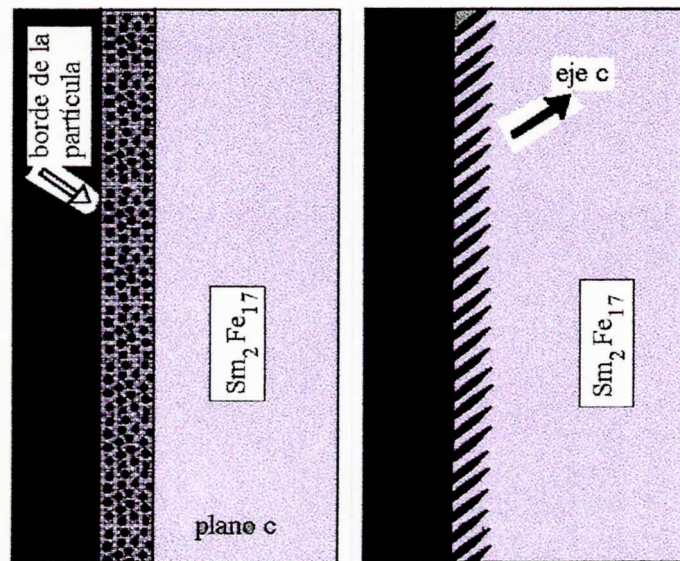
los tres huecos octahédricos que rodean a la Re, y que luego ($y > 2$) se completa el tercero. Pero, de los cálculos realizados a partir de los datos EM, se encuentra que en las primeras etapas de nitrogenación al contenido promedio de nitrógeno en la RN es inferior a dos, por lo que se deduce que hay zonas con menos de dos nitrógenos por fórmula unidad (las cuales contribuyen con Fe resonantes al subespectro RN). El hecho que por NMR no se observe una señal (apreciable) correspondiente a Re(1), hace pensar, que se trataría de la presencia de regiones con 0 N vecinos próximos a la Re. Pero para que hierros en zonas sin N tengan campos hiperfinos promedios del orden de los de Fe en la zona nitrogenadas, deberían haber sufrido un incremento de volumen, y de aquí un aumento en las distancias Fe-Fe semejante al que se tiene por la inserción de los átomos de N. Como vimos, el efecto de la expansión de la red, es el factor determinante en el incremento de los campo hiperfino promedio, por lo que hierros sin N vecinos, por el solo efecto de la expansión de la red podrían presentar campos hiperfinos semejantes a los de la zona completamente hidrogenada. Es mas, el efecto de hibridización que causan los N sobre sus vecinos Fe, disminuye los momentos magnéticos, por lo que si solo se tienen el efecto de la expansión de la red se espera tener campos aún mayores (sin N).

Los parámetros hiperfinos promedio en RNN (ver Figura 7.9) confirman esta hipótesis, puesto que para $x < 1.5$ ($y < 2$), se observa un incremento del \bar{B}_{hf} de la RNN, alcanzando valores superiores al que se obtiene de la RN, mientras que el $\bar{\delta}_{IS}$ prácticamente no cambia (se recuerda que es la presencia de N vecinos el principal factor en el incremento del δ_{IS}). Estas zonas altamente distorsionadas, sin N, podría estar ubicadas en las interfases entre RN/RNN, las cuales representan una considerable fracción de la muestra, especialmente en las primeras etapas de nitrogenación, si se tienen en cuenta la naturaleza anisotrópica de la difusión de N[?]. La observación de patrones de dominio Bitter indica, que la difusión de N en el plano perpendicular al eje c, es isotrópica mientras que a lo largo de c, exhibe dominios tipo líneas paralelas, con profundas longitudes de penetración. La Figura 7.10 muestra un diagrama esquemático de la situación observada en las primeras etapas de nitrogenación.

Los Sm que se encuentran en la zona expandida, pero sin nitrógenos próximos, contribuirán a la señal Sm (0) en el espectro NMR. De aquí, la diferencia entre los resultados ME y NMR. Por ejemplo, para $x \approx 1.31$ la fracción de Fe en RN es mayor que la de Fe en RNN, mientras que $Sm(0) > Sm(2)$ en el espectro NMR.

De acuerdo a lo discutido, teniendo en cuenta que en la RN, para $y < 2$ ($x < 1.5$)

- hay u Sm con 2 vecinos N y v con 0,
- suponiendo que Sm (1) y Sm(3) son cero (aunque probabilísticamente no lo son)



Figuras 6.10: Diagrama esquemático de los patrones de domino Bitter, para partículas de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ nitrogenadas (etapas iniciales).

- la concentración promedio de nitrógeno (en RN) es y (estimada por ME):

$$y = \frac{u \times 2 + v \times 0}{u + v}$$

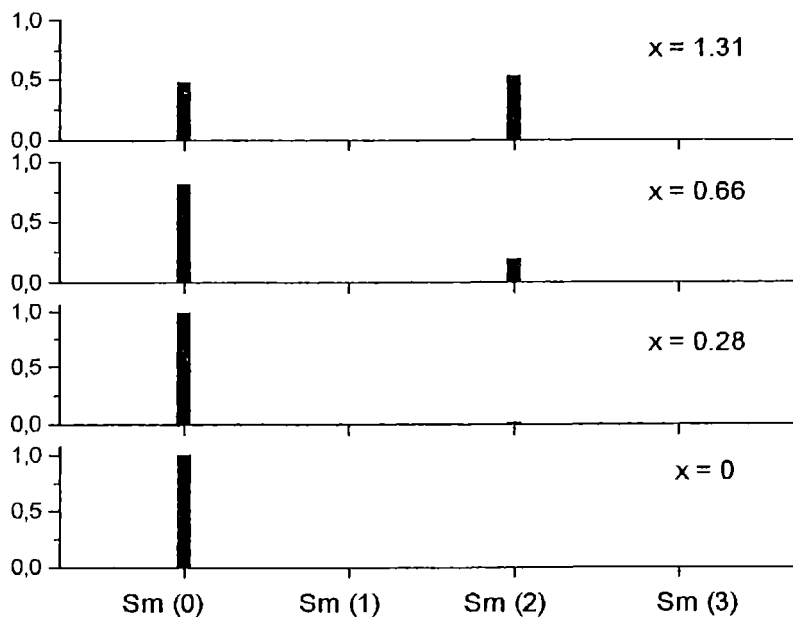
- y

$$u + v = \frac{a'}{a + a'}$$

se realiza un histograma. El resultado, es el que se muestra en la Figura 7.11. Éste, presenta un buen acuerdo con lo observado por NMR para el Sm y el Y.

Para $x > 1.5$, la concentración de N promedio en la RN supera a dos. Esto puede obedecer a diferentes razones:

- porque cuando se calcula y se supone que en la RNN no hay nada de N, y puede no ser estrictamente así,
- porque hay zonas con tres N por fórmula unidad (contrariamente a lo que se observa en el caso del Y),
- o porque hay N ocupando otros intersticios (los tetraedrales 18g, por ejemplo).

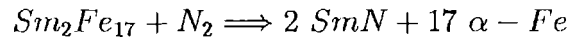


Figuras 6.11:

En cuanto, a la última suposición, se puede decir que experimentos realizados en Y [ref], indican que el número de N ubicados en sitios 18g se estima en 4-7% del total de N absorbido por la muestra, a pesar de que el hueco es pequeño como para estar ocupado por N en forma estable. Si ésto fuera así, se tendría que solo 0.1-0.18 de los N/fórmula unidad estarían en sitios tetraédricos, lo que no alcanzaría para dar cuenta de los 0.68 (excedente a 2) que sobran en el caso de $y \approx 2.68$.

De la primera de las suposiciones, se puede decir, que es posible que la RNN tenga algunos nitrógenos en las últimas etapas del proceso de nitrógenación. Ésto se manifiesta en el aumento del corrimiento isomérico promedio que se observa (ver Figura 7.9) para $x > 1.5$ ($y > 2$). Pero para el caso en que $x = 2.61$ % at. la concentración promedio en la RN es ≈ 2.68 , y no se tiene RNN, con lo cual hay un excedente de 0.68 N/fórmula unidad. Si se tiene en cuenta la posible ocupación de sitios tetrahédricos, quedan 0.5-0.58 N/fórmula unidad, resultando en 50-58 % de Sm con 3 vecinos N (ocupando sitios octahédricos). Esto explicaría la presencia de una señal correspondiente a Sm (3) en los resultados NMR[?], pero, estaría en contraposición con los resultados en Y[58]. El desacuerdo podría deberse a la diferencia en los sistemas. La red 2:17 en el caso de Y ($a = 8.48$ nm, $b = 8.26$) tiene parámetros menores que para el Sm ($a = 8.54$ nm, $b = 12.43$ nm), y la

expansión de esta última debido a la inserción de N también es mayor ($\Delta V(Y) = 0.375 \text{ \AA}^3$, $\Delta V(Sm) = 0.56 \text{ \AA}^3$). Es posible, que la distorsión en la red en el caso del Y sea suficiente para evitar la ocupación del tercer hueco octaédrico, pero que en la red con Sm, sea posible la ocupación de una fracción de éstos. Evidencia de esto, sería que en los resultados ME surge que el $\alpha - Fe$ se segrega en el comienzo de la nitrogenación y luego la fracción de esta fase permanece prácticamente constante a lo largo de todo el proceso de nitrogenación. Se recuerda que la segregación de hierro se asociaba, en los experimentos con Y, a la descomposición del nitruro debido a un exceso de nitrógeno ($y > 2$). Se podría decir, que la presencia de $\alpha - Fe$ es producto de una reacción superficial, ocurrida en el inicio del tratamiento según:



y no producto de la descomposición de una fase con alto contenido de N.

Suponiendo que para $x > 1.5$ ($y > 2$):

- hay u sitios de Sm con 2 vecinos N, y w con 3
- suponiendo que Sm(0) y Sm(1) son 0 (aunque probabilísticamente no lo son)
- tal que la concentración de N promedio es y

$$y = \frac{2 \times u + 3 \times w}{u + w}$$

- y

$$u + w = \frac{a'}{a + a'}$$

se obtienen los histogramas que se muestran en la figura ...(para $x > 1.5$).

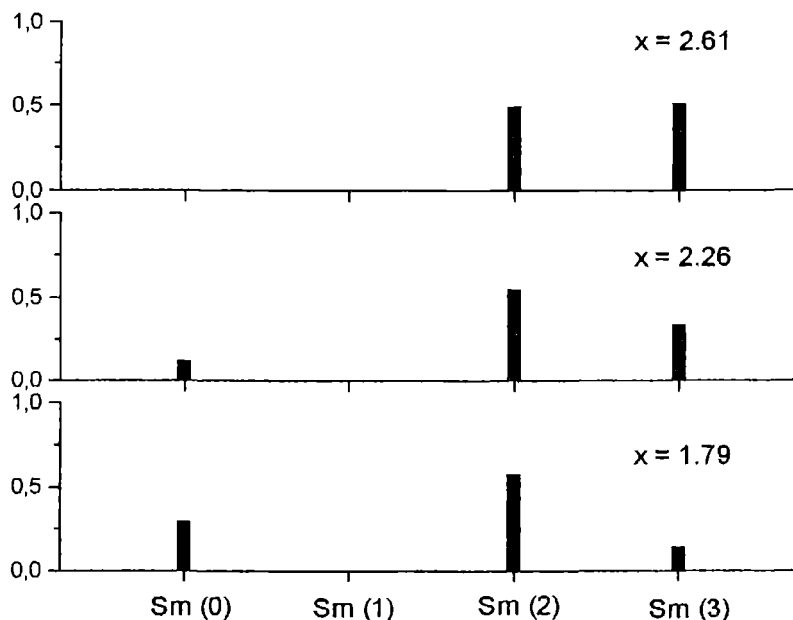
6.3 Conclusiones

En este trabajo se han medido y analizado los espectros ME para el Sm_2Fe_{17} , $Sm_2Fe_{17}N_{2.61}$, y para concentraciones intermedias de nitrógeno.

El análisis de los espectros de los compuestos Sm_2Fe_{17} , $Sm_2Fe_{17}N_{2.61}$ se ha realizado con un modelo que se basa en datos cristalográficos y magnéticos. Los resultados obtenidos concuerdan con cálculos de estructura de bandas para compuestos del mismo tipo.

Los campos hf en los diferentes sitios no son proporcionales a los momentos de espín, porque el campo transferido B_4 , es más importante para el sitio 9d, debido a las cortas distancias Fe-Fe, y para los 6c por su alta coordinación con Fe.

El aumento de los campos hiperfinos por efecto de la nitrogenación, se origina principalmente por efecto de la expansión de volumen debido a la inserción de N. Ésta, ocasiona un incremento en los momentos magnéticos de todos los sitios, debido al crecimiento de las distancias promedio Fe-Fe, y en el caso especial de



Figuras 6.12:

los Fe en los sitios 18f, también por un aumento de la contribución de valencia. El efecto químico, ocasiona una disminución de los campos h_f de los sitios que tienen un vecino N (18h y 18f), debido a la hibridización.

El campo h_f promedio aumenta un 19 % y el crecimiento es anisotrópico, registrándose un incremento relativo mayor para el sitio 9d. Ésto es consistente con los cambios en las distancias Fe-Fe promedio calculadas, los cuales crecen de una manera significativa para Fe en los sitios 9d y 18h, pero el efecto del N vecino para este último hace que el campo h_f de ese no aumente tanto como el del 9d.

El incremento en los corrimientos isoméricos es mayor que el que se espera por una expansión de volumen. Hay que tener en cuenta también el efecto de tener un vecino N. En estos casos hay una transferencia de electrones desde los orbitales 2p del N a los 3d del Fe vecino. Se encuentra que el hecho de tener un vecino N incrementa el corrimiento isomérico en 0.103 mm/s.

Los espectros ME para concentraciones intermedias de nitrógeno pueden ser simuladas por superposición de dos patrones, uno de la fase pura y otro de una fase nitrogenada altamente distorsionada.

Se encuentra que la concentración de nitrógeno en la parte nitrogenada crece rápidamente hasta que se ocupan 2 de los 3 huecos octaedrales, y luego, el ritmo decrece. En el estado final, se tiene que al menos un 50 % de los átomos de

Sm tienen tres vecinos N. Esto, contrasta con resultados obtenidos por NMR para $Y_2Fe_{17}N_{2.8}$ en los cuales no se detectan sitios de Y con tres vecinos N. La diferencia podría provenir del hecho que el Sm_2Fe_{17} posee parámetros de red mas grandes y experimenta una expansión de red superior a la de la red 2:17 con Y, por la inserción de N.

Por último, podemos decir que estos resultados no soportan el modelo de la difusión libre y homogénea.

Capítulo 7

Conclusiones

Este trabajo se enfocó en sistemas ferromagnéticos duros y en algunos procesos empleados para obtener materiales apropiados para la fabricación de imanes permanentes, tales como el proceso de incorporación de nitrógeno en $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ y aspectos termodinámicos y cinéticos de la reacción HDDR, en sistemas $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. El estudio de la aleación mecánica de Fe, B, Nd para producir ésta última fase condujo también a problemas de descomposición y contaminación que se hizo conveniente profundizar.

A continuación se resumen las conclusiones más importantes de esta tesis.

La técnica ME resultó muy apropiada para estudiar cinéticas de recombinación y desproporcionamiento en sistemas Nd-Fe-B, y en lo que respecta a los estudios de difusión de nitrógeno en $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Para ambos casos se desarrolló un método de ajuste que permite procesar la información sin tener la dificultad de tener un número muy grande de parámetros.

En los experimentos HDDR, se observó que en los polvos sometidos a un ciclo completo, sólo se producen cambios en la microestructura de los mismos, convirtiendo los granos grandes de la fase original $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ en un material de tamaño submicrométrico.

Para el desproporcionamiento, se observó que en las aleaciones con Co, hay un rango de temperaturas en el cual es posible controlar la reacción y tener la coexistencia de las fases desproporcionada y recombinada. Ésto constituye un aspecto importante para la preparación de imanes anisotrópicos por esta ruta.

Se determinó el exponente cinético de la exponencial de Avrami ($n \simeq 1$) para la reacción de recombinación. A partir de ésto se pudo proponer un modelo para la nucleación y crecimiento de la fase recombinada. También se obtuvo la energía de activación para la reacción. La determinación de estos parámetros resulta necesaria para convertir los experimentos de laboratorio a procedimientos aplicables a escala industrial.

Se encontró que el efecto de la descomposición de fases precursoras es un inconveniente en lo que respecta a la preparación de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ por métodos mecánicos. También lo es la contaminación con oxígeno e hierro de las her-

ramientas de molido en tratamientos prolongados. A partir de esto se encontró que las condiciones óptimas para preparar el intermetálico deseado consistían en tratar mecánicamente una mezcla de α -Fe, Nd y B durante 10 horas y luego someterla a un breve tratamiento térmico (≈ 30 min) a 800 °C.

Se ha realizado un estudio por EM sobre el compuesto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ y sus nitruros ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ $0 < x \leq 2.61$).

El análisis de los espectros de los compuestos $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.61}$ se realizó con un modelo que se basa en datos cristalográficos y magnéticos. Los resultados obtenidos concuerdan con cálculos de estructura de bandas para compuestos del mismo tipo. Se relacionó el cambio observado en los parámetros hiperfinos con los efectos provocados por la inserción de nitrógeno en la red 2:17.

Para composiciones intermedias de nitrógeno, los resultados EM son consistentes con el modelo que propone la coexistencia de una región nitrogenada y otra sin nitrógeno. Se encontró, que un procesamiento apropiado de los datos obtenidos lleva a un buen acuerdo con los resultados NMR previamente publicados.

Bibliografia

- [1] A. Vértes, L. Korecz, and K. Burger, *Mössbauer Spectroscopy*, (Elsevier, Amsterdam, 1979)
- [2] G.J. Long, and F. Grandjean, in *Supermagnets, Hard Magnetic Materials*, edited by G.L. Long and F. Grandjean (Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1991) Pag. 355.
- [3] A.F. Cabrera, Tesis Doctoral, UNLP 1998.
- [4] S.M. van Eek, Tesis Doctoral, UNLP 1997.
- [5] T. Takeshita and R. Nacayama. *Proc. 10th Int. Workshop Rare-Earth Mag. and Their Appl.*, (1989), 551.
- [6] P.J. McGuinness, X.J. Zhang, X.J. Yin and I.R. Harris, *J. Less-Common Metals*, **158** (1989) 359.
- [7] P.J. McGuinness, X.J. Zhang, H. Forsyth and I.R. Harris, *J. Less-Common Metals*, **162** (1989) 379.
- [8] J. Zbiral, G. Jangg, and G. Korb, *Mater. Sci. Forum* **88-90** (1992) 19.
- [9] L. Schultz, *J. Appl. Phys.*, **61** (1987), 280.
- [10] Klug and Alexander, in "X-Ray Diffraction ", 619.
- [11] S.Hirosawa, Y. Matsuura, H. Yamamoto, S. Fujimura and M. Sagawa. *J. Appl. Phys.*, **59** (1986), 873.
- [12] M.Sagawa, S. Fujita, N. Togawa, H. Yamamoto and T. Matsuura. *J. Appl. Phys.* **55** (1984), 2083
- [13] J.J. Croat, J.F. Herbest, R.W. Lee and P.E. Pinkerton. *J. Appl. Phys.*, **55** (1984), 2078.
- [14] R. Nakayama and T. Takeshita, *J. of Alloy and Compounds*, **193** (1993) 259.

- [15] H. Nakamura, R. Suefuji, D. Book, S. Sugimoto, M. Okada, and M. Homma, *Proc. 14th Int. Workshop Rare-Earth Mag. and Their Appl.*, São Paulo, Brasil (1996) 247.
- [16] M. Uehara, H. Tomisawa, and S. Hirosawa, *IEEE Trans. Mag.*, **29** (1993) 2270.
- [17] J.F. Herbst, "Structural Characteristics and Rapid Solidification of Nd₂Fe₁₄B-type Permanent Magnet Materials", in *Supermagnets, Hard magnetic Materials*, G.J. Long and F Grandjean, eds., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1991) 69.
- [18] O.A. Pringle and G.J. Long, "Mössbauer effect studies of hard magnetic materials", in *Mössbauer Spectroscopy applied to inorganic chemistry*, Vol. 3, G.J. Long and F Grandjean, eds., Plenum Press, New York (1989) 13.
- [19] G.J. Long, and F. Grandjean, *Supermagnets, Hard magnetic Materials*, G.J. Long and F Grandjean, eds., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1991) 355.
- [20] O. Isnard, W.B. Yellon, S. Miraglia, and D. Fuchard, *J. Appl. Phys.* **78**, (1995), 1892.
- [21] R. Nakayama and T. Takeshita, *J. Appl. Phys.* **70** (7), (1991), 3770.
- [22] D.E. Tharp, Y. Yang, O.A. Pringle, G.J. Long, and W.J. James, *J. appl. Phys.* **61** (1987),4334.
- [23] L. Takacs, M.C. Cadeville, and I. Vincze. *J. Phys. F. Metal Phys*, **5** (1975) 800.
- [24] The theory of transformations in metals and alloys. Pergamon, Oxford. (1981), 525.
- [25] M. Matzinger, J. Fidler, O. Gutfleish and I.R. Harris, *IEEE Trans. Mag.*, **31** (1995) 3635.
- [26] M. Dubois and Y.G. Le Caer, *Nucl. Instrum. Methods* **58** (1982) 307.
- [27] B.M. Clemens and J.J. Neumeier, *J. Appl. Phys.* **58** (1985) 4061.
- [28] A.N. Cambell, J.C.Barbour, and C.R. Hills, *J. Mater. Res.* **4** (1989) 1303.
- [29] J. jing, A. Calka, and S.J. Cambell, *J. Phys. Condens. Matter* **3** (1991) 7413.
- [30] S. Suriñach, M.D. Baró, J. Segura, and N. Clavaguera-Mora, *Mater. Sci. Forum* **88-90** (1992) 275.

- [31] H. Shirahata and M. Nagumo, *Rep. Mater. Sci. Technol. Waseda Univ.* **42** (1991) 15.
- [32] V.A. Barinov, G.A. Dorofeev, L. V. Ovechkin, E.P. Elsukov and A.E. Ermakov, *Phys. Stat. Sol. (a)* **123** (1991) 527.
- [33] A. Ermakov, *Mater. Sci. Forum* **88-90** (1992) 577.
- [34] J. Balogh, L. Bujdosó, Gy. Faigel, I. Gránásy, T. Kemény, I. Vincze, S. Szabó and H. Bakker, *NanoStructured Materials* **2** (1993) 11.
- [35] D.L. Beke, H. Bakker, and P.I. Loeff, *Colloq. Phys.* **51** (1990) C4-63.
- [36] H. Bakker and L.M. Di, *Mater. Sci. Forum* **88-90** (1992) 27.
- [37] K.A. Gschneidner Jr., in *Solid State Physics, Advances in Research and Applications*, edited by F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, New York, 1964) Vol 16, p. 1964.
- [38] B. Rauschenbach and V. Heera, *Phys. Stat. Sol. (a)* **100** (1987) 423.
- [39] W.G. Johnston, A. Mogro-Campero, J.L. Walter and H. Bakhru, *Mat. Science and Eng.* **55** (1982) 121.
- [40] C.M. Brakman, A.W.J. Gommers, and E.J. Mittemeiger, *J. Mater. Res.* **4** (1989) 1354.
- [41] F. R. Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, and A.K.Niessen, in *Cohesion in Metals, Transition Metal Alloys*, Vol. 1, edited by F.R. Boer and D.G. Pettifor (North-Holland, Amsterdam, 1988), p. 655.
- [42] Kanaizuka, *Phys. Stat. Sol.* **69** (1982) 739.
- [43] R. Fruchart, *Ann. Chem.* **4** (1959) 1247.
- [44] U. Herr, J. Jing, R. Birringer, U. Gonser, and H. Gleiter., *App. Phys. Lett.* **8** (1987) 427.
- [45] S. Suriñach, M.D. Baró, J. Segura, and N. Clavaguera-Mora, *Mater. Sci. and Eng.* **A34** (1991) 1368.
- [46] M.A. Morris and D.G. Morris, *Journal of Materials Science* **26** (1991) 1157.
- [47] M. Oehring, Z.H. ZYang, T.Klassen and R. Bormann, *Phys. State Sol. (a)* **131** (1992) 671.
- [48] M.A. Morris and D.G. Morris, *Journal of Materials Science* **26** (1991) 4687.

- [49] V.E. Martin, A. García-Escorial, A. Martin, F. Carmona, F. Cebollada, P. Adeva, and J. Gonzales, *Colloq. Phys.* **51** (1990) C4-197.
- [50] F. Staobiechi, W. Palmer, W. Reill, K. Roll, and H. Hoffman, *Journal of Non crystalline Solids* **88** (1986) 209.
- [51] C. E. Rodríguez Torres, F.H. Sánchez and L. Mendoza Zélis *Phys. Rev. B* **45** (1996) 12 278
- [52] 90 ASM - Metals Handbook, Vol 2, (ASM International, 1990)
- [53] K.A. Schneider, Jr., in *Solid State Physics* Vol. 16, F. Seitz and D. Turnbull eds. (Academic Press, New York, 1964).
- [54] W.D. Pilkey and O. H. Pilkey, *Mechanics of Solids* (Robert E. Krieger Publishing Co., Malabar, 1986), p. 209..
- [55] J.M.D. Coey and H. sun, *J. Magn. Magn. Mater.*, **87** (1990) L251.
- [56] R. Skomski and J.M.D. Coey, *J. Appl. Phys.*, **73** (1993) 7602.
- [57] J.M.D. Coey, R. Skomski and S. Wirth, *IEEE Trans. Mag.*, **28** (1992) 2332.
- [58] Y.D. Zhang, J.I. Budnick, D.P. Yang, G.W. Fernando, W.A. Hines, T.D. Xiao and T. Manzur, *Phys. Rev. B*, **51** (1995) 12 091.
- [59] K.H.J. Buschow, *Rep. Prog. Phys.* **40** (1977) 1179.
- [60] W.E Wallace, *Prog. Solid state Chem.* **16** (1985) 127.
- [61] P.C.M. Gubbens, J.J. Van Loef and K.H.J. Buschow, *J. Appl. Phys.* **12** (1974) C6 617.
- [62] B.P. Hu, H.S. Li, H. Sun and J.M.D. Coey, *J. Phys.* **3** (1991) 3983.
- [63] G.J. Long, S. Mishra, O.A. Pringle, F. Grandjean, and K.H.J. Buschow, *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 5994.
- [64] W. Steiner and R. Haferl, *Phys. Stat. Sol.* **a42** (1977) 739.
- [65] J.F. Herbst, J.J.Croat, R.W. Lee and W.B. Yelon *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 250.
- [66] J.J. Szpunar, *J. Appl. Phys.* **57** (1985) 4130.
- [67] K.H.J. Buschow, *Rep. Prog. Phys.* **40** (1977) 1179.
- [68] W.E. Wallace, *Prog. Solid State Chem.* **16** (1985) 127.

- [69] H. Sun, J.M.D. Coey, Y. Otani and D.P.F. Hurley, *J. Phys: condens. Matter.* **2** (1990) 6465.
- [70] S.S. Jaswal, W.B. Yelon, G.C. hadjipanayis, Y.Z. wang and D.J. Sellmyer. *Phys. Rev. Lett.* **67** (5) (1991) 644.
- [71] C.J. Yang, W.Y. Lee and H.S. Shin, *J. Appl. Phys.* **74** (11) (1993) 6824.
- [72] T. Beuerle and M. Fähnle, *J. Magn. Magn. Mater.* **110** (1992) L29.
- [73] R. Coehoorn and G.H.D. Daalderop, *J. Magn. Magn. Mater.* **104-107** (1992) 1081.
- [74] G. Long, S. Mishra, O. Pringle, F. Grandjean, K.H.J. Buschow, *J. Appl. Phys.* **75** (10) (1994) 5994.
- [75] H. Ebert, H. winter, D.D. Johnson and F.J. Pinski, *J. Phys. Condensed Matter* **2** (1990) 443.
- [76] K. Hummler, T. Beuerle and M. Fähnle *J. Magn. Magn. Mater.* **114** (1992).
- [77] R. Coehoorn, CJM Denissen and R. Eppenga, *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 6222.
- [78] O. Eriksson, B. Johansson, R.C. Albers, A.M. Boring and M.S.S. Brooks, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 2707.
- [79] K. Morjani and J.M.D. Coey, *Magnetic Glasses* (Elsevier, New York, 1984).
- [80] J.F. Herbts, J.J. Croat, R. W. Lee and W.B. Yelon *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 250.
- [81] B. Szpunar and J. A. Szpunar, *J. Appl. Phys.* **57** (1985) 4130.
- [82] Q. Qi, H. Sun, R. Skomski and J.M.D. Coey, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 12 278.
- [83] B.P. Hu, H.S. Li, H. Sun and J.M.D. Coey, *J. Phys: condens. Matter.* **3** (1991) 3983.