

**ESTUDIO DE PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y MAGNÉTICAS DE  
ALEACIONES DE TIERRAS RARAS Y METALES DE TRANSICIÓN DEL SISTEMA**

**Gd<sub>0.257-x</sub>Tb<sub>x</sub>Fe<sub>0.743</sub>**

**MAURICIO GALVIS PATIÑO**

**Trabajo de grado como requisito parcial para optar al título de Magister en  
Ciencias-Física**

**Director**

**YEBRAIL ANTONIO ROJAS MARTÍNEZ**

**Doctor en Física**

**UNIVERSIDAD DEL TOLIMA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
MAESTRÍA EN CIENCIAS-FÍSICA  
IBAGUÉ-TOLIMA**

**2017**



# Universidad del Tolima

FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
MAESTRIA EN CIENCIAS-FÍSICA  
Resolución M.C. No 1407 de octubre 20 de 2015

## ACTA 25 DE SUSTENTACIÓN DE TESIS DE MAESTRIA

**ESTUDIANTE: MAURICIO GALVIS PATIÑO**

**TÍTULO DE LA TESIS:** ESTUDIO DE PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y MAGNÉTICAS DE ALEACIONES DE TIERRAS RARAS Y METALES DE TRANSICIÓN DEL SISTEMA  $Gd_{1-x}Th_xFe_{1-x}$

**FECHA:** 13 de OCTUBRE de 2017

**HORA:** 3:00 P.M.

**DIRECTOR:** Yefraí Antonio Rojas Martínez

**CODIRECTOR:** Dagoberto Oyola Lozano

**JURADOS:** Juan Carlos Zamora Salgado y Germán Antonio Pérez Akápis

### RESULTADO DE LA EVALUACIÓN

Calificación Promedio (de 0.0 a 5.0): En número [3.8] En letras: Tres ocho

APROBADA (3.5 – 4.5)       MERITORIA (4.6 – 4.9)       LAUREADA (5.0)

Si la nota es meritoria o laureada, el jurado deberá sustentarla en hoja separada con la firma de todos ellos y anexada al acta.

REPROBADA (0.0 – 3.4) (El estudiante debe matricularse nuevamente en esta actividad).

PENDIENTE (El estudiante debe acoger las recomendaciones del jurado y presentar nuevamente el documento ante el director de tesis. Nueva sustentación: Requiere      No requiere

El plazo para nueva sustentación y/o para presentación del documento final es de \_\_\_\_\_

Dado en Ibagué, Tolima, el 13 de octubre de 2017.

COORDINADOR  
Programa de Maestrías Ciencias-Física

Yefraí A. Rojas Martínez  
DIRECTOR

JURADO

Dagoberto Oyola Lozano  
CODIRECTOR

JURADO

En memoria de mi preciosa Layka.

## **AGRADECIMIENTOS**

A mis padres, esposa, cuñada e hija, que con su apoyo incondicional orientaron el norte de este rumbo. Por supuesto a los profesores PhD. Yebrail Rojas Martínez, PhD. Dagoberto Oyola Lozano, mi compañero de estudio Lic. Hugo Martínez Sánchez y mis compañeras de trabajo Lic. Yolanda Cardozo González y Maryluz la Rotta; en general a los familiares, maestros y compañeros que con su apoyo llevaron a culminar este trabajo de investigación.

De igual forma resalto la labor administrativa de los profesores Humberto Bustos Rodríguez, Carlos Vera y Miguel Iván Delgado Rosero.

Finalmente extendo mi agradecimiento a la oficina de investigaciones de la Universidad del Tolima por el valioso apoyo económico recibido.

## CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN</b>	14
<b>1. MARCO TEÓRICO</b>	16
<b>1.1 MAGNETISMO EN LA MATERIA</b>	16
1.1.1. Magnetismo Y Su Relación Con La Teoría Atómica	18
1.1.2 Teoría De Los Dominios Magnéticos	21
<b>1.2 CLASIFICACIÓN DE LOS MATERIALES MAGNÉTICOS</b>	24
1.2.1 Materiales Diamagnéticos	24
1.2.2 Materiales Paramagnéticos	25
1.2.3 Materiales Ferromagnéticos	27
<b>1.3 TIPOS DE IMANES</b>	29
1.3.1 Imanes de acero al carbono	29
1.3.2 Imanes de Alnico	29
1.3.3 Imanes de ferrite	30
1.3.4 Imanes de tierras raras	31
<b>1.4 CICLO DE HISTÉRESIS</b>	31
1.4.1 Materiales magnéticamente blandos	34
1.4.2 Materiales magnéticamente duros	34
<b>1.5 MAGNETISMO DE LAS TIERRAS RARAS</b>	34
1.5.1 Propiedades de los lantánidos	37
1.5.2 Gadolinio	40
1.5.3 Terbio	41
<b>1.6 METALES DE TRANSICIÓN</b>	42
1.6.1 Hierro (Fe)	42
<b>1.7 ALEACIONES DE TIERRAS RARAS Y METALES DE TRANSICIÓN</b>	43
1.7.1 Anisotropía magnética perpendicular (AMP)	44
1.7.2 Estructura ferrimagnética	44
<b>1.8 ALMACENAMIENTO MAGNETO-ÓPTICO</b>	44
1.8.1 Generalidades	45

1.8.2 Disco magneto-óptico _____	46
1.8.3 Fundamentos de la grabación MO _____	46
<b>2. TÉCNICAS _____</b>	<b>49</b>
2.1 ALEAMIENTO MECÁNICO _____	49
2.1.1 Variables _____	50
2.2 ETAPAS DEL ALEAMIENTO MECANICO _____	54
2.3 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER _____	55
2.3.1 Introducción _____	55
2.3.2 EFECTO MÖSSBAUER _____	56
2.3.3 Interacciones hiperfinas _____	60
2.3.4 Arreglo experimental _____	64
2.4 DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X (DRX) _____	65
2.4.1 Teoría general de la difracción _____	65
2.4.2 EQUIPO CONVENCIONAL _____	67
2.4.3 Patrón de difracción de muestras policristalinas _____	71
<b>3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL _____</b>	<b>72</b>
3.1 PREPARACIÓN DE MEZCLAS INICIALES _____	72
3.2 ALEAMIENTO MECÁNICO _____	74
3.3 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER _____	75
3.4 MAGNOMETRÍA DE MUESTRA VIBRANTE _____	76
3.5 DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X _____	78
<b>4. ANÁLISIS Y RESULTADOS _____</b>	<b>79</b>
4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X _____	79
4.2 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER _____	84
4.3 CICLOS DE HISTÉRESIS _____	89
<b>5. CONCLUSIONES _____</b>	<b>94</b>

**PERSPECTIVAS** \_\_\_\_\_ 96

**REFERENCIAS** \_\_\_\_\_ 97

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1</b> Propiedades electrónicas y de estructura de las tierras raras.....	37
<b>Tabla 2</b> Composición de cada elemento del sistema $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$ con $x=0, 0.1285, 0.257$ . .....	73
<b>Tabla 3</b> Características del proceso de molienda. ....	74
<b>Tabla 4</b> Características Espectroscopia Mössbauer. ....	76
<b>Tabla 5</b> Masa de las muestras utilizadas en la medición de $M(H)$ . ....	78
<b>Tabla 6</b> Características técnicas del difractómetro de rayos-x y parámetros del análisis de DRX.....	78
<b>Tabla 7</b> Parámetros obtenidos mediante DRX de la composición en forma de polvo de $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$ con $x=0, 0.1285, 0.257$ molida durante 48 y 72 horas.....	81
<b>Tabla 8</b> Parámetros Mössbauer de la composición en forma de polvo de $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$ con $x=0, 0.1285, 0.257$ molida durante 48 y 72 horas.....	88
<b>Tabla 9</b> Campo coercitivo ( $H_c$ ), Magnetización remanente ( $M_r$ ) y Magnetización de saturación ( $M_s$ ) de la composición en forma de polvo de $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$ con $x=0, 0.1285, 0.257$ molida durante 48 y 72 horas. ....	90



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> Configuración de corriente circulando por una bobina. ....	17
<b>Figura 2</b> Analogía entre campo magnético de un imán y una bobina.....	18
<b>Figura 3</b> Representación de los momentos magnéticos angular y de spin.....	21
<b>Figura 4</b> Orientación de los dominios magnéticos de un material ferromagnético en presencia de un campo. ....	22
<b>Figura 5</b> Comportamiento de los momentos magnéticos de un material paramagnético. a) En ausencia de un campo externo b) en presencia de un campo externo.....	25
<b>Figura 6</b> Variación de la susceptibilidad con la temperatura absoluta para materiales paramagnéticos y diamagnéticos.....	27
<b>Figura 7</b> Tabla periódica de los elementos con su comportamiento magnético respectivo a temperatura ambiente. ....	28
<b>Figura 8</b> a) Curva de magnetización que ilustra el comportamiento de los dominios b) Ciclo de histéresis de un material ferromagnético.....	33
<b>Figura 9</b> Clasificación de los materiales según su coercitividad y remanencia en blandos y duros. ....	33
<b>Figura 10</b> Ubicación de las “Tierras raras” en la tabla periódica de los elementos. ....	36
<b>Figura 11</b> Estructuras Cristalinas. ....	39
<b>Figura 12</b> Proceso de escritura magneto-óptica.....	47
<b>Figura 13</b> Esquema del proceso de grabación y lectura magneto-óptico.....	48
<b>Figura 14.</b> (A) Molino de bolas de cuatro estaciones Fritsch Pulverisette P-5. (B) Esquema que representa el movimiento de la bola en el interior del molino de bolas.	50
<b>Figura 15.</b> Etapas de la técnica de Aleamiento mecánico.1) Mezcla inicial de polvos A y B, 2) Etapa inicial, 3) Etapa de laminado y compactación, 4) Formación de primeras partículas de proporciones similares, 5) Partículas de proporciones aleatorias y 6) Etapa de estado estacionario.....	55
<b>Figura 16.</b> Esquema de las interacciones que afectan los niveles de energía nucleares de un núcleo Mössbauer.....	60

<b>Figura 17.</b> Desvío isomérico.....	61
<b>Figura 18.</b> Desdoblamiento cuadrupolar.....	62
<b>Figura 19.</b> Desdoblamiento magnético.....	63
<b>Figura 20.</b> Configuración general de un espectrómetro Mössbauer de transmisión.....	64
<b>Figura 21</b> Principio básico de la ley de Bragg. ....	67
<b>Figura 22</b> Diagrama esquemático de la forma como se producen los rayos X.....	68
<b>Figura 23</b> Espectro de rayos X emitido por un tubo de rayos X. ....	69
<b>Figura 24</b> Configuración básica de los elementos de un difractómetro de rayos X para el método del polvo. ....	70
<b>Figura 25</b> Cámara de guantes.....	73
<b>Figura 26</b> Molino de alta energía tipo planetario marca Fritshc Pulverisette 7. ....	74
<b>Figura 27</b> Espectrómetro Mössbauer de transmisión. ....	75
<b>Figura 28</b> PPMS con módulo VSM.....	77
<b>Figura 29</b> Difractogramas de rayos X de las composiciones tipo $Gd_{0.257-x}TbxFe_{0.743}$ con $x=0, 0.1285, 0.257$ molidas durante 48 horas.....	79
<b>Figura 30</b> Difractogramas de rayos X de la composición en forma de polvo de $Gd_{0.257-x}TbxFe_{0.743}$ con $x=0, 0.1285, 0.257$ molida durante 48 horas. ....	80
<b>Figura 31</b> Difractogramas de rayos X de la composición en forma de polvo de $Gd_{0.257-x}TbxFe_{0.743}$ con $x=0, 0.1285, 0.257$ molida durante 48 horas. ....	83
<b>Figura 32</b> Espectros Mössbauer de la composición en forma de polvo de $Gd_{0.257-x}TbxFe_{0.743}$ con $x=0, 0.1285, 0.257$ molida durante 48 horas. ....	85
<b>Figura 33</b> Espectros Mössbauer de la composición en forma de polvo de $Gd_{0.257-x}TbxFe_{0.743}$ con $x=0, 0.1285, 0.257$ molida durante 72 horas. ....	87
<b>Figura 34</b> Ciclos de histéresis de la composición en forma de polvo de $Gd_{0.257-x}TbxFe_{0.743}$ con $x=0, 0.1285, 0.257$ molida durante 48 horas. ....	89
<b>Figura 35</b> Ciclos de histéresis de la composición en forma de polvo de $Gd_{0.257-x}TbxFe_{0.743}$ con $x=0, 0.1285, 0.257$ molida durante 72 horas. ....	91
<b>Figura 36</b> Campo coercitivo (HC) en función de la temperatura de la composición en forma de polvo de $Gd_{0.257-x}TbxFe_{0.743}$ con $x=0, 0.1285, 0.257$ molida durante 48 y 72 horas. ....	92

**Figura 37** Magnetización remanente ( $M_r$ ) en función de la temperatura de la composición en forma de polvo de  $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$  con  $x=0, 0.1285, 0.257$  molida durante 48 y 72 horas..... 93

## RESUMEN

En el presente trabajo se reporta el estudio de las propiedades estructurales y magnéticas de polvos de  $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$  con  $x = 0, 0.1285, \text{ y } 0.257$ , preparadas por Aleamiento Mecánico (MA) en atmósfera de argón durante 48 y 72 horas mediante un molino planetario de alta energía. La caracterización estructural se realizó por medio de Difractometría de rayos X (XRD), para la caracterización magnética se utilizó la espectroscopia Mössbauer y ciclos de histéresis de las muestras utilizando un magnetómetro de muestra vibrante VSM (Vibration Sample Magnetometry) de un sistema PPMS (Physical Property Measurement System). La fase  $\alpha$ -Fe se presenta, en difracción de rayos-x, para todo  $x$ , mediante un pico característico cuya intensidad permanece ligeramente constante; sin embargo un aumento de su ancho al sustituir el Gd por el Tb se observa, que se correlaciona con una disminución del tamaño de cristalito de la fase  $\alpha$ -Fe. Los resultados de los espectros Mössbauer a temperatura ambiente indican que el sistema presenta un comportamiento ferromagnético para todas las composiciones y los ciclos de histéresis revelan que presenta un comportamiento magnéticamente semiduro, que es una propiedad importante de materias prima para memorias magneto-ópticas.

**Palabras Clave:** Aleamiento mecánico, Difractometría de rayos X, Espectroscopia Mössbauer, Sistema GdTbFe.

## ABSTRACT

In present work the study of the structural and magnetic properties of powders of composition  $\text{Gd}_{0.257-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_{0.743}$  with  $x = 0, 0.1285, 0.257$ , prepared by Mechanical Alloying (MA) in argon atmosphere, during 48 and 72 hours, using a high energy planetary ball mill is reported. The structural characterization was performed by means of X-ray diffractometry (XRD); and for the magnetic characterization Mössbauer spectroscopy was used, the hysteresis cycles of the samples were obtained using the VSM (vibration sample magnetometry) of a PPMS (Physical Property Measurement System). The  $\alpha$ -Fe phase is presented, in the RDX patterns, for all  $x$ , by a characteristic peak whose intensity remains slightly constant, however, an increase of its width is obtained when the Gd is replaced by the Tb, which is associated to a decrease in the crystallite size of the  $\alpha$ -Fe phase. The Mössbauer results at room temperature indicate that the system exhibits a ferromagnetic behavior for all compositions, and the hysteresis cycles show that it exhibits a magnetically semi-hard behavior, which is an important characteristic for raw material for magneto-optical memory.

**Keywords:** Mechanical alloying, X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, GdTbFe System.

## INTRODUCCIÓN

A través de la historia, la infinita curiosidad del hombre por entender el mundo que lo rodea lo ha llevado a indagar, investigar y crear; lo que desencadenó en el desarrollo de la tecnología a pasos vertiginosos en las últimas décadas, logrando así “mejorar” sus condiciones de vida.

En este comienzo de siglo, la humanidad se encuentra rodeada de tabletas, teléfonos inteligentes, autos híbridos, computadoras, motos eléctricas, nuevas fuentes de energía y en general un paquete completo de tecnología en todos los campos. Gran parte de esta industria necesita de unos elementos conocidos como tierras raras (TR), de los cuales actualmente algunos son considerados más valiosos que el oro y la plata, pero paradójicamente hasta hace unas pocas décadas eran considerados desechos. China es el mayor productor de TR, país que ha decidido dejar la mayor parte de estos materiales para el consumo interno generando una gran problemática a nivel mundial. Estos elementos pueden alearse con otros, tales como los metales de transición logrando modificar propiedades químicas, físicas, eléctricas, magnéticas y de estructura, con el fin de mejorar las características, reducir el precio y ampliar la utilización de estos, como por ejemplo en las memorias magnetópticas (MO) las cuales nos brindan mayor capacidad de almacenamiento y durabilidad.

Los sistemas de almacenamiento de carácter Magneto-Óptico (MO) presentan gran ventaja sobre los de carácter magnético, como lo menciona Sánchez (2007); su grabación, lectura y borrado se basan en un proceso termomagnético, el cual utiliza un haz proveniente de un láser de estado sólido para modificar la temperatura de Curie ( $T_c$ ) del material, lo que produce que el campo coercitivo del mismo desaparezca logrando orientar sus dominios magnéticos de manera vertical en presencia de un campo externo. Los materiales utilizados en esta clase de memorias normalmente son de aleaciones entre un metal de transición (MT) y las tierras raras (TR), estas aleaciones se caracterizan por presentar propiedades magnéticas, eléctricas,

magnetoópticas singulares; y además, presentan alta anisotropía magnética perpendicular uniaxial (AMP) con el eje de fácil magnetización (sin campo magnético externo) orientado perpendicularmente al plano de la película; estas propiedades son objeto de estudio desde hace décadas hasta nuestra época. Chaudhari et al. (1973) mostraron que, al cambiar la composición de TR en blancos pulverizados, variaba considerablemente la magnetización de saturación a temperatura ambiente; éste cambio fue atribuido al acoplamiento antiferromagnético entre los sistemas de espines de los MT y las TR, asimismo la  $T_c$  y la magnetización varían en función de la temperatura. Avignant et al. (1998) mencionan que gracias a la alta resistividad de estas aleaciones su conductividad térmica no es muy elevada, lo que permite regiones de calentamiento local, requisito para lectura y escritura de medios magnéticos. Sallica et al. (2009) determinaron que compuestos de TR-MT presentan AMP, alta coercitividad, alta magnetización de saturación, gran efecto Kerr magneto óptico polar, y elevada  $T_c$ . Soliman et al. (2009) mencionan que como la temperatura de compensación de estos materiales es próxima a la temperatura ambiente se anula la imanación, logrando un campo coercitivo alto, lo que garantiza la estabilidad de los dominios magnéticos, siendo este un requisito para el almacenamiento de información por medios magnetoópticos. Arrabal et al. (2012) demostraron que la utilización de TR como el Gd o el Nd mejoran las propiedades anticorrosivas de la aleación AM50. Rojas et al (2012) estudiaron la composición en forma de polvo de  $Tb_{0.257-x}Nd_xFe_{0.743}$  con  $x=0, 0.125, 0.257$ , aleada de manera mecánica y reportaron una fase amorfa al disminuir la temperatura, presentando un comportamiento ferromagnético y tendencia al paramagnetismo con el incremento de la temperatura. Dada la importancia del estudio de aleaciones de TR-MT en ciencia y tecnología, nosotros reportamos en este estudio las propiedades magnéticas y estructurales de la composición en forma de polvo del sistema  $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$  con  $x=0, 0.1285$  y  $0.257$  aleado por AM.

# 1. MARCO TEÓRICO

## 1.1 MAGNETISMO EN LA MATERIA

Gracias al avance de la ciencia, la tecnología y la sociedad, se pasó de una física basada en principios Newtonianos a una física moderna donde grandes personajes dejaron su huella, en la que podemos llamar la revolución del conocimiento y la tecnología, cambiando conceptos que eran incuestionables como el de la energía continua hasta llegar a los paquetes discretos de energía, de una fuerza misteriosa que atraía los objetos a una deformación espacio/tiempo, de pensar que la materia estaba constituida en su parte fundamental por unas cuantas partículas a familias de partículas, y ¡aún más sorprendente descubrir la partícula que interviene en la creación de materia!

No siendo ajeno a estos cambios se puede citar al magnetismo, el cual se considera un misterio sensacional que ha llamado la atención del ser humano desde sus inicios, debido a la incapacidad de ser explicado. Apenas desde hace un par de siglos el magnetismo ha sido estudiado como una ciencia de carácter experimental. Hacia el año de 1821 Hans Christian Oersted (Rudkøbing, Dinamarca, 14 de agosto de 1777 – Copenhague, Dinamarca 9 de marzo de 1851) se dio cuenta que cuando hacía pasar una corriente eléctrica por un conductor provocaba la deflexión de una brújula cercana, comprobando de esta manera que la corriente eléctrica establece o “induce” un campo magnético en el espacio y a su vez este campo magnético tiene efectos de carácter mecánico sobre cuerpos que posean propiedades magnéticas. Tiempo después André-Marie Ampere (Lyon, 20 de enero de 1775 - Marsella, 10 de junio de 1836) descubrió el efecto mecánico entre dos conductores por los cuales atraviesan corrientes. Estas dos experiencias mostraron la relación existente entre electricidad y magnetismo probando que una circulación de corriente genera un campo magnético que interactúa de forma mecánica, no solo con cuerpos magnetizados, sino también con otro campo magnético generado por otra corriente. De esta forma se empezó aclarar el gran misterio y se

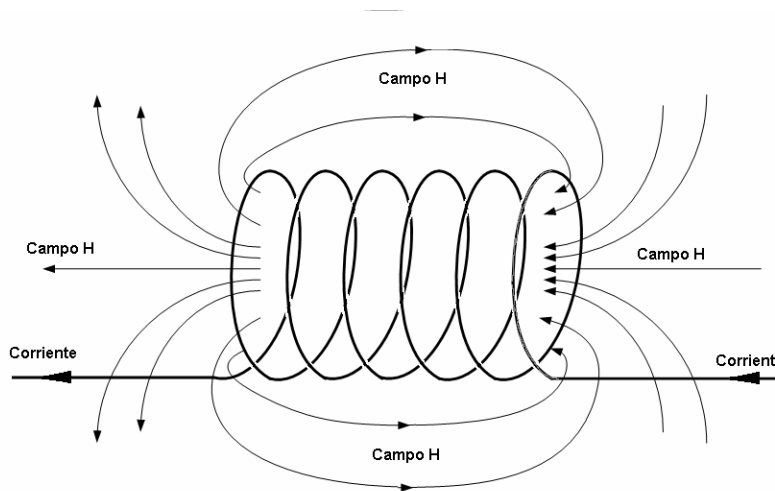


colocaron los fundamentos del electromagnetismo que con el pasar de los tiempos otros grandes científicos harían los aportes necesarios para convertirla en una de las grandes vertientes de la física.

Actualmente se puede afirmar que cualquier equipo tecnológico está basado en principios electromagnéticos.

En la figura 1 se observa el campo magnético producido por una espira de corriente, fundamento de una de las aplicaciones que ha tenido el magnetismo en diversos dispositivos.

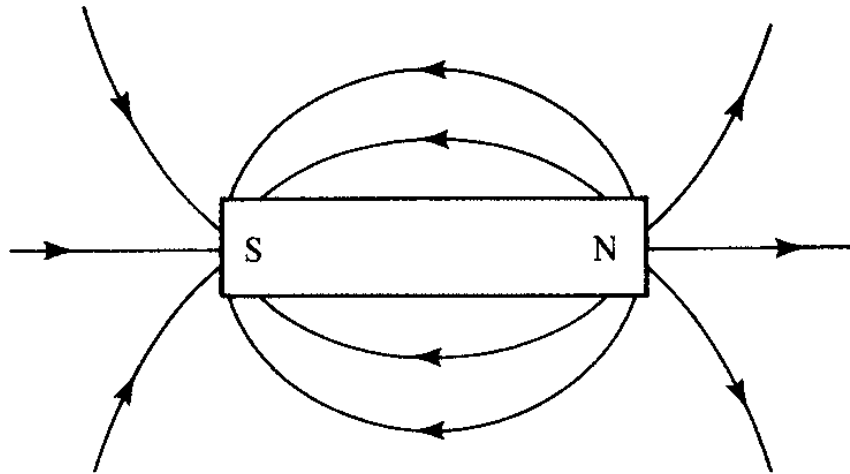
**Figura 1** Configuración de corriente circulando por una bobina.



Fuente: Instituto Nacional de Tecnología Industrial (2008)

En la figura 2 se observa que las líneas de fuerza de campo magnético de un imán son similares a las producidas por una espira de corriente, estas líneas nunca se cruzan entre si y tienen un carácter imaginario.

**Figura 2** Analogía entre campo magnético de un imán y una bobina.



Fuente: Cullity & Graham (2009)

**1.1.1.** Magnetismo y su relación con la teoría atómica: A finales del siglo XIX y comienzos del XX las diversas investigaciones de la estructura interna del átomo acompañado de los descubrimientos de las relaciones entre corrientes eléctricas y magnetismo permitieron esbozar teorías que explicaban el magnetismo de ciertos materiales.

Si los electrones que orbitan el núcleo de un átomo son considerados como una corriente que circula por una espira de carácter microscópico, se puede afirmar que dicha corriente crea un campo magnético como el considerado en la figura 1.3. Además si consideramos la propiedad intrínseca de momento magnético de espín (giro sobre sí mismo) entonces tendríamos dos campos magnéticos, a saber, uno debido al movimiento de traslación alrededor del núcleo y otro debido al movimiento de rotación sobre sí mismo, cuya suma dará como resultado el momento magnético total del átomo.

- Momentos magnéticos de los átomos. A partir del modelo clásico del átomo, donde el electrón gira en una órbita circular de radio  $r$  alrededor del núcleo con

velocidad constante  $v$ , se le considera a este como una espira de corriente capaz de generar un campo magnético de manera perpendicular al campo eléctrico. El momento magnético asociado a esta clase de movimiento viene dado por

$$I = \frac{e}{T} = \frac{ev}{2\pi r} = \frac{ev}{2\pi r}$$

Donde  $2\pi r$  es la distancia recorrida por un electrón de carga  $e$  en un tiempo  $T$ . Ahora como el momento magnético asociado a una espira de corriente viene dado por  $\mu = IA$ , siendo  $A$  el área, entonces se tiene

$$\mu = IA = \frac{1}{2} evr$$

Como el momento angular orbital de electrón está dado por  $L = m_e vr$ , entonces se puede reescribir la ecuación anterior como

$$\mu = \left(\frac{e}{2m_e}\right) L \quad (1.1)$$

A partir de este resultado se observa una relación directa entre el momento magnético  $\mu$  y el momento angular orbital del electrón  $L$ , como la carga del electrón es negativa se infiere que los momentos  $\mu$  y  $L$  apuntan en sentidos contrarios siendo perpendiculares al plano de la trayectoria.

De la mecánica cuántica es conocido que

$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar$$

De donde se puede reescribir 1.1 como

$$\mu = \left(\frac{e}{2m_e}\right) \sqrt{l(l+1)} \hbar$$

$$\mu = \mu_B \sqrt{l(l+1)} \quad (1.2)$$

Donde  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ , siendo  $h$  la constante de Planck que tiene un valor aproximado de  $1.05 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$  y  $\mu_B = \frac{e}{2m_e} \hbar$  es llamado el magnetón de Bohr el cual tiene un valor aproximado de  $9.27 \times 10^{-24} \frac{\text{J}}{\text{T}}$ .

El valor más pequeño del momento magnético gracias al movimiento orbital alcanzado por un electrón distinto de cero es

$$\mu = \sqrt{2} \frac{e}{2m_e} \hbar$$

El momento magnético generado por el movimiento orbital de un electrón alrededor del núcleo es anulado en la mayoría de los casos por el de otro electrón, que se mueve en una órbita con dirección opuesta, lo que provoca que el efecto magnético generado por el movimiento orbital de los electrones sea nulo o muy pequeño.

Considerando que el electrón no solo posee un movimiento de traslación alrededor del núcleo sino que también posee un movimiento de rotación sobre sí mismo, se puede considerar otra contribución al momento magnético total del átomo conocida como momento magnético del espín, dado por

$$\mu_{\text{espín}} = -\frac{e}{m_e} S \quad (1.3)$$

Donde  $s$  es el momento angular de espín del electrón que se expresa a partir de la mecánica cuántica mediante

$$S = \sqrt{s(s+1)} \hbar$$

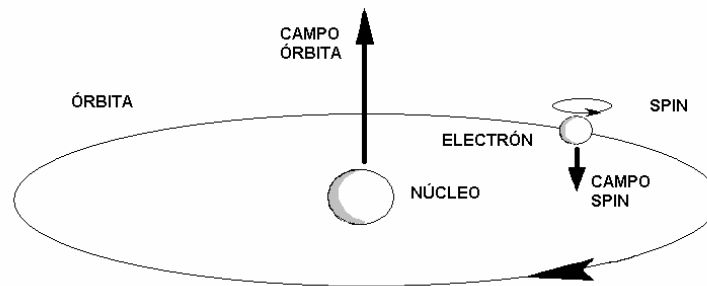
Siendo  $s = \frac{1}{2}$ , uno de los dos valores permitidos, entonces la magnitud del momento angular del espín  $S$  de un electrón es

$$S = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$$

El momento magnético del espín puede también ser escrito en función del magnetón de Bohr mediante

La figura 3 muestra los momentos magnéticos orbital y del espín generado por el movimiento de traslación y rotación del electrón.

**Figura 3** Representación de los momentos magnéticos angular y de spin.



Fuente: Instituto Nacional de Tecnología Industrial (2009)

Cuando en un átomo o una molécula dos electrones giran de manera contraria de tal forma que sus espines son opuestos, provocan una anulación del campo magnético resultante y se dice que están apareados, si la totalidad de electrones presentes están en este estado se considera que el material es diamagnético. Si por el contrario hay electrones desapareados entonces el campo neto ya no será nulo y estos materiales podrán tener un comportamiento paramagnético o ferromagnético. Para explicar un poco más este comportamiento especial de la materia, es necesario apoyarse en la teoría de los dominios magnéticos.

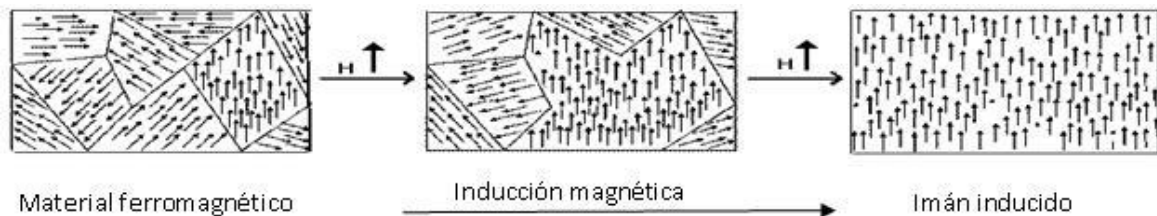
**1.1.2** Teoría de los dominios magnéticos. La explicación de las propiedades magnéticas relevantes de los materiales ferromagnéticos no pueden ser diseminadas a partir de los campos individuales que presentan sus átomos, estas propiedades se relacionan directamente con la capacidad que poseen estos átomos de orientar sus orbitales dentro de un material. Para dar respuesta a este comportamiento distintivo de la materia fue desarrollada la teoría de los dominios magnéticos propuesta por Pierre-Ernest Weiss (25 de marzo de 1865 - 24 de octubre de 1940) y en 1928 completada por Werner Karl Heisenberg (Wurzburgo, Alemania, 5 de diciembre de 1901 – Múnich, 1 de febrero de 1976), la cual afirma que dentro de un material ferromagnético existen pequeñas regiones microscópicas llamadas dominios magnéticos, cuyos volúmenes oscilan entre  $10^{-12}$  y  $10^{-8}$  m<sup>3</sup> los cuales son capaces de contener hasta  $10^{21}$  átomos. Según esta teoría el campo magnético exhibido por los imanes es

originado en corrientes de carácter microscópico, que son comparables con pequeñas bobinas que mezclan sus campos individuales.

Las propiedades magnéticas de un material pueden cambiar por las interacciones atómicas a partir de aleaciones con otros elementos o bien sea modificando la geometría de su estructura cristalina.

La figura 4 muestra la variación de los dominios magnéticos de un material ferromagnético; en la parte izquierda se observa una disposición de manera aleatoria de los dominios magnéticos en ausencia de campo magnético, en la parte central se nota una primera alineación de estos con el campo aplicado, en la parte derecha se observa una alineación total de los dominios magnéticos debido a su comportamiento ferromagnético.

**Figura 4** Orientación de los dominios magnéticos de un material ferromagnético en presencia de un campo.



Fuente: google ( 2017)

Los materiales en presencia de un campo magnético pueden sufrir comportamientos diferentes que dependen de cómo se orientan los dominios magnéticos.

- Intensidad de campo magnético y magnetización. Al momento magnético por unidad de volumen de la sustancia se le conoce como vector de magnetización  $M$ , el cual indica el grado magnético de esta.

El campo magnético total  $B$  de una sustancia es la suma de dos campos, uno externo  $B_0$  y otro interno, producido por la sustancia magnética  $B_m$ .

$$B = B_0 + B_m \quad (1.5)$$

Para entender la relación entre el vector magnetización  $M$  y el campo magnético de la sustancia  $B_m$  es conveniente suponer que el campo  $B_m$  es producido por un solenoide, de longitud  $l$ ,  $N$  número de espiras que lleva una corriente  $I$ , de tal manera que:

$$B_m = \mu_0 \frac{N}{l} I = \mu_0 \frac{N}{l} I \frac{A}{A}$$

De donde se obtiene que el momento magnético está dado por  $NIA$  y el volumen  $V$  por  $lA$ , entonces:

$$B_m = \mu_0 \frac{\mu}{V} \quad (1.6)$$

Y recordando que  $M = \frac{NIA}{V}$ , se tiene:

$$B_m = \mu_0 M \quad (1.7)$$

Reemplazando (1.7) en (1.5) se puede expresar el campo magnético por:

$$B = B_0 + \mu_0 M \quad (1.8)$$

Donde  $\mu_0$  es la permeabilidad del espacio libre y tiene un valor exacto de  $4\pi \times 10^{-7} \text{T} \cdot \text{m/A}$ .

Cuando se habla de campos magnéticos producidos por magnetización es necesario introducir un nuevo termino conocido como intensidad de campo magnético  $H$ , que se debe a las corrientes de conducción en los alambres y es similar al vector de magnetización  $M$ .

$$H = \frac{B_0}{\mu_0} \quad (1.9)$$

Por tanto podemos reescribir (1.8) como:

$$B = \mu_0(H + M) \quad (1.10)$$

Es de anotar que H(campo aplicado) y M(magnetización) tienen las mismas unidades, en el SI vienen dadas por ampere por metro.

## 1.2 CLASIFICACIÓN DE LOS MATERIALES MAGNÉTICOS

Al someter cualquier material a la acción de un determinado campo magnético, en teoría pueden darse tres casos :

La inducción magnética que se establece dentro del material es igual al campo aplicado (siempre y cuando se trabaja en el sistema CGS, ya que en este sistema tienen las mismas unidades, en el sistema MKS tienen unidades diferentes).

La inducción magnética que se establece dentro del material es menor que el campo aplicado.

La inducción magnética que se establece dentro del material es mayor que el campo aplicado.

**1.2.1 Materiales Diamagnéticos:** En el primer caso, el material no presenta respuesta alguna al campo magnético externo aplicado. A la relación existente entre el campo dentro del material y el campo externo aplicado, la denominamos permeabilidad magnética. Un material tal que el campo magnético en su interior sea igual al campo aplicado, tendría permeabilidad magnética unitaria, la cual solo se logra en el vacío.

Para el segundo caso siendo el campo resultante dentro del material menor que el campo aplicado, la permeabilidad es inferior a 1, a este tipo de materiales se les conoce como diamagnéticos, y se magnetizan de forma leve y negativa, de tal forma que se oponen al campo externo aplicado siendo repelidos por un imán permanente.

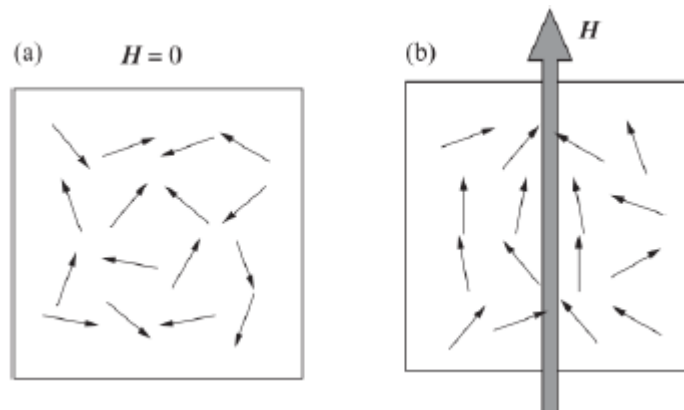


Podemos citar gran variedad de estos elementos diamagnéticos, por ejemplo metales como el cobre, la plata, el oro, el mercurio, gases raros, el nitrógeno, etc.

En el último caso, donde la permeabilidad es mayor que 1 son materiales conocidos como ferromagnéticos y poseen la propiedad de magnetizarse en el mismo sentido del campo aplicado lo cual se refleja en un aumento del campo interno, siendo este la suma del campo externo más la magnetización propia del material. Entre los materiales con permeabilidad magnética mayor que la unidad pueden distinguirse dos grupos con características bien marcadas:

**1.2.2 Materiales Paramagnéticos.** Esta propiedad presentada por algunos materiales se debe a la alineación paralela de los momentos magnéticos en presencia de un campo magnético, sin embargo esta tendencia es disminuida por la agitación térmica. En ausencia de campo magnético externo, los momentos magnéticos se orientan al azar, tal como se muestra en la figura 5 (a).

**Figura 5** Comportamiento de los momentos magnéticos de un material paramagnético.  
a) En ausencia de un campo externo b) en presencia de un campo externo.



Fuente: Spaldin (2010).

En un material paramagnético la sumatoria total de los momentos magnéticos de sus átomos o moléculas es nula, dando como resultado un comportamiento magnético demasiado débil.

La susceptibilidad magnética ( $\chi$ ) es un factor adimensional que nos indica que tan “susceptible” es un material de magnetizarse en presencia de un campo magnético.

Viene dada por

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (1.11)$$

Donde H es el campo aplicado y M es la magnetización, tanto la magnetización como la susceptibilidad muestran un comportamiento inverso respecto a la temperatura, quedando plasmado en la ley de Curie:

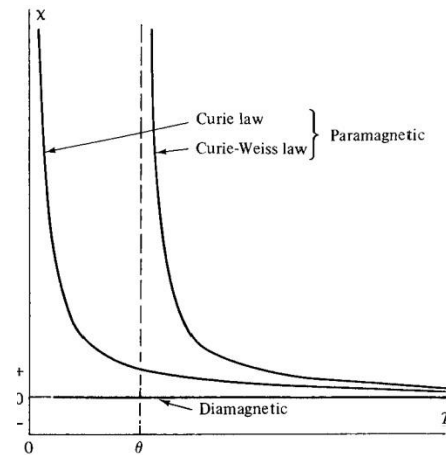
$$\chi = \frac{C}{T} \quad (1.12)$$

Donde C es la constante de Curie, siendo esta ecuación un caso especial de una ley más general denominada ley de Curie-Weiss,

$$\chi = \frac{C}{(T - \theta)} \quad (1.13)$$

Siendo  $\theta$  una constante con dimensiones de temperatura y es igual a cero en sustancias que cumplen la ley de Curie, en esta clase de materiales aunque pequeña es positiva dando como resultado una permeabilidad un poco mayor que la unidad (Por ejemplo, la permeabilidad del aluminio es 1,000022) y positiva (en el mismo sentido del campo aplicado, por lo que son atraídos por el imán). Pueden citarse como ejemplos de materiales paramagnéticos el platino, el osmio, el litio, el oxígeno, los metales de transición (excluyendo los ferromagnéticos Fe, Ni y Co).

**Figura 6** Variación de la susceptibilidad con la temperatura absoluta para materiales paramagnéticos y diamagnéticos.



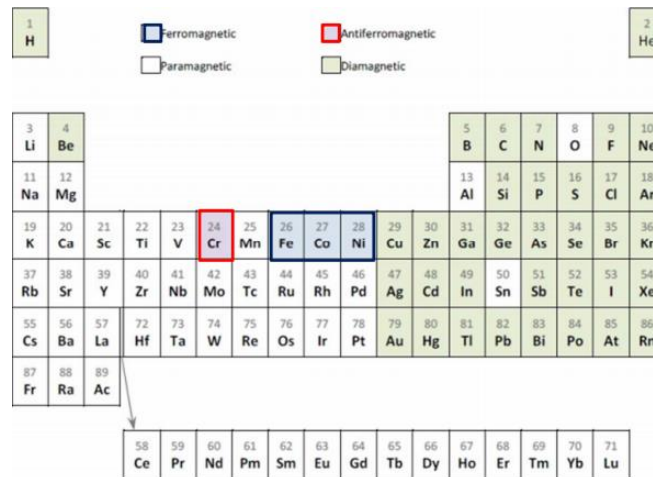
Fuente: Cullity & Graham (2009)

La utilización de esta clase de materiales está limitada debido a su comportamiento similar a la del vacío, sin embargo se les ha dado importantes usos en el campo de la física, la química y la arqueología mediante la Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE).

**1.2.3 Materiales Ferromagnéticos.** Podemos decir que la mitad de los elementos que constituyen la tabla periódica son diamagnéticos y la otra mitad son paramagnéticos. Tanto unos como otros, poseen permeabilidades muy próximas a la unidad, es decir que si bien se magnetizan, lo hacen muy débilmente. Sin embargo hay que sobresaltar de todos los elementos de la tabla, tres que presentan un comportamiento magnético radicalmente distinto: es la llamada tríada o terna del hierro, el cobalto y el níquel. Estos tres elementos poseen la extraordinaria propiedad de magnetizarse de forma intensa y positiva reforzando en gran proporción el campo aplicado superando de manera significativa todos los restantes. Particularmente el hierro presenta una permeabilidad magnética del orden de  $10^4$ , es decir que puede aumentar en su interior un campo magnético 10000 veces superior al que se le aplica externamente, estos materiales, en ausencia de un campo magnético externo, presentan un momento magnético espontáneo y de forma permanente, sugiriendo una disposición regular de

sus momentos magnéticos y sus espines electrónicos. Según la teoría postulada en 1907 por el físico francés Pierre-Ernest Weiss (25 de marzo de 1865 - 24 de octubre de 1940) se explica este comportamiento mediante los postulados básicos de la existencia de una magnetización espontánea y la división de dominios.

**Figura 7** Tabla periódica de los elementos con su comportamiento magnético respectivo a temperatura ambiente.



Fuente: Repositorio Dspace

Gracias a las propiedades magnéticas de los materiales, el hombre ha encontrado siempre múltiples usos, siendo las últimas décadas la época dorada del magnetismo en aplicaciones tecnológicas; la inclusión de materiales con propiedades excepcionales ha permitido la miniaturización. Sin embargo desde tiempos antes de Cristo ya se advertía el magnetismo, surgiendo distintas historias y leyendas alrededor de este fenómeno, que toda la vida ha sido motivo de curiosidad, pero fue solo hasta el siglo XVII donde se estudió dándole cierto rigor científico, más tarde en el siglo XVIII, con el avance de la metalurgia y el desarrollo de los aceros aleados, aparecen los primeros imanes permanentes, a partir de esta época el hombre desarrollo nuevas técnicas que permitirían la fabricación de diferentes imanes con diversas aplicaciones. El siglo XX marcó un enorme progreso en el tema ya que se desarrolló un amplio conjunto de

compuestos para imanes permanentes, muchos de los cuales siguen siendo fabricados actualmente.

### 1.3 TIPOS DE IMANES

**1.3.1** Imanes de acero al carbono. Los aceros de medio y alto carbono poseen la propiedad de magnetizarse por medios mecánicos o físicos y de retener en cierta medida este magnetismo. Golpes, deformación plástica, tensiones mecánicas elevadas, etc., son ejemplos de acciones mecánicas que pueden inducir magnetización de aceros. La aplicación de campo magnético externo, la circulación de corriente, etc., son ejemplos de acciones físicas que pueden generar el mencionado efecto. Con el avance de la metalurgia del acero se exploró el efecto de diversos elementos aleados, lo que permitió descubrir que la adición de cromo, tungsteno, etc., además de modificar las propiedades mecánicas, también modificaba su capacidad de retener la magnetización. Los diversos grados de imanes de acero que se desarrollaron de esta forma en los siglos XVIII y XIX, fueron la única alternativa tecnológica práctica disponible, hasta que se crearon imanes más avanzados recién en el siglo XX. Diversas máquinas eléctricas de la época fueron posibles merced a este tipo de imanes, como por ejemplo los llamados “magnetos” (dispositivos que generaban la alta tensión para el encendido en los motores a explosión).

#### **Ejemplos de imanes de acero:**

Acero al cromo 3% Cr, 0,9%C, 0,3 % Mn.

Acero al tungsteno 6%W, 0,7% C, 0,3% Cr.

Acero 15 cobalto 15% Co, 5% Cr, 1% C, 1% W, 1 % Mo.

**1.3.2** Imanes de Alnico. “Alnico” es el nombre genérico de una familia de imanes permanentes que comenzaron a desarrollarse en 1930 y recibieron esta denominación, porque generalmente además de hierro, estos imanes contienen aluminio, níquel y cobalto como elementos de aleación.

Existen diversos grados de Alnico dependiendo de la tecnología de fabricación y de las proporciones que guarden los elementos mencionados (pueden contener además cobre). Su aspecto es metálico, similar al de un acero, aunque mecánicamente son más frágiles. Cada grado posee propiedades particulares que son de interés para un uso determinado. Estos imanes constituyeron un importante avance respecto a los de acero al carbono (mayor resistencia a la desmagnetización, o sea, coercitividad) y presentan algunas propiedades que los hacen actualmente insustituibles en ciertos usos particulares (Ejemplo: instrumentos de medición, donde se requiere independencia de las propiedades magnéticas con respecto a la temperatura, además de estabilidad en el tiempo).

#### **Ejemplos de imanes de Alnico:**

Alnico 4 56 % Fe, 27 % Ni, 12 % Al, 5 % Co.

Alnico 5A 50 % Fe, 15 % Ni, 8 % Al, 24 % Co, 3 % Cu.

**1.3.3 Imanes de ferrite.** Las ferritas o ferrites deben su nombre a la denominación en inglés del compuesto químico del que están hechas (Ej.: Barium ferrite,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ). Presentan un color gris oscuro, son frágiles e inmunes a la corrosión.

Son superiores en cuanto a la coercitividad respecto a los de Alnico y un importante valor agregado de estos es su bajo costo.

Desde su fabricación en 1950 se han hecho indispensables en muchas aplicaciones en donde el costo es un factor determinante, su gran desventaja ha sido el peso y el volumen. Ejemplos de utilización son los parlantes, los motores de corriente continua para industria automotriz, etc.

#### **Ejemplos de imanes de Ferrita:**

Ferrita de Bario  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  (13,8 % BaO, 86,2 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Ferrita de Estroncio  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

**1.3.4** Imanes de tierras raras. Los tipos de imanes que se ofrecían eran los de Alnico que presentaban alta remanencia y baja coercitividad y las ferritas, baja remanencia y alta coercitividad, con el desarrollo de nueva tecnología se logró tener en un solo material alta remanencia y alta coercitividad, las características principales cuando hablamos de imanes.

Hacia la década de los sesenta se desarrollaron los primeros imanes de esta clase a partir de una aleación de Samario-Cobalto, que presentaban propiedades magnéticas superlativas en relación a los de Alnico y a las ferritas, a pesar de que su precio era muy elevado, las múltiples aplicaciones justificaban el valor.

En la búsqueda de un material con similares características pero más económico en 1984 aparece un nuevo imán permanente que superaba las condiciones de su predecesor en cuanto a coste y propiedades, era una aleación de neodimio-hierro-boro ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ), el gran inconveniente era su baja temperatura de operación y su baja resistencia a la corrosión.

Tanto los imanes de samario-cobalto como los de neodimio-hierro-boro presentan diversos grados comerciales que les permiten adaptarse a distintas condiciones de utilización. Actualmente se sigue en la búsqueda de nuevos imanes de esta clase que permitan mejorar las propiedades y a costos cada vez menores.

En el estudio de las propiedades de los materiales ferromagnéticos se hace necesario analizar la forma en que estos logran su magnetización por ello vamos a considerar el siguiente proceso conocido como ciclo de histéresis.

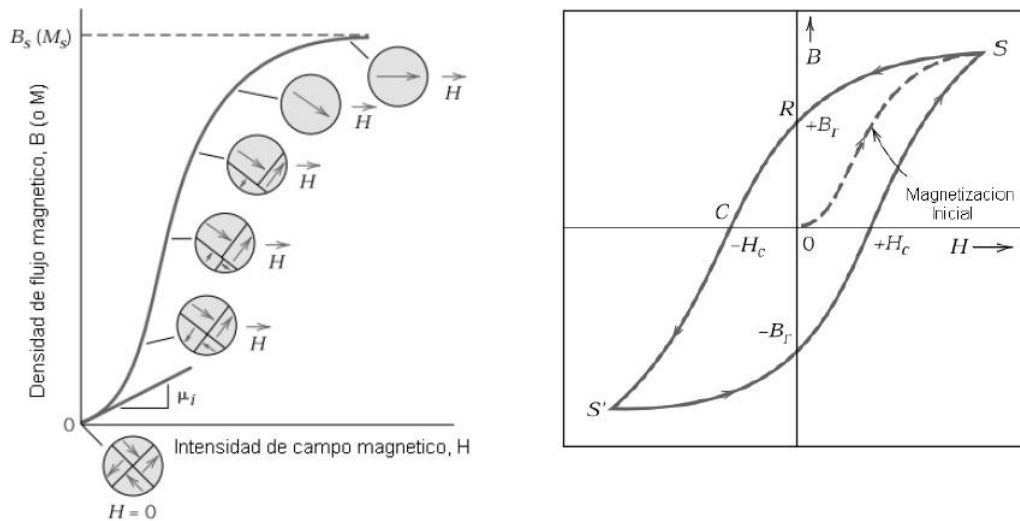
## **1.4 CICLO DE HISTÉRESIS**

Si aplicamos un campo magnético externo  $H$  de forma creciente a un material ferromagnético, su imantación crece desde 0 hasta un nivel máximo llamado saturación  $M_s$ , a partir de allí, si seguimos incrementando el campo ya el material no seguirá imantándose debido a que todos los dominios magnéticos están alineados, obteniendo

una curva conocida como primera imantación. Al disminuir la intensidad gradualmente de  $H$  hasta anularlo totalmente, podemos observar que la imantación no decrece del mismo modo, ya que la reorientación de los dominios no es completamente reversible, quedando una imantación remanente  $M_R$ , el material se ha convertido en un imán permanente. Ahora si aplicamos nuevamente  $H$ , pero esta vez en sentido contrario conseguiremos anular la imantación a costa de un campo magnético llamado coercitivo ( $H_C$ ). A partir de este punto empieza de nuevo el ciclo aplicando un campo magnético. El resto del ciclo se consigue aumentando de nuevo el campo magnético creciente  $H$  y es así como se obtiene el gráfico característico de este comportamiento.



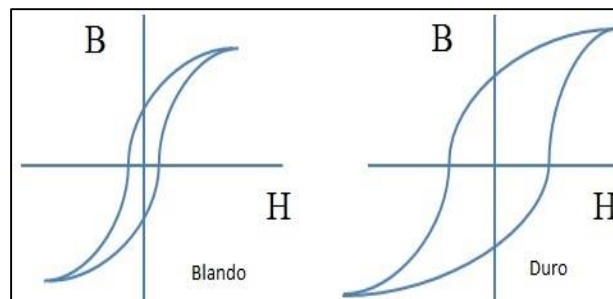
**Figura 8** a) Curva de magnetización que ilustra el comportamiento de los dominios b) Ciclo de histéresis de un material ferromagnético.



Fuente: Callister (2001)

El área bajo la curva del ciclo de histéresis es conocida como fuerza del imán y es proporcional a la energía disipada en forma de calor en el proceso irreversible de imantación y desimantación. Si esta área es pequeña, la pérdida de energía en cada ciclo será pequeña, y el material se denomina magnéticamente blando, si por el contrario es grande se denomina magnéticamente duro como se observa en la figura 9.

**Figura 9** Clasificación de los materiales según su coercitividad y remanencia en blandos y duros.



Fuente: Elaboración propia.

**1.4.1 Materiales magnéticamente blandos.** Se caracterizan por perder la magnetización fácilmente después de retirado el campo magnético externo, como consecuencia presentan curvas de histéresis bastante estrechas con campos coercitivos bajos, alta saturación y alta permeabilidad magnética, con bajas pérdidas de energía por ciclo provocando un movimiento fácil de las paredes de los dominios magnéticos. Debido a su fácil imantación y desimantación son de gran utilidad en circuitos de corriente alterna, motores, generadores, equipos de comunicación de alta sensibilidad, relés, electroimanes, etc.

**1.4.2 Materiales magnéticamente duros:** Se caracterizan por su comportamiento similar al de un imán permanente aún en ausencia de un campo magnético externo.

Presentan una alta fuerza coercitiva y una alta inducción magnética remanente debido a la gran dificultad de los dominios magnéticos para regresar a su estado original con direcciones de momentos magnéticos al azar, siendo difíciles de desimantar, cualidad que es fundamental en motores eléctricos, generadores de corriente continua, altavoces, timbres de teléfono, sistemas de memoria, diversas aplicaciones electrónicas, etc.

## **1.5 MAGNETISMO DE LAS TIERRAS RARAS**

En la figura 10 se observa la ubicación de las tierras raras (TR) en la tabla periódica, se les conoce como lantánidos, se ubican en el periodo VI y van desde el Lantano (La) hasta el lutecio (Lu), pero también se incluyen el itrio (Y) y el escandio (Sc), a pesar de no pertenecer a este grupo presentan propiedades similares.

Su denominación de raras se debe a que normalmente no se encuentran en estado puro sino que se extraen a partir de menas como la monacita y la bastnasita, y en cuanto a tierras fue el nombre que anteriormente se le daba a elementos que sufrían oxidación.

La actualidad es considerada la época dorada de estos elementos, ya que gracias a ellos se ha logrado la miniaturización conllevando grandes avances en todos los campos de la ciencia y la tecnología.

Los mayores depósitos de TR están en China, país que ha decidido dejar de exportarlos y ha vuelto su cara hacia el mercado interno, logrando el monopolio de éste a nivel mundial, sin embargo ha empezado la carrera por encontrar yacimientos en otras partes del mundo y es así como países cercanos a Colombia, han tomado este camino muy en serio, como lo está haciendo México por ejemplo, donde en un primer estudio han localizado más de veinte estados potenciales para explotar dichos minerales.

En la actualidad ha surgido una gran problemática ambiental, sumado a esto se espera que el petróleo escasee en las próximas décadas, razones por las cuales las nuevas fuentes de energía y la optimización de recursos toman gran relevancia y es allí precisamente donde las TR toman especial importancia, convirtiéndose en una de las mejores alternativas en cuanto a materias primas de estas nuevas fuentes de energía.

A las tierras raras se les han dado diversas aplicaciones, como en la generación de nuevas fuentes de energía, en pantallas, como catalizadores, en la industria armamentista equipos médicos, etc. Actualmente algunas de ellas son consideradas más valiosas que el oro.

Se les puede comercializar en la mayoría de casos en forma de polvo o como óxidos metálicos. Se caracterizan por ser metales blandos de color similar al de la plata y por su alta capacidad de oxidación, son también buenos conductores de la electricidad y presentan propiedades magnéticas de especial interés en la ciencia.

Aleándolas con otros elementos como en nuestro caso particular un metal de transición, hierro (Fe) se puede llegar a variar sus estructuras cristalinas bajo ciertas condiciones, al igual que sus propiedades físicas y químicas obteniendo características particulares según sea la necesidad requerida.

Sus propiedades están directamente relacionadas con su configuración electrónica presentándose en la mayoría de ellas,  $[Xe] 6s^2 5d^6 4f^n$  exceptuando la del Lantano (La), gadolinio (Gd) y el lutecio (Lu) que presentan orbitales (f) vacío, semilleno y lleno con  $n=0, 7$  y  $14$  respectivamente.

El estado de oxidación más estable es el trivalente y por tanto posee la configuración  $[Xe] 4f^n$ , lo que indica que las propiedades van a depender en gran medida de la parte radial de la función de onda de los orbitales 4f, siendo orbitales con un gran poder de penetración presentando, debido al apantallamiento de los orbitales más externos el efecto de campo de cristal, como resultado de la interacción con los iones vecinos, derivando en las propiedades ópticas y magnéticas que presentan estos materiales. También a partir de su configuración electrónica podemos encontrar la disminución gradual y progresiva del tamaño de estos átomos al aumentar su número atómico, situación conocida como contracción lantánida.

**Figura 10** Ubicación de las “Tierras raras” en la tabla periódica de los elementos.

**Tabla periódica de los elementos**

																		<b>LANTANIDOS</b> 58 Ce 59 Pr 60 Nd 61 Pm 62 Sm 63 Eu 64 Gd 65 Tb 66 Dy 67 Ho 68 Er 69 Tm 70 Yb 71 Lu													
																		<b>Lantánidos los elementos químicos de las "tierras raras"</b>													
1 H	3 Li		4 Be															5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne								
11 Na	12 Mg															13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar										
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr														
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe														
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn														
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Ha	106 Sg	107 Ns	108 Hs	109 Mt	110	111	112	(113)	(114)	(115)	(116)	(117)	(118)														
																		<b>ACTINIDOS</b> 90 Th 91 Pa 92 U 93 Np 94 Pu 95 Am 96 Cm 97 Bk 98 Cf 99 Es 100 Fm 101 Md 102 No 103 Lr													

www.elblogsalmon.com

Fuente: google

**1.5.1** Propiedades de los lantánidos. La mayor parte de estos elementos presentan propiedades equivalentes debido a su estructura cristalina y configuración electrónica.

La tabla 1. brinda información general acerca de la configuración electrónica, radio, estructura cristalina, ion metal, parámetros de red, número atómico y masa atómica de cada una de las tierras raras.

**Tabla 1** Propiedades electrónicas y de estructura de las tierras raras.

Elemento	z	A	Configuración		Radio /pm	Ion metal	Estructura Cristalina	parámetros de red		
			Electrónica					a/pm	c/pm	c/a
Escandio	Sc	21	(3d4s) <sup>3</sup>		78.5	164.1	hcp	330.9	526.8	1.592
Itrio	Y	39	(4d5s) <sup>3</sup>		88.0	180.1	hcp	364.8	573.2	1.571
Lantano	La	57	4f <sup>0</sup> (3d4s) <sup>3</sup>		106.1	187.9	dhcp	377.4	121.7	3.225
Cerio	Ce	58	4f <sup>1</sup> (4d5s) <sup>3</sup>		103.4	182.5	fcc	516.1	-	-
Praseodimio	Pr	59	4f <sup>2</sup> 2(5d6s) <sup>3</sup>		101.3	182.8	dhcp	367.2	118.3	3.222
Neodimio	Nd	60	4f <sup>3</sup> (5d6s) <sup>3</sup>		99.5	182.1	dhcp	365.8	119.7	3.225
Prometio	Pm	61	4f <sup>4</sup> (5d6s) <sup>3</sup>		97.9	181.1	dhcp	365.5	116.5	3.195
Samario	Sm	62	4f <sup>5</sup> (5d6s) <sup>3</sup>		96.4	180.4	rhomb	362.9	262.0	7.222
Europio	Eu	63	4f <sup>7</sup> (5d6s) <sup>2</sup>		95.0	204.2	bcc	458.3	-	-
Gadolinio	Gd	64	4f <sup>7</sup>		93.8	180.1	hcp	363.3	578.5	1.592

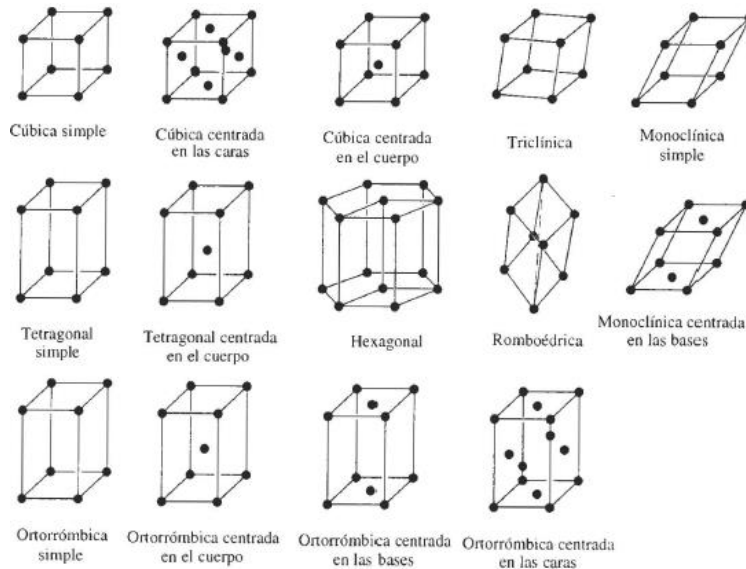
							4	1	1
			(5d6s) <sup>3</sup>						
			4f <sup>8</sup>				360.	569.	1.58
Terbio	Tb	65	(5d6s) <sup>3</sup>	92.3	178.3	hcp	6	7	0
Disprosi			4f <sup>9</sup>				359.	565.	1.57
o	Dy	66	(5d6s) <sup>3</sup>	80.8	177.4	hcp	2	0	3
			4f <sup>10</sup>				357.	561.	1.57
Holmio	Ho	67	(5d6s) <sup>3</sup>	89.4	176.6	hcp	8	8	0
			4f <sup>11</sup>				355.	558.	1.56
Erbio	Er	68	(5d6s) <sup>3</sup>	88.1	175.7	hcp	9	5	9
			4f <sup>12</sup>				353.	555.	1.57
Tulio	Tm	69	(5d6s) <sup>3</sup>	86.9	174.6	hcp	8	4	0
			4f <sup>14</sup>				548.	-	-
Iterbio	Yb	70	(5d6s) <sup>2</sup>	85.8	193.9	fcc	5	-	-
			4f <sup>14</sup>				350.	554.	1.58
Lutecio	Lu	71	(5d6s) <sup>3</sup>	84.8	173.5	hcp	5	9	3

Fuente: Elaboración propia.

- Estructura Cristalina. La tierras raras se les puede clasificar en cinco grandes grupos de acuerdo a su estructura cristalina: Estructura hexagonal cerrada hcp , hexagonal doble cerrada dhcp, cubica centrada en las caras fcc, cúbica centrada en el cuerpo bcc y una única estructura tipo romboide para el Samario. Las estructuras cerradas son consideradas ideales cuando la razón entre sus parámetros de celda de c/a es aproximadamente de 1.633, de donde podemos deducir que los lantánidos se encuentran dilatados cerca de un tres por ciento con respecto a estas estructuras. Normalmente cuando hay un cambio en la temperatura de un lantánido su estructura cristalina puede sufrir una transformación cambiando básicamente de una estructura hexagonal a una cúbica centrada en las caras.

La figura 11 muestra las catorce configuraciones básicas de las estructuras cristalinas, conocidas como redes de Bravais, las cuales son obtenidas a partir de los siete sistemas cristalinos.

**Figura 11** Estructuras Cristalinas.



Fuente: Torre (s.f.)

- Estructura y configuración electrónica. Las tierras raras son comparables con los metales de transición a partir de su estructura electrónica. De manera progresiva se da el llenado de las celdas electrónicas para ambas clases de elementos. En los lantánidos se va llenando la capa 4f y en los metales de transición como el hierro (Fe) se llenan los orbitales 3d, 4d o 5d. Esta configuración para los lantánidos hace que los electrones de las ultimas capas se localicen dentro del orbital 4f mientras que sus tres electrones de valencia derivan de los niveles 5d y 6s, así mismo para el Escandio (Sc) y el Itrio (Y) se encuentran en los niveles (3d4s) y (4d5s) respectivamente; dicha configuración varía en aleaciones de estos y otros elementos en la formación de metales simples.

El potencial experimentado por los electrones en la capa 4f es determinado mediante la carga total de electrones del metal. Debido a la complejidad del cálculo se debe recurrir a la solución de la ecuación de Schrödinger con dicho potencial para hallar la ecuación de onda de dichos electrones y de esta manera poder calcular de manera aproximada la densidad de carga y el potencial. Este proceso es válido para electrones internos o

de “Core” fuertemente ligados al núcleo, los electrones de los lantánidos difieren de los electrones de valencia de otros átomos en las capas s, p y d, por estar en la capa 4f sus propiedades se asemejan más a los de electrones de Core que a los de valencia, resultando una ecuación de onda espacialmente similar a la de estos.

Al momento de realizar cálculos se deben tener en cuenta dos consideraciones, si el tratamiento que se les va a dar es como electrones de valencia para operaciones de configuración electrónica entonces no se deben limitar espacialmente, si por el contrario se les va a considerar como electrones de Core no se deben tener en cuenta las interacciones con otros electrones de valencia.

- Estructura Magnética. Debido a la contribución del espín de los electrones 4f los cuales están muy localizados en el átomo se da el momento magnético en esta clase de elementos conocidos como lantánidos.

Si observamos la configuración electrónica del gadolinio ( $4f^7 (5d6s)^3$ ), podemos afirmar que los siete electrones que se encuentran en su nivel 4f poseen espín paralelo siguiendo el principio de Hund, siendo estos los que mayor aportan al momento magnético total. La estructura magnética de los lantánidos varía según la temperatura, por ejemplo el gadolinio mantiene su estructura entre los cero (0) y trescientos (300) Kelvin, mientras que otros en un intervalo menor de temperatura pueden cambiarla hasta tres veces.

Para el presente estudio es necesario ampliar las características de dos elementos pertenecientes a este grupo.

**1.5.2 Gadolinio.** Su descubrimiento se le atribuye a Jean de Marignac en Suiza en el año de 1880, su nombre proviene de la gadolinita que es el mineral de donde se obtiene, nombrado de esta forma en honor del químico francés Johan Gadolin.



Es un lantánido que se ubica en el centro de ellos, su número atómico es 64, su símbolo es Gd, de masa atómica 157.25 umas, electronegatividad 1.2 y su nivel de oxidación es tres, se caracteriza por su color plateado, es considerado buen conductor de la electricidad y el calor, además de ser dúctil y maleable, es de recalcar que bajo ciertas condiciones puede comportarse como un superconductor. A temperatura ambiente su estructura cristalina es hexagonal compacta correspondiente a su forma alfa, a partir de 1508.15 K (1235 °C) su forma cambia al estado beta de estructura cristalina cubica centrada en el cuerpo, la temperatura de Curie de esta “tierra rara” es de 292 K (18.85°C) mostrando un carácter paramagnético por encima de esta y ferromagnético por debajo de la misma. El gadolinio presenta una característica magneto-calórica, siendo útil en aplicaciones de refrigeración magnética pero solo a nivel industrial y científica ya que a nivel doméstico y medico resulta demasiado peligroso, además encontramos diversas aleaciones del gadolinio con otros elementos siendo utilizados en la mayoría de casos en la industria electrónica.

**1.5.3 Terbio.** Descubierta en 1843 por Carl Gustaf Mosander (Kalmar, 10 de septiembre de 1797 - Lovön, Condado de Estocolmo, 15 de octubre de 1858), su nombre fue dado en honor de la localidad sueca Ytterby, fue aislado por Georges Urbain (París, 12 de abril de 1872 – 5 de noviembre de 1938) en 1904 es extraído a partir de diversos minerales como la cerita, la gadolinita, la monazita, etc. Su color es plateado, maleable, dúctil y es tan blando que puede cortarse fácilmente, al igual que el gadolinio es buen conductor del calor y la electricidad. Su símbolo es Tb, de número atómico 65, de masa atómica 158,925 umas, 1,20 electronegatividad y su estado de oxidación puede ser 3 o 4, punto de fusión: 1629,15 K (1356° C) punto de ebullición: 3503,15 K (3230° C). Sus aplicaciones van desde materiales para láseres, materiales refractarios, activadores para producir la luz verde en tubos de TV, como estabilizador de cristal en las células de combustible de temperaturas elevadas, pero sólo cuando se combina con dióxido de circonio. Aún se desconoce el verdadero impacto sobre la salud humana es por ello que se recomienda tratarlo con especial cuidado. Presenta dos formas alotrópicas dándose la transición entre ambas a los 1562,15 K (1289 ° C).

## 1.6 METALES DE TRANSICIÓN

También llamados elementos de transición se encuentran ubicados en el centro de la tabla periódica, se sitúan exactamente en el bloque d cuya principal característica es la de incluir en su configuración electrónica el orbital d, el cual se encuentra parcialmente lleno de electrones, permitiéndoles alearse con otros elementos para crear nuevas estructuras tanto químicas como físicas. Pero a diferencia de otros elementos, los electrones de valencia de estos que intervienen en las aleaciones en la formación de diferentes compuestos se encuentran en más de una capa electrónica característica presentada por la “transición electrónica”.

Los metales de transición son maleables, dúctiles y buenos conductores de la electricidad y el calor, tanto sus puntos de ebullición y fusión son elevados, lo que los hace ideales en múltiples aplicaciones industriales y tecnológicas. Por ejemplo el hierro (Fe) es un elemento químico cuyo aspecto es metálico grisáceo y brillante, siendo el elemento más común del planeta ha sido utilizado en la industria para la fabricación de automóviles, maquinaria pesada, tecnología, catalizadores, etc. En general se puede afirmar que el hierro hace parte de casi todo lo que nos rodea, bien sea en estado puro o como aleación.

Por sus características, los principales metales de transición son el oro (Au), el cobre (Cu), la plata (Ag) y el hierro (Fe), siendo este último de especial interés para nuestro estudio.

**1.6.1 Hierro (Fe).** A pesar de que la palabra hierro tiene raíces anglosajonas, posiblemente su origen proviene del latín ferrum (ferro) que significa metal. Es mencionado en diversos relatos bíblicos y mitológicos de diferentes culturas, dándose a entender que su utilización data de cinco milenios a.C. Se ubica en el grupo 8 y el periodo 4 de la tabla periódica, su número atómico es 26, su masa atómica es 55,847 umas y su símbolo es Fe. Está clasificado como uno de los elementos más abundantes del planeta y junto al níquel se cree que son los más abundantes en el núcleo terrestre,

además abunda en las estrellas. A pesar de su dureza, también es quebradizo. Sufre corrosión al contacto con el aire húmedo, de igual forma a las altas temperaturas, también se oxida al contacto con oxígeno atmosférico. Presenta cuatro formas alotrópicas (alfa, beta, gamma y omega), las cuales presentan marcadas diferencias en cuanto a su estructura cristalina, dureza, propiedades magnéticas, estabilidad térmica y en su capacidad de disolver el carbono. En su estado alfa presenta forma magnética. Se presentan cuatro (4) isótopos del hierro,  $\text{Fe}^{54}$ ,  $\text{Fe}^{56}$ ,  $\text{Fe}^{57}$  y  $\text{Fe}^{58}$ . Su obtención generalmente es a partir de minerales como Hematites ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Limonita ( $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y Siderita ( $\text{FeCO}_3$ ).

- Propiedades. En su estado puro presenta una dureza que esta entre 4 y 5, es blando maleable y dúctil. Su punto de ebullición es de unos 3023,15 K (2750°C), presenta un punto de fusión de aproximadamente de 1808,15 K (1535°C) y una densidad relativa de 7,86.

Su estructura cristalina varía con la temperatura, siendo un sistema bcc hasta 910 °C, dichos cambios afectan en un porcentaje bajo el volumen (menos del 5%). Posee dos estados de oxidación +2 y +3, lo cual da lugar a óxidos como FeO y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , otorgando un color marrón pardo alterando muchas de sus propiedades en estado puro, razón por la cual el hierro no es utilizado en estado puro sino en forma de aleación o recubierto evitando la oxidación y posterior corrosión del material.

## 1.7 ALEACIONES DE TIERRAS RARAS Y METALES DE TRANSICIÓN

Por lo general se utilizan el hierro y el cobalto con elementos tales como el gadolinio y el terbio objetos de este estudio, la coercitividad de estas aleaciones depende directamente de la temperatura debido a que los momentos magnéticos de las tierras raras y los metales de transición apuntan en sentidos contrarios, ocasionándose de esta forma una competición entre ellos, a bajas temperaturas la dirección de esta magnetización está dada por la de las tierras raras y a temperaturas mayores está gobernada por los metales de transición; estos momentos magnéticos se equilibran de

manera exacta en un punto de compensación dejando el material sin ninguna magnetización produciendo una alta coercitividad, necesitando un enorme campo magnético para invertir la dirección de la magnetización. Esta clase de aleaciones son utilizadas por ser los únicos materiales que presentan al mismo tiempo una anisotropía uniaxial significativa con el eje perpendicular al plano de películas delgadas y una estructura amorfa ferrimagnética.

**1.7.1** Anisotropía magnética perpendicular (AMP). Se considera como la no homogeneidad de las propiedades magnéticas, lo que indica que estas dependerán de la dirección en que se midan, propiedad que se presenta en las aleaciones de TR-MT gracias a su amorficidad, brindándoles un valor agregado para el diseño de la mayor parte de materiales magnéticos con fines comerciales. Esta AMP favorece la aparición de un eje de fácil imanación a través del cual la alineación del momento magnético es energéticamente favorable facilitando la histéresis magnética que es la base fundamental de la utilización de los imanes como dispositivos de almacenamiento de información mediante procesos termomagnéticos.

**1.7.2** Estructura ferrimagnética. El ferrimagnetismo es un comportamiento de la materia que tiene su origen en el ordenamiento de los momentos magnéticos en la misma dirección pero no en el mismo sentido, lográndose anular algunos de ellos de manera parcial o total, sin embargo ya que estos momentos magnéticos están distribuidos en el material de forma aleatoria no consiguen anular por completo la magnetización espontánea; a nivel macroscópico el comportamiento magnético de los materiales ferrimagnéticos y ferromagnéticos es similar, presentan también magnetizaciones permanentes, magnetización de saturación, no tan alto como los ferromagnéticos, y al igual que estos presentan un comportamiento paramagnético por encima de la  $T_c$ .

## **1.8 ALMACENAMIENTO MAGNETO-ÓPTICO**

**1.8.1** Generalidades. Los sistemas de almacenamiento de carácter Magneto-Óptico (MO) presentan gran ventaja sobre los de carácter magnético, ya que su grabación, lectura y borrado se basan en un proceso termo-magnético, el cual utiliza un haz proveniente de un láser de estado sólido para modificar la temperatura de Curie ( $T_c$ ) del material donde incide, lo que produce que el campo coercitivo del mismo desaparezca, logrando orientar sus dominios magnéticos de manera vertical en presencia de un campo externo. Los materiales utilizados en esta clase de memorias normalmente son de aleaciones entre un metal de transición (MT) y las tierras raras (TR), estas aleaciones se caracterizan por presentar propiedades magnéticas, eléctricas, magneto ópticas singulares, además presentan alta anisotropía magnética perpendicular uniaxial (AMP) con el eje de magnetización, sin campo magnético externo, orientado perpendicularmente al plano de la película; propiedades estas que son objeto de estudio desde hace décadas hasta nuestra época. Chaudhari et al. (1973) mostraron que al cambiar la composición de TR en blancos pulverizados la magnetización de saturación a temperatura ambiente variaba de forma notoria, este cambio fue atribuido al acoplamiento antiferromagnético entre los sistemas de espines de los MT y el de las TR.; asimismo la magnetización varían en función de la temperatura. Avignant et al. (1998) mencionan que gracias a la alta resistividad de estas aleaciones su conductividad térmica no es muy elevada lo que permite regiones de calentamiento local, requisito para lectura y escritura de medios magnéticos. Sallica et al. (2009) determinaron que compuestos de TR-MT presentan AMP, alta coercitividad, alta magnetización de saturación, gran efecto Kerr magneto óptico polar, elevada  $T_c$ . Soliman et al. (2009) mencionan que como la temperatura de compensación de estos materiales es próxima a la temperatura ambiente se anula la imanación, logrando un campo coercitivo alto lo que garantiza la estabilidad de los dominios magnéticos, siendo este un requisito para el almacenamiento de información por medios magneto-ópticos. Arrabal, et al. (2012) demostraron que la utilización de TR como el Gd o el Nd mejoraron las propiedades anticorrosivas de la aleación AM50. Rojas et al. (2012) estudiaron la composición en forma de polvo de Tb  $0.257-x$   $NdxFe_{0.743}$  con  $x=0, 0.125, 0.257$  aleada de manera mecánica, reportaron una fase

amorfa al disminuir la temperatura presentando un comportamiento ferromagnético y tendencia al paramagnetismo con el aumento de la temperatura.

Dada la importancia del estudio de aleaciones de TR-MT en ciencia y tecnología, reportamos en este estudio las propiedades magnéticas y estructurales de la composición en forma de polvo de  $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$  con  $x=0, 0.1285$  y  $0.257$  aleado por AM.

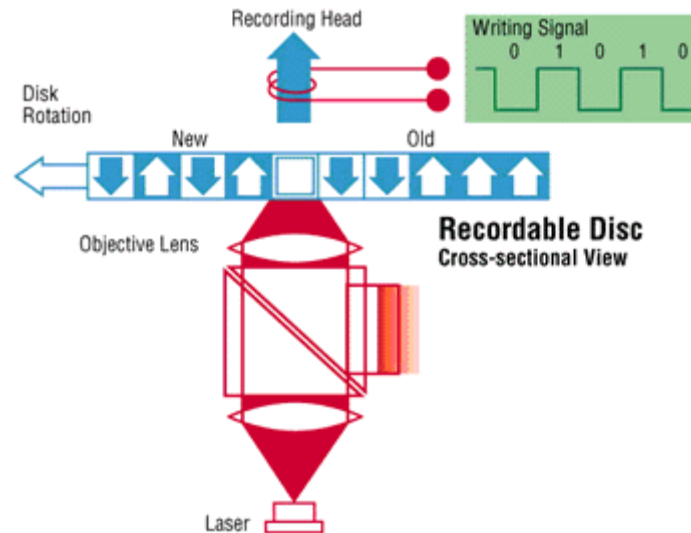
**1.8.2** Disco magneto-óptico. Normalmente está hecho de materiales orgánicos de poco precio como los policarbonatos, con pistas definidas de manera circular donde se graba la información; sobre este material se disponen varias capas, en la parte externa o superior una capa de (Cr, Al...), que será la encargada de dirigir hacia el interior del disco la luz transmitida para el caso de la lectura y del calor para el caso de la escritura, seguidamente se colocan dos capas ( $Si_3N_4, \dots$ ) cuya función, aparte de proteger, es la de amplificar la luz alrededor de una lámina magnética de memoria hecha de metales de transición y tierras raras (TbFeCo) en la que quedan grabados los dominios magnéticos o bits.

**1.8.3** Fundamentos de la grabación MO. Fue introducida por IBM en la década de los 70, fundamentada en la aplicación de un haz láser y un campo magnético al mismo tiempo, sobre una superficie de un disco compuesto por una película delgada de TR y MT permitiendo grabar y leer dominios magnéticos.

- **Escritura.** Sobre la banda magnética del disco MO se hace incidir un haz de luz por un poco menos de  $1 \mu s$ , tiempo suficiente para alcanzar la temperatura de Curie (aproximadamente,  $180^\circ C$ ), al convertirse el pulso del rayo láser en calor, se genera un proceso termomagnético en el cual el material pierde su magnetización siendo los dominios sensibles a campos débiles, y es allí donde se aplica un campo magnético externo (100 a 400 Oe) en el sentido que se debe grabar la señal por ejemplo abajo para 0 y arriba para 1. Estos dominios grabados son muy estables, después de retirar el pulso de láser o sea cuando el material se enfría y el campo coercitivo aumenta

rápidamente, se necesitaría a temperatura ambiente un campo del orden de varios kOe para lograr modificar su magnetización.

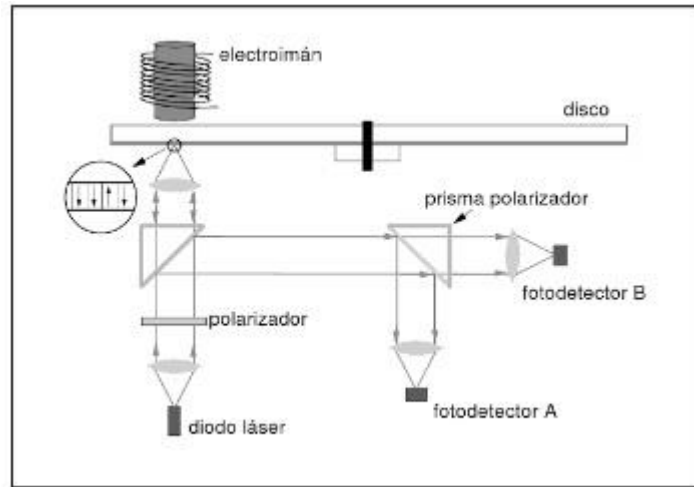
**Figura12** Proceso de escritura magneto-óptica.



Fuente: google

- Lectura. Es un proceso magneto-óptico llamado también efecto Kerr polar (doble refracción), el cual sucede cuando una onda linealmente polarizada interactúa con un medio magnético, ésta se divide en dos ondas circulares, las cuales no tendrán el mismo índice de refracción llevando a una diferencia en las velocidades de propagación de las mismas y consecuentemente a diferente absorción. Así el proceso de lectura está en función de estos cambios de polarización.

**Figura 13** Esquema del proceso de grabación y lectura magneto-óptico.



Fuente: google

La figura 13 muestra el proceso de lectura, donde es utilizado un haz láser polarizado y de baja intensidad cerca a los 2 mW, que se refleja en la celda explorada, y una fotodetector para medir la intensidad del haz reflejado. La intensidad del haz tiene un valor que asegure una respuesta medible en la foto-detector, pero no afecte a la información grabada en la celda. En cualquier caso, las respuestas de una celda con un 1 y otra con un 0 son muy similares, para resolver el problema, se realiza una detección diferencial.



## 2. TÉCNICAS

### 2.1 ALEAMIENTO MECÁNICO

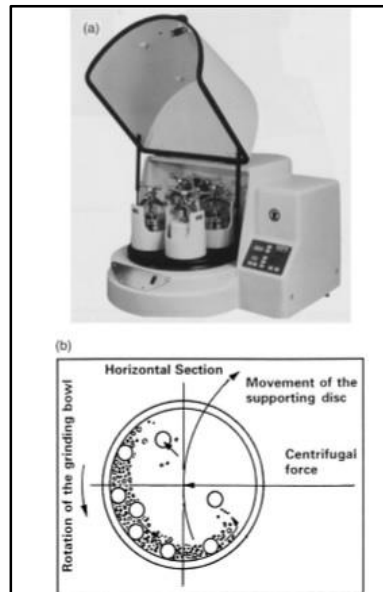
Se le conoce también como molienda mecánica y busca que a partir de múltiples impactos de alta energía entre las bolas trituradoras, la jarra contenedora y los elementos a estudiar, alcanzar un tamaño de grano ( $T_g$ ) promedio del orden de los submicrómetros ( $T_g < 1\mu m$ ), dando lugar a un proceso de soldadura en frío provocando deformación plástica y aglomeración de partículas, logrando así modificar la morfología de los polvos tratados, obteniendo como producto final un polvo homogéneo con diferentes fases metálicas (una alta energía de trituración reflejada en tiempos cortos de molienda).

Para llevar a cabo la molienda se utiliza un molino planetario PBM (Planetary Ball Mill) que permite una preparación rápida y segura de las muestras, el funcionamiento se puede adaptar a cualquier tarea de trituración, que dependerá de las propiedades de los materiales a moler y de la granulometría final requerida.

Se pueden utilizar con materiales duros, semiduros, frágiles y fibrosos tales como minerales, menas, sustancias químicas y cerámicas entre otros.

La figura 14 muestra uno de los molinos planetarios más utilizados en los laboratorios, su funcionamiento está basado en el movimiento de traslación y rotación, de ahí que se le otorgue este nombre; debido al giro del recipiente de molienda sobre su propio eje y en sentido contrario alrededor del eje de la rueda principal, se logra que las bolas alcancen una gran energía de trituración ocasionada por diversas fuerzas, como las de impacto y fricción.

**Figura 14.** (A) Molino de bolas de cuatro estaciones Fritsch Pulverisette P-5. (B) Esquema que representa el movimiento de la bola en el interior del molino de bolas.



Fuente: Suryanarayana (2004)

Son diversas las variables que intervienen en este proceso de molienda tales como, la temperatura, el tipo de bolas, frecuencia e intensidad de molienda, tipo de molino, velocidad angular del soporte o plato, velocidad angular de los recipientes, la masa de la muestra depositada, tamaño y masa de las esferas, tiempo de molienda, volumen y forma del contenedor, atmósfera entre otros.

### 2.1.1 Variables

**Recipiente contenedor de muestras:** Es fundamental el material de fabricación, ya que durante el proceso parte del mismo puede ser desprendido y alterar los resultados debido a los múltiples impactos, a las fuerzas que intervienen y a la energía propia del procedimiento, de ahí que se sugiera que sea del mismo material de las bolas estudiadas, para que dado el caso de desprendimiento solo varíe en proporción y no en composición, siendo los más utilizados los de acero endurecido, acero para herramientas, acero al cromo endurecido, acero templado, acero inoxidable entre otros.

En cuanto a la forma interna debe ser lo más simétrica posible para garantizar la homogeneidad durante el proceso, siendo la más recomendada la forma cilíndrica con fondo en forma esferoidal.

**Velocidad:** Para lograr una gran homogeneidad de la aleación, la velocidad de rotación debe ser elevada influyendo de manera directamente proporcional en la energía cinética de las bolas trituradoras, ya que de lo contrario se obtendrá una aleación con gran pérdida de homogeneidad debido a largos tiempos de molienda mayores a cien horas.

### **Razón de carga (BPR)**

$$BPR = \frac{a}{b} = \frac{m_p}{m_b} \quad (2.2)$$

Donde  $m_p$  es la masa de la muestra generalmente en forma de polvo y  $m_b$  es la masa de las esferas de trituración. Se han estudiado varias relaciones que van desde 1:1 hasta 1000:1 logrando determinar que para valores grandes de razón de carga (BPR) se reduce el recorrido medio de las esferas y para valores pequeños disminuye la frecuencia de las colisiones. Normalmente se utilizan relaciones de 5:1 a 40:1 y para amorfización se utiliza con bastante regularidad la proporción de 100:1. El valor de BPR influye de forma inversa sobre el tiempo de molienda según la fase requerida, se considera que el sistema presenta condiciones suaves cuando se tienen bajos valores de velocidades de rotación y bajos valores de BPR y condiciones fuertes en caso contrario.

**Tiempo de molienda:** Debe ser elegido para garantizar un estado de equilibrio entre la fractura y la soldadura en frío de las partículas de polvo. Este puede ser controlado según los requerimientos de cada estudio, de acuerdo a variables características como, clase de molino utilizado, la intensidad de la molienda, el BPR, y la temperatura del proceso.

El tiempo de molienda tiene gran participación en el tamaño del cristalito, entre más alta sea la energía menor será el tiempo de molienda, así mismo no deberán elegirse tiempos largos de molienda que faciliten la contaminación de la muestra, que lo estrictamente necesario.

**Temperatura:** Intervienen dos clases de temperaturas, una local debido a las colisiones entre las esferas y la otra global debida a la energía cinética del medio de molienda alcanzando un rango diferencial de temperatura entre los 373,15 K (100 °C) y 473,15K (200°C), temperatura que es menor a la temperatura de recristalización; en caso de presentarse una temperatura mayor, el sistema de refrigeración será el encargado de controlarla. Cerca del 90 % de la energía mecánica es transferida al polvo en forma de calor determinando la naturaleza de la fase, asociando grandes temperaturas a procesos de alta difusividad (alta movilidad atómica) pudiéndose generar una fase cristalina estable, la cual puede ser intermetálica o una solución sólida, en caso contrario puede obtenerse una estructura amorfa.

**Atmósfera:** Los recipientes que contienen la muestra (polvo) por lo general se encuentran al vacío o en presencia de un gas inerte que habitualmente es argón (Ar) o helio (He), ya que se ha encontrado que gases como el nitrógeno contaminan la muestra produciendo nitruros.

**Tamaño de las esferas:** Debe escogerse de acuerdo al molino utilizado y a las características propias del material a estudiar. De la masa y velocidad de las esferas dependerá la energía cinética de las mismas influyendo de forma directa en la energía del sistema, tamaño, temperatura de recristalización, morfología y la entalpia de la aleación. Las bolas de trituración están disponibles en materiales diferentes como ágata, nitruro de silicio, corindón sinterizado, óxido de circonio, acero cromado, acero cr ± Ni, carburo de tungsteno, y de poliamida plástico. Para aumentar los eventos de fusión/fractura se deben utilizar bolas de distinto tamaño. El ratio bola/carga más utilizado esta entre 10:1 y 20:1.

**Energía de impacto:** Son varios los factores que tienen influencia directa, siendo los más relevantes la velocidad angular del sistema, la energía cinética de las bolas trituradoras y el molino utilizado. La energía de impacto se relaciona con las microtensiones desarrolladas durante el proceso. Los procesos de amorfización se relacionan con bajas energías de molienda y los de recristalización con altos niveles de energía, marcando una relación de manera directa entre la temperatura y la energía del proceso.

**Contaminación:** Está sujeta a variables como tipo de molino, comportamiento de los elementos durante el proceso, presencias de elementos al momento de cerrar las jarras, desprendimiento de las paredes del recipiente contenedor o de las bolas de trituración debido a los múltiples impactos, a fugas, y en general al manejo inadecuado que se le dé a la muestra antes como después de la molienda. Se recomienda, para evitar la contaminación, crear una atmósfera inerte, utilizar materiales de molienda endurecidos cuya composición sea similar a la mezcla de polvo e inertes como el ágata que es una variedad de cuarzo endurecido.

A altas velocidades, sin embargo, la “fuerza” centrífuga que actúa sobre las bolas de acero es superior a la fuerza de gravedad, y las bolas se fijan a la pared del tambor. En este punto, la acción de trituración se detiene.

**Intensidad:** Presenta una relación directa con la energía de molienda acorde a las características particulares del polvo tratado, si aumentamos la intensidad debido al incremento de la densidad, velocidades de colisión, o número de bolas, aumentará también la energía transferida a las partículas en cada colisión al igual que la energía a disipar.

**Tipo de molino:** Acorde a la granulometría final esperada y a las propiedades del material a moler requerido, se deberá hacer su escogencia teniendo en cuenta factores como rendimiento, seguridad, facilidad de uso, capacidad, funcionamiento, tiempo de

ciclo, tipo de material, costo entre otros; existen diversas clases como molino vibratorio, molino horizontal, molino centrífugo, molino de palas, molino planetario.

Para el proceso de molienda se utiliza un equipo constituido por una jarra, un molino y unos cuerpos moledores, los cuales permiten mediante diversos impactos de las bolas trituradoras la homogenización de una muestra que normalmente se presentan en forma de polvo, pasando por los siguientes procesos:

## 2.2 ETAPAS DEL ALEAMIENTO MECANICO

**Etapa 1:** Los elementos que constituyen el polvo empiezan su proceso de deformación debido a múltiples colisiones adquiriendo una estructura cuasilaminar pero conservando su tamaño, durante este inicio las partículas tratan de adherirse a otras.

**Etapa 2:** A medida que el proceso avanza, aparece la soldadura entre láminas generando partículas con estructuras en forma de multicapas, logrando un estado de compactación mayor, lo que ocasiona que dichas láminas sean más propensas a las fracturas.

**Etapa 3:** Las láminas aglomeradas empiezan a fracturarse obteniéndose las primeras partículas equiaxiales compuestas en las proporciones conseguidas del proceso anterior. En esta etapa hay una pérdida de ductilidad del material.

**Etapa 4:** Empieza un predominio de procesos de fractura de las partículas generando un polvo más homogéneo y de una mayor dureza cuya morfología es casi en su totalidad equiaxial.

**Etapa 5:** Finalmente es obtenido un polvo homogéneo internamente, donde ya no hay cambios significativos que alteren la muestra, debido a un equilibrio entre los procesos de fractura y soldadura, logrando un estado estacionario, concibiéndole características

particulares como tamaño medio de partículas, presencia de aleaciones y un aumento en la microdureza.

**Figura 15** Etapas de la técnica de Aleamiento mecánico. 1) Mezcla inicial de polvos A y B, 2) Etapa inicial, 3) Etapa de laminado y compactación, 4) Formación de primeras partículas de proporciones similares, 5) Partículas de proporciones aleatorias y 6) Etapa de estado estacionario.



Fuente: SONI (2001).

## 2.3 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

**2.3.1** Introducción. Mientras el físico alemán Rudolf Ludwing Mössbauer (Munich, 1929; 14 de septiembre de 2011, **Grünwald, Alemania**) en el año de 1957 realizaba su tesis doctoral se encontró con un efecto que hasta el momento había sido ignorado por sus colegas debido a la insignificancia que este presentaba para sus respectivos trabajos de investigación, efecto que sirvió para verificar la teoría especial de la relatividad formulada por Albert Einstein (14 de marzo de 1879, Ulm, Alemania; 18 de abril de

1955, Princeton, Nueva Jersey, Estados Unidos) y que sirve también para medir el campo magnético de núcleos atómicos y mediciones de radiación gamma.

Tan solo pasarían tres años a partir de la primera publicación del trabajo de Mössbauer en 1958, para que se le otorgara el premio nobel de física. Mössbauer imagino que al igual que los núcleos de ciertos elementos podían emitir radiación gamma, también deberían recibirla y volver a su estado inicial. Para comprobar su hipótesis utilizo una fuente radiactiva del mismo elemento (emisor de radiación) la cual estaba sobre una base móvil de velocidad variable (para el  $^{57}\text{Fe}$  puede ser +/-11 mm/s donde 1 mm/s = 48.075 neV), que permitía controlar ligeramente la energía de los fotones emitida en forma de radiaciones gamma sobre la sustancia. A partir de este momento el efecto que lleva su nombre encontró un gran campo de aplicaciones en la metalurgia, la ciencia de los materiales, la bioquímica, la farmacología, la química analítica, la geofísica y muchas más.

### 2.3.2 Efecto Mössbauer

**Fundamentos.** A partir de una analogía se puede entender de manera fácil la Absorción Nuclear Resonante Gamma sin Retroceso (ANRGSR). Supóngase que se tiene una guitarra que emite un sonido con una frecuencia determinada, el cual viaja hasta otra logrando entrar en resonancia con esta, y en un extremo se encuentra un músico que con un oído excepcional conoce exactamente el sonido de la guitarra emisora y a partir del nuevo sonido resonante puede determinar distintas características de la guitarra receptora como tipo de material de la caja de resonancia, las cuerdas, grosor del barniz, afinación, etc. De esta forma puede determinar el entorno asociado al sonido resonante.

La guitarra emisora es comparable a un núcleo emisor de radiación gamma la cual es equivalente al sonido emitido, la guitarra receptora es otro núcleo radiactivo (la muestra) y el músico es el detector de radiación gamma que en lugar de medir el sonido provocado por la resonancia medirá la radiación absorbida por el núcleo



resonante en función de una velocidad relativa entre los núcleos dando lugar a un espectro Mössbauer del cual se obtiene información del estado químico, magnético, térmico y grado de orden del núcleo en estudio.

Para obtener y analizar un espectro Mössbauer, el núcleo emisor debe ser de un material del cual se conozcan perfectamente sus condiciones y como absorbedor un material con el mismo núcleo sin importar que su estado físico y químico sea distinto. Por ejemplo si tenemos dos estados energéticos iguales del emisor y el absorbedor se tendrá un pico característico, pero de no ser así debido a un cambio químico o estructural el pico aparecerá en distinta posición por pequeño que sea este cambio, a este corrimiento se le conoce como desplazamiento isomérico o químico, además de este parámetro existen otros tantos conocidos también como interacciones hiperfinas. Para lograr un espectro Mössbauer se debe tener una fuente emisora de rayos gamma ( $\gamma$ ), los cuales son el producto de las transiciones que se llevan a cabo entre un estado de alta energía inestable a uno de menor energía. La energía de estos rayos es igual a la energía de transición nuclear menos la energía de retroceso del átomo.

Recordando que:

$$P = mv \quad (2.2)$$

Donde  $P$  es el momento lineal,  $m$  es la masa,  $v$  la velocidad y teniendo en cuenta el principio de conservación del momento lineal se tiene que:

$$P_R = -P_\gamma \quad (2.3)$$

Entonces:

$$|P_R|^2 = |P_\gamma|^2 \quad (2.4)$$

Donde  $P_R$  es el momento lineal debido al retroceso del átomo y  $P_\gamma$  es el momento del rayo gamma.

Conociendo que para el átomo en retroceso la energía cinética está dada por:

$$E_R = \frac{1}{2} mv^2 \quad (2.5)$$

Y en el caso del rayo gamma

$$E_\gamma = mc^2 \quad (2.6)$$

Entonces al sustituir estos valores en las ecuaciones de los momentos lineales se obtiene la energía de retroceso en función de la energía del rayo gamma.

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2mc^2} \quad (2.7)$$

La energía de estos núcleos emisores en estado excitado es reabsorbida por los núcleos de la muestra a estudiar, la energía efectiva de estos rayos puede ser modificada con un movimiento relativo entre la fuente y el absorbedor con una velocidad lográndose una diferencia entre las energías debido a un corrimiento Doppler donde

$$\varepsilon = \left( \frac{v}{c} \right) E_\gamma \quad (2.8)$$

Si los valores de  $E_\gamma$  tanto de la fuente como del absorbedor son similares bajo cierta velocidad, se obtendrán un máximo en cuanto a la absorción resonante y un mínimo respecto al número de cuentas del detector, por fuera de esta velocidad la resonancia disminuirá hasta cero.

Para obtener un espectro Mössbauer se deben tener en cuenta las siguientes condiciones:

El rayo  $\gamma$  debe tener una energía que se encuentre en un rango entre los 10 y 150 keV, preferiblemente por debajo de los 50 keV, ya que si  $E_\gamma$  aumenta, disminuye la fracción Lamb - Mössbauer (f) que viene dada por:

$$f = e^{K^2|x|^2} \quad (2.9)$$

Donde  $K$  es el número de onda y está dada por  $K = \frac{2\pi}{\lambda}$ ,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos gamma y  $|x|^2$  es el valor cuadrático medio del desplazamiento térmico, esta fracción brinda información de la orientación molecular, la textura y la anisotropía.

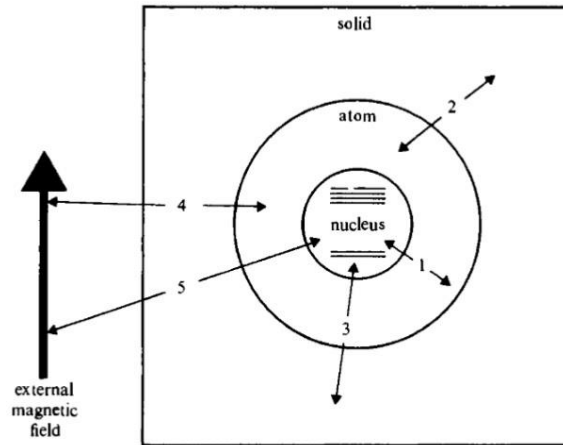
El ancho de la línea  $\Gamma$  es ideal cuando la vida media del primer estado excitado del núcleo está en el intervalo de 1 hasta 100 ns, de no estar en este rango puede ser tan estrecha que cualquier vibración mecánica puede destruir la resonancia, si por el contrario es demasiado ancha podría ocultar las interacciones hiperfinas.

El estado excitado se puebla de forma continua a través de un precursor cuya vida media sea larga lo que garantiza una fuente permanente y útil.

El isotopo utilizado debe ser abundante en su estado básico; a pesar de existir cerca de 110 isotopos con capacidad de entrar en resonancia generando reacción Mössbauer, tan solo algunos de ellos son los más utilizados hasta el momento, entre los que encontramos  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{151}\text{Eu}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{97}\text{Au}$ ,  $^{161}\text{Dy}$ ,  $^{121}\text{Sb}$  y el  $^{57}\text{Fe}$ . El  $^{57}\text{Fe}$  es el de mayor demanda, cuyo precursor es el  $^{57}\text{Co}$ , gracias a sus propiedades nucleares favorables, a su gran utilización y abundancia en la corteza terrestre, siendo el cuarto entre todos los elementos después del oxígeno (O), el aluminio (Al) y el Silicio (Si), además es el metal de transición más abundante en la corteza. El  $^{57}\text{Co}$  decae mediante captura electrónica a un nivel energético de 136,4 keV del  $^{57}\text{Fe}$ , el cual puebla el primer estado excitado ( $I_e = \frac{3}{2}$ ), decayendo este también al estado básico ( $I_b = \frac{1}{2}$ ), provocando la emisión de un fotón de 14,4 keV con un promedio de vida cercano a los 97,7 ns, fotón causante del efecto Mössbauer, el cual se basa fundamentalmente en el comportamiento del núcleo con su vecindario electrónico, comportamiento que es descrito en su totalidad por las llamadas interacciones hiperfinas.

### 2.4.3 Interacciones hiperfinas

**Figura 16** Esquema de las interacciones que afectan los niveles de energía nucleares de un núcleo Mössbauer.



1. Interacción núcleo-corteza electrónica, 2. Interacción corteza electrónica-sólido, 3. Interacción núcleo-sólido, 4. Interacción campo externo-corteza electrónica y 5. Interacción núcleo-campo externo. Fuente: Dickson & Berry (1986)

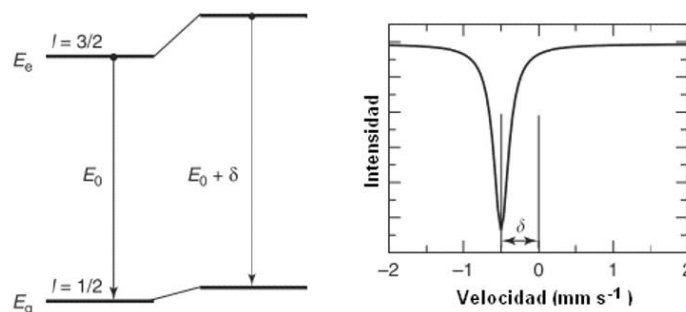
Los parámetros Mössbauer brindan información acerca de las interacciones de carácter eléctrico y magnético que tienen lugar entre el núcleo atómico y su vecindario; las tres interacciones fundamentales son:

**Corrimiento isomérico ( $\delta$ ).** Se presenta mediante un corrimiento de la velocidad cero en la línea de absorción y se debe a la interacción monopolar de carácter coulombiana entre la carga nuclear y la electrónica alrededor de este, lo que ocasiona un cambio ( $\delta$ ) entre los niveles de energía del estado excitado y el estado base del átomo, el desvío está relacionado de forma directa a la diferencia existente entre los radios del átomo en estos estados, de allí deriva el término isomérico.

Por ejemplo el radio medio cuadrático del núcleo en el estado excitado del  $^{57}\text{Fe}$  es menor que en el estado base, lo que ocasiona un diferencial de energía que será representado mediante un desplazamiento del pico de absorción resonante, así mismo

el desvío isomérico varía de manera inversa a la densidad de carga del núcleo absorbente, la cual es generada por los electrones de funciones de onda esféricas como los s. Este parámetro se asocia al estado de oxidación, además brinda información de cómo están distribuidos los electrones externos del átomo resonante ubicados en las capas s y d, para el  $^{57}\text{Fe}$  el número de electrones en la capa d es directamente proporcional al corrimiento isomérico. En aleaciones el efecto producido por los electrones en la capa d son mayores a los producidos por los de la capa p, además como no hay mayores cambios en la capa s en la formación de compuestos químicos, mediante el desvío isomérico obtenemos información de cómo los electrones de las capas s y d se redistribuyen reflejando el enlace químico de los átomos, mostrando asimismo cualquier cambio en el estado iónico, es por ello que también recibe la denominación de desvío químico. Además del corrimiento isomérico existe otro factor que también ocasiona un desplazamiento mucho menor respecto a este de la línea de la velocidad relativa cero y se conoce como corrimiento Doppler cuadrático, observado en 1960 por primera vez, y se debe a que los núcleos del absorbedor y el emisor están vibrando en la red cristalina.

**Figura 17.** Desvío isomérico.



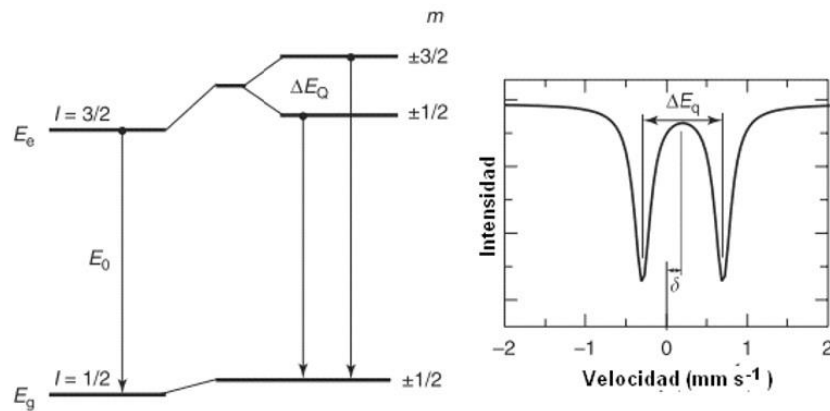
Fuente: Franco & Gerald (2003)

**Desdoblamiento cuadrupolar.** Este efecto produce que la línea de resonancia se desdoble en dos en el caso del  $^{57}\text{Fe}$ , es debido a la interacción entre el tensor gradiente de campo eléctrico circundante y el momento cuadrupolar nuclear.

La magnitud de esta interacción depende de la distribución de los iones vecinos al átomo Mössbauer, de la ocupación de los orbitales atómicos de ese mismo átomo y de la asimetría en la distribución de la carga nuclear. Tal interacción provoca una ruptura parcial de la degeneración de los niveles energéticos nucleares y se manifiesta experimentalmente por la aparición de líneas (o picos) de absorción adicionales. La medida del desdoblamiento cuadrupolar proporciona información de las características de las vecindades del átomo Mössbauer. Raúl W. Gómez González (1988). Algunas aplicaciones de la espectroscopia Mössbauer. Revista Mexicana de Física 34 No. 3(1988) 442-451.

En la Figura 18 se representa un desdoblamiento de los niveles del núcleo en subniveles, pasando del estado excitado  $I_e = \frac{3}{2}$  a  $m_z = \pm \frac{3}{2}$  y  $m_z = \pm \frac{1}{2}$ , donde el estado base permanece igual.

**Figura 18** Desdoblamiento cuadrupolar.



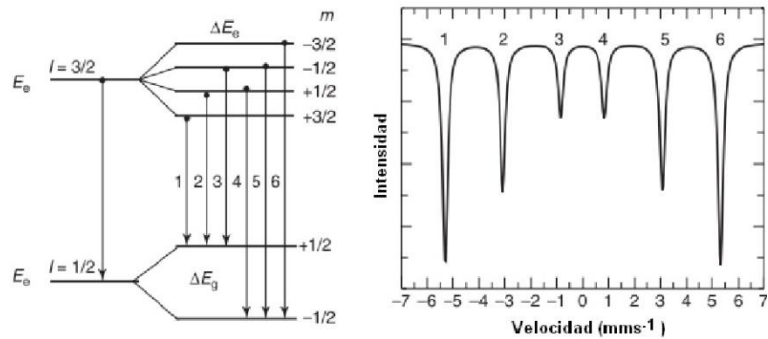
Fuente: Franco & Gerald (2003)

**Desdoblamiento magnético.** Se produce por una interacción dipolar entre un campo magnético interno o externo y el momento magnético dipolar  $\mu$  del núcleo, lo que se conoce como efecto Zeeman nuclear, provocando que la línea del  $^{57}\text{Fe}$  se desdoble en seis líneas o picos no degenerados como se observa en la Figura 19 Este parámetro es significativo dentro de la espectroscopia Mössbauer cuando se trabaja con muestras

que contengan hierro (siendo las ferromagnéticas y antiferromagnéticas las más comunes).

En caso de darse simultáneamente la interacción cuadrupolar y la magnética, el espectro presentara seis picos pero con algún tipo de desplazamiento según la energía relativa de cada una. El campo magnético en el núcleo (campo hiperfino), el cual puede ser producido por la red cristalina, interacciones de intercambio o por un campo externo viene dado por  $H_{hf} = H_0 - DM + \frac{4}{3} \pi M + H_c + H_I + H_D$ , siendo  $H_0$  el campo externo aplicado,  $DM$  el campo desmagnetizante y el campo de Lorentz el ultimo termino. Normalmente estas interacciones se presentan de forma simultánea debiendo utilizar métodos de perturbación para calcular los autovalores de la energía.

**Figura 19** Desdoblamiento magnético.



Fuente: Franco & Gerald (2003)

De manera general un espectro Mössbauer es el resultado de interacciones combinadas de campos eléctricos y magnéticos, lo que hace de este un espectro complejo y de difícil interpretación, debido a desordenes parciales o totales (amorfismo) de la estructura cristalina del material, a la intervención del hierro en varios estados de oxidación, sitios inequivalentes con presencia de átomos Mössbauer dando lugar a interacciones combinadas. El Hamiltoniano de manera general para esta clase de sistemas viene dado por:

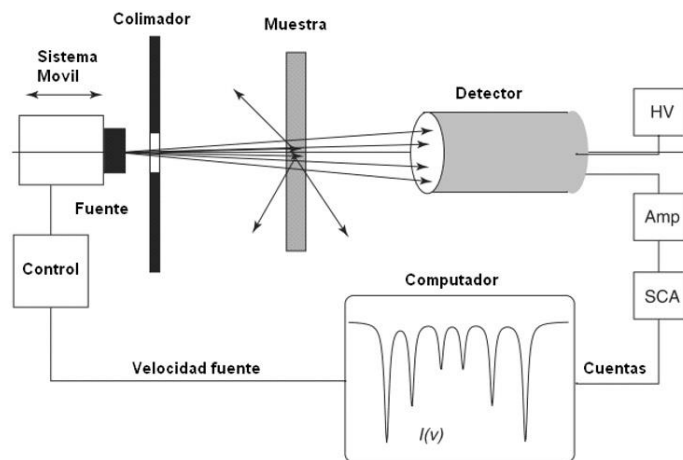
$$H = \left[ \frac{eQV_{22}}{4I(2I-1)} \right] [3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2)] \quad (2.10)$$

$$- g\mu_N H_0 [I_z \cos \theta + (I_x \cos \phi + I_y \sin \phi) \sin \theta]$$

En donde  $Q$  es el momento cuadrupolar eléctrico,  $e$  la carga del protón,  $g$  el factor de Lande nuclear,  $I$  el espín nuclear,  $\mu_N$  el magnetón nuclear,  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$ ,  $V_{zz}$  las componentes del gradiente del campo eléctrico;  $\eta = \left( \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \right)$  el parámetro de asimetría,  $I_x, I_y, I_z$ , las componentes del espín nuclear y  $\theta, \phi$  los ángulos entre  $H_0$  y el gradiente de campo eléctrico. Basándose en este hamiltoniano se elabora un programa de ajuste e interpretación de los espectros experimentales. Raúl W. Gómez González (1988). Algunas aplicaciones de la espectroscopia Mössbauer. Revista Mexicana de Física 34 No. 3(1988) 442-451.

**2.3.4 Arreglo experimental.** Generalmente el espectrómetro Mössbauer se le conoce como TMS (Transmission Mössbauer Spectroscopy), en la Figura 20 se representa un diagrama de bloques del sistema en general.

**Figura 20.** Configuración general de un espectrómetro Mössbauer de transmisión.



Fuente: Franco & Gerald (2003)



Para el análisis de un espectro Mössbauer debe existir un movimiento relativo entre la fuente y el absorbedor, que permita establecer una analogía entre la intensidad de radiación transmitida por el absorbedor cuando está en resonancia como cuando no lo está. Para lograrlo se le imprime un movimiento con velocidad sinusoidal o constante a la fuente radiactiva, equiparado con el barrido de los canales del multicanal logrando asociar un canal a una velocidad específica, la fuente está cubierta por un blindaje de plomo con una única abertura llamada colimador que permite el paso directo de la radiación a la muestra (absorbedor), si se quiere un estudio en función de la temperatura que brinde información acerca de transiciones magnéticas, transiciones estructurales, etc. se deberá utilizar un criostato o un horno según el requerimiento.

La intensidad de la radiación que atraviesa la muestra es percibida en función de la velocidad  $I(v)$  por un detector (contador proporcional que suele ser de estado sólido o gas) es transformada en una señal que será preamplificada y luego amplificada para llegar en forma de pulsos a la tarjeta multicanal que opera en modo de analizador de altura de pulsos instalada en una computadora, cuya función es eliminar pulsos distintos a la energía correspondiente de 14,4 keV (energía causante del efecto Mössbauer), seguidamente esta tarjeta se opera en forma de multiescalador para registrar y almacenar los datos en la computadora.

## **2.4 DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X (DRX)**

**2.4.1** Teoría general de la difracción. Los rayos X fueron descubiertos por Wilhelm Conrad Röntgen (Lenep; 27 de marzo de 1845- Múnich 10 de febrero de 1923) en 1895, mientras llevaba a cabo experimentos con tubos de descarga cubiertos de papel negro, observó que los electrones que se producían en el cátodo causaron una radiación desconocida (X), de pequeña intensidad en el vidrio del tubo. Más adelante se determinó que la naturaleza de estos rayos es de carácter electromagnético y que su longitud de onda es de aproximadamente 0,1 nm, valor correspondiente al espaciado atómico, razón que llevo a Max Von Laue (Pfaffendorf, Alemania, 9 de octubre de 1879 - Berlín, 24 de abril de 1960), diecisiete años más tarde, a pensar que

los átomos dispuestos de manera regular en un sólido, en estado cristalino, podrían cumplir la misma función que una rejilla de difracción en tres dimensiones para los rayos X. A partir de este momento se abrió paso la cristalografía de rayos X develando un mundo nuevo, gracias a su capacidad de brindar información de la estructura interna de la materia cristalina, ciencia está que encontró grandes aplicaciones en química, mineralogía, física aplicada, ciencia de materiales, biología molecular, etc.

Transcurriría un tiempo corto para que el físico británico William Lawrence Bragg, (Adelaida, Australia Meridional, Australia, 31 de marzo de 1890 - Ipswich, Inglaterra, 1 de julio de 1971) al lado de su padre William Henry Bragg (n. Wigton, Cumberland, 2 de julio de 1862 - Londres, 10 de marzo de 1942) se diera cuenta que la reflexión de la luz en un espejo plano era similar a la Difractometría de rayos X, lo que les llevo a mostrar que la distancia interplanar  $d_{hkl}$ , la longitud de onda  $\lambda$  y el orden del patrón de difracción  $n$  ( $n = 0,1,2,3, \dots$ ) se relacionan matemáticamente por medio de:

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (2.11)$$

Condición necesaria para que la interferencia sea constructiva y se produzca un patrón de difracción como se observa en la Figura 21

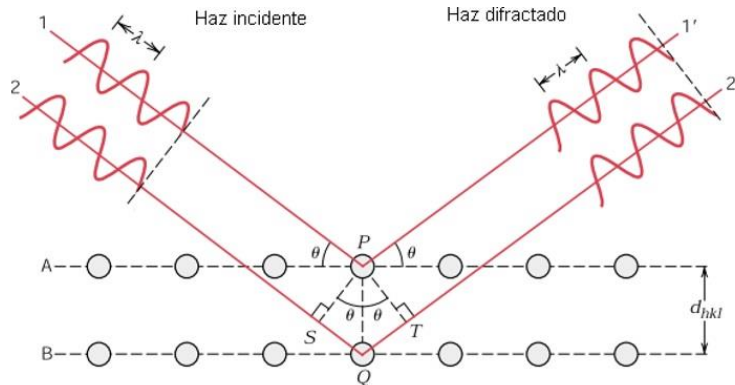
Para una estructura cúbica simple encontramos una relación entre el valor de los planos paralelos y adyacentes de los átomos y el parámetro de red del cristal mediante

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.12)$$

Donde  $h, k, l$ , son conocidos como los índices de Miller.

A pesar de la fortaleza de esta técnica tiene también limitaciones: las longitudes de onda deben ser inferiores o iguales al duplo de la distancia interplanar, por lo que no se utiliza la luz visible; los átomos deben estar en los bordes de la celda razón por la cual para una estructura cristalina centrada en las caras (FCC) o centrada en el cuerpo (BCC) la difracción pierde exactitud.

**Figura 21** Principio básico de la ley de Bragg.

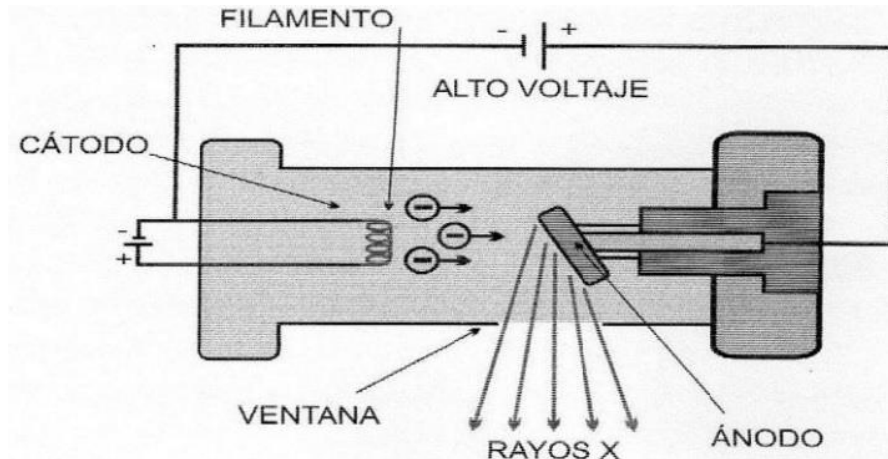


Fuente: Callister (2001).

#### 2.4.2 Equipo Convencional

**Generador de rayos X.** En la Figura 22 se observa la producción de rayos X a partir de un tubo al vacío cubierto por una carcasa de plomo, conformado por un cátodo con filamento de Tungsteno (W), al que se le aplica una diferencia de potencial cercana a los 30 kV (a partir de los 20 kV se produce emisión de rayos X) lo que provoca una emisión de electrones hacia un blanco metálico de Cobre (Cu) o Molibdeno (Mo), que hace la función de ánodo. Este tiene un sistema de refrigeración debido a que la mayor parte de la energía cinética en este impacto se transforma en calor y tan solo una fracción cercana al 1 % es la responsable de la emisión de rayos X, rayos que pueden ser el producto de frenado electrónico, de carácter extranuclear o de la redistribución de los electrones en los niveles del átomo, cuya longitud de onda es del orden de los Angstrom y de energía aproximada a los  $12.3 \times 10^3$  eV.

**Figura 22** Diagrama esquemático de la forma como se producen los rayos X.



Fuente: Pérez

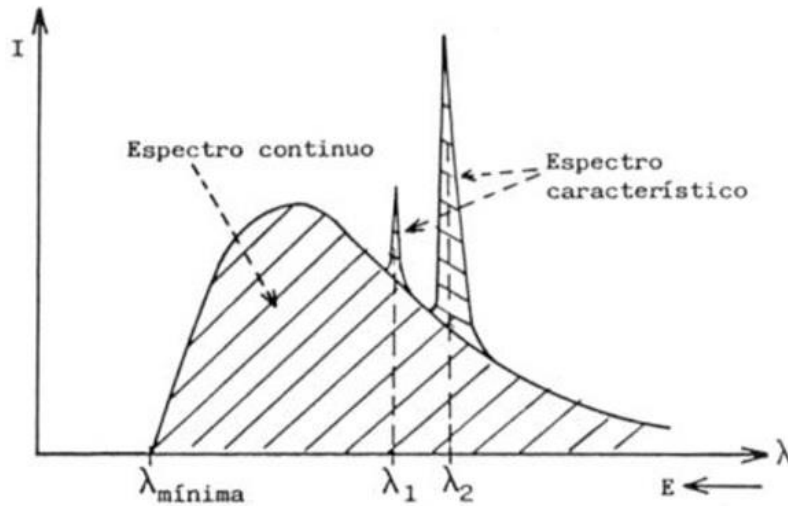
Siendo  $h$  la constante de Planck ( $h=4.1357 \times 10^{-15} \text{ eV s}$ ) y  $\nu$  la frecuencia de los rayos X, como  $c = \nu \lambda$ , de donde  $\nu = \frac{c}{\lambda}$  y como  $\varepsilon = h\nu$  entonces

$$\varepsilon = \hbar\omega = \left(\frac{h}{2\pi}\right) = h\nu \quad (2.13)$$

$$\varepsilon = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(4.1357 \times 10^{-15} \text{ eVs})(2.9 \times 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{s}})}{10^{-8} \text{ cm}} \approx 12.3 \times 10^3 \text{ eV} \quad (2.14)$$

Estos rayos son considerados como duros si  $\lambda < 1 \text{ \AA}$ , blandos si  $1 \text{ \AA} \leq \lambda \leq 10 \text{ \AA}$  y muy blandos cuando  $\lambda > 10 \text{ \AA}$ ; cuando son emitidos presentan un espectro característico con varias longitudes de onda y picos que brindan la información acerca del material del que está fabricado el ánodo, como se muestra en la Figura 23

**Figura 23** Espectro de rayos X emitido por un tubo de rayos X.



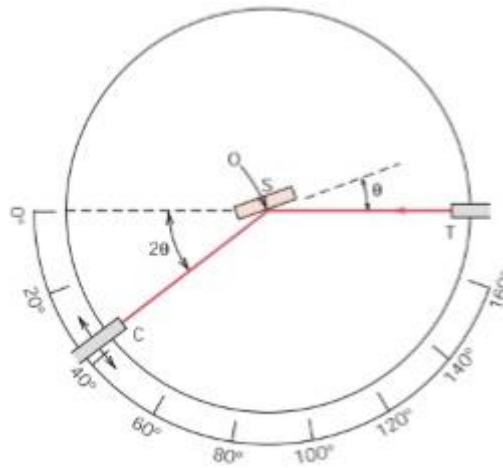
Fuente: Albella, Cintas, Miranda & Serratosa (1993)

**Detectores de rayos X.** Existen cuatro clases de detectores, y todos se fundamentan en la capacidad de los rayos X de ionizar los átomos bien sea en estado gaseoso (proporcionales o Geiger) o estado sólido (centelleo o semiconductores).

Así mismo existen varios métodos experimentales de difracción de rayos X, para los cuales se requieren una fuente de R-X, la muestra a estudiar, y un detector, Figura 24

Cada técnica está sujeta a variables tales como, radiación que puede ser monocromática o de  $\lambda$  variable; la muestra en forma de monocristal, pieza sólida o polvo y el detector que puede ser contador o película fotográfica.

**Figura 24** Configuración básica de los elementos de un difractómetro de rayos X para el método del polvo o configuración Bragg-Bentano.



Fuente: Callister (2001)

Entre las técnicas de difracción de rayos X podemos destacar:

**Método de Laue:** cronológicamente es el primero reportado, usando radiación de manera continua sobre un cristal estacionario, generaban un grupo de haces los cuales representan la simetría interna del cristal. El diagrama de Laue se puede interpretar como una proyección estereográfica de los planos del cristal. Existen dos tipos de este método, tipo transmisión y tipo reflexión.

**Método de cristal giratorio:** Mediante la orientación de un cristal que pueda girar según los ejes cristalográficos principales se obtiene información acerca de los parámetros cristalinos usando radiación monocromática.

**Método de polvo cristalino:** La muestra debe ser pulverizada hasta un grado máximo, de tal forma que se encuentren partículas cristalinas en cualquier dirección, además la muestra ubicada en la cámara de polvo se hace girar durante la exposición para garantizar la orientación al azar de las mismas con respecto al haz incidente.

Un haz monocromático de rayos X se hace pasar a través de un colimador ubicado en un cilindro metálico que contiene la muestra (en forma de polvo) en su centro, cuando el haz incide sobre la muestra se generan una serie de rayos difractados que tienen forma de conos generatrices concéntricas, cuyo eje Y coincide con el haz incidente y forman con este un ángulo  $2\theta$ , donde  $\theta$  se conoce como el ángulo de Bragg, estos son registrados por una película fotográfica delgada ubicada en el interior de la pared del cilindro. Existen orientaciones de partículas que cumplen con la ley de Bragg que hacen parte de planos atómicos  $(h, k, l)$  con un espaciamiento característico  $d_{h,k,l}$ .

El difractómetro de polvo de rayos X a partir de radiación monocromática y una muestra en forma de polvo recolecta información de las reflexiones utilizando cinta de papel o mediante recuento electrónico utilizando un ordenador. La muestra totalmente pulverizada es puesta en un porta vidrio, el cual gira acorde al haz de rayos X y al mismo tiempo el detector gira también captando los haces difractados, este mantiene un orden para recibir por separado los máximos de difracción.

**2.4.3 Patrón de difracción de muestras policristalinas.** Como resultado final se obtiene una gráfica caracterizada por una serie de picos de intensidad en función del ángulo  $2\theta$  que se conoce como difractograma de rayos X, la cual suministra información acerca de la posición de los picos expresada en valores de  $\theta$ ,  $2\theta$ ,  $d$ , la intensidad y el perfil de los mismos.

La intensidad de los picos viene asociada al conjunto de planos cristalográficos que satisfacen la ley de Bragg, la cual está fuertemente ligada a las características estructurales de la muestra, esta intensidad se puede tomar como las alturas o cuando se requiera más precisión las áreas. Generalmente al pico más intenso se le da un valor de 100 y a partir de este valor se reasignan valores al resto de picos, esta intensidad está condicionada por factores como polarización, estructura, multiplicidad, Lorentz, absorción y temperatura. La dirección de la difracción está relacionada a la forma y tamaño de la celda unitaria y el perfil de pico a pesar de utilizarse menos que los anteriores complementa la información acerca de la muestra estudiada.

### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 PREPARACIÓN DE MEZCLAS INICIALES

El sistema en forma de polvo de alta pureza (99,9%) de  $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$  con  $x=0, 0.1285, 0.257$ ) fue preparado a partir de polvos elementales de Fe, Gd y Tb con pureza de 99.9%, 99.999% y 99.999% respectivamente.

Siendo Z el peso total de la muestra,  $M_I$  la masa atómica relativa y  $C_I$  la concentración porcentual de cada elemento de la muestra, se halló la composición aproximada de cada uno de ellos mediante la siguiente relación:

$$Y_{Elemento} = \frac{ZC_I M_I}{\sum_I C_I M_I} \quad (2.15)$$

Así para  $x=0.1285$  se obtuvo:

$$Y_{Gd} = \frac{(2.9123 \text{ g})(0.1285)(157.25)}{(0.1285)(157.25) + (0.1285)(158.925) + (0.743)(55.845)} \approx 0.7166 \text{ g}$$

$$Y_{Tb} = \frac{(2.9123 \text{ g})(0.1285)(158.925)}{(0.1285)(157.25) + (0.1285)(158.925) + (0.743)(55.845)} \approx 0.7242 \text{ g}$$

$$Y_{Fe} = \frac{(2.9123 \text{ g})(0.743)(55.845)}{(0.1285)(157.25) + (0.1285)(158.925) + (0.743)(55.845)} \approx 1.4715 \text{ g}$$

En la Tabla 2 se relaciona la masa en gramos para cada proporción, en total se utilizaron aproximadamente 8.614 g de Gd, 8.6752 g de Tb y 17.6580 g de Fe.



**Tabla 2.** Composición de cada elemento del sistema  $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$  con  $x=0, 0.1285, 0.257$ .

Mezcla	Composición			Peso total
	$Y_{Gd}(g)$	$Y_{Tb}(g)$	$Y_{Fe}(g)$	Z(g)
$Gd_{0.257}Fe_{0.743}$	1.4369	---	1.4754	2.9123
$Gd_{0.1285}Tb_{0.1285}Fe_{0.743}$	0.7166	0.7242	1.4715	2.9123
$Tb_{0.257}Fe_{0.743}$	---	1.4446	1.4676	2,9122
Total	2.1535	2.1688	4.4145	8.7368

Fuente: (Elaboración propia).

La estequiometría se realizó utilizando una balanza analítica marca PIONNER, en la cámara de guantes en presencia de atmósfera de Argón (Ar), lo que garantiza una atmósfera inerte para evitar la contaminación. La muestra obtenida en forma de polvo fue depositada en las jarras contenedoras y debidamente sellada, posteriormente fue introducida en el molino planetario.

**Figura 25** Cámara de guantes.



Fuente: Laboratorio Ciencia de Materiales de la Universidad del Tolima.

La Figura 25 muestra la cámara de guantes, conformada por una cabina de acrílico transparente, tres guantes que permiten la manipulación de la muestra, dos válvulas de

salida para la evacuación del aire mediante una bomba de vacío y una válvula de entrada para suministrar Argón (Ar) de forma permanente.

### 3.2 ALEAMIENTO MECÁNICO

El sistema en forma de polvo de alta pureza (99,9 %) de  $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$  con  $x = 0, 0.1285, 0.257$  fue aleado mecánicamente durante 48 y 72 horas en presencia de atmósfera de argón (Ar), con una frecuencia de 280 rpm, utilizando un molino planetario de alta energía como el mostrado en la Figura 26 de marca FRITSCH PULVERISETTE 7, con jarros y esferas de acero inoxidable de 50 ml de volumen y 11 mm de diámetro respectivamente; la relación entre masa de bolas y masa de polvo fue de 20:1. La Tabla 3 muestra las características del tipo de molino utilizado, al igual que las variables tenidas en cuenta en el proceso de molienda.

**Figura 26.** Molino de alta energía tipo planetario marca Fritsch Pulverisette 7.



Fuente: Laboratorio Ciencia de Materiales de la Universidad del Tolima.

**Tabla 3.** Características del proceso de molienda.

<b>Variables del proceso</b>	<b>Cantidad- Unidad</b>
Tipo de molino	Fritsch "Pulverisette 7"
Numero de bolas trituradoras	10

<b>Variables del proceso</b>	<b>Cantidad- Unidad</b>
Material y diámetro de las bolas	Acero inoxidable de 11 mm
Material y volumen de las jarras	Acero inoxidable de 50 ml
Atmósfera del proceso	Gas Ar
Rapidez angular	280 rpm
Tiempo de operación	60 min
Tiempo de pausa	60 min
Tiempo de molienda	48 y 72 h
Relación masa de bolas a masa de polvo	20:1
Temperatura	Ambiente

Fuente (Elaboración propia).

### 3.3 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Los espectros Mössbauer se obtuvieron a temperatura ambiente usando un espectrómetro Mössbauer de transmisión con una fuente radiactiva de  $^{57}\text{Co}$  inmersa en una matriz de Rodio (Rh) como el mostrado en la Figura 27

Los espectros Mössbauer fueron ajustados con un sextete, un doblete, un singlete y una distribución de campo hiperfino (HFD) utilizando el programa MOSFIT (Teillet & Varret, 1976). En la Tabla 4 se resumen las principales características del espectrómetro utilizado.

**Figura 27** Espectrómetro Mössbauer de transmisión.



Fuente: Laboratorio Ciencia de Materiales de la Universidad del Tolima.

**Tabla 4** Características Espectroscopia Mössbauer.

	Espectrómetro
Tipo	Mössbauer tipo transmisión
Fuente radiactiva	$^{57}\text{Co}$
Temperatura de trabajo(K9	Ambiente
Diámetro del colimador (cm)	1.7
Distancia fuente- muestra (cm)	6
Masa muestra (g)	0.3
Fuente (Elaboración propia).	

### 3.4 MAGNOMETRÍA DE MUESTRA VIBRANTE

La caracterización magnética de las muestras en forma de polvo del sistema de  $\text{Gd}_{0.257-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_{0.743}$  con  $x=0, 0.1285, 0.257$ , se llevó a cabo mediante un Sistema de Medición de Propiedades Físicas (PPMS), en el Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM) de la Universidad del Valle mostrado en la Figura 28

Se obtuvieron curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado (ciclos de histéresis) y de la temperatura (curvas de enfriamiento).

Para la obtención de estas curvas se utilizó un magnetómetro con módulo de muestra vibrante-VSM (Vibrating Sample Magnetometer), a 5K, 77K y 300K con un barrido de campo entre -10000 Oe y 10000 Oe.

El procedimiento para la toma de medidas consiste en:

- 1) Limpiar la porta muestras con alcohol isopropílico
- 2) Pesar la muestra en cada medición.
- 3) Colocar la muestra en el portamuestras.
- 4) Instalar la porta muestras

en la cámara del PPMS. 5) Sellar el sistema. 6) Configurar el equipo para la toma de medidas y crear la secuencia. 7) Empezar la secuencia. 8) Medida finalizada.

La secuencia de las medidas de  $M(H)$  son llevadas a cabo mediante: 1) Llevar el sistema a temperatura ambiente (300 K) y realizar un degaussian (desmagnetización de la muestra). 2) Llevar la muestra a la temperatura requerida (300 K, 77K, 5K). 3) Variar el campo magnético desde -10000 Oe hasta 10000 Oe a una tasa de 25 Oe/s y tomar medidas.

Los datos obtenidos en este procedimiento se presentaron en un archivo de extensión .DAT, los cuales fueron graficados en el programa Origin 8. La Tabla 3.4 relaciona las masas utilizadas en distintas composiciones para la medición de  $M(H)$  para tiempos de 48 y 72 h.

**Figura 28** PPMS con módulo VSM.



Fuente: Universidad del Valle.

**Tabla 5** Masa de las muestras utilizadas en la medición de M (H).

Muestra	M vs H	
	48 h	72h
Gd <sub>0.257</sub> Fe <sub>0.743</sub>	0.07g ± 0.01	0.07g ± 0.01
Gd <sub>0.1285</sub> Tb <sub>0.1285</sub> Fe <sub>0.743</sub>	0.07g ± 0.01	0.06g ± 0.01
Tb <sub>0.257</sub> Fe <sub>0.743</sub>	0.08g ± 0.01	0.07g ± 0.01

Fuente (Elaboración propia).

### 3.5 DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X

La caracterización estructural se llevó a cabo mediante la técnica de Difractometría de rayos X a temperatura ambiente, utilizando un difractómetro con radiación Cu k- $\alpha$ , marca X' Pert PRO MRD de PANalytical, los patrones de difracción fueron refinados usando el método Rietveld con el software MAUD (Lutterotti & Scardi, 1990). Las condiciones utilizadas durante este proceso se presentan de manera resumida en la Tabla 6

**Tabla 6** Características técnicas del difractómetro de rayos-x y parámetros del análisis de DRX.

Items	Especificación
Difractómetro	X' Pert PRO
Tubo de rayos-x	Cu K $\alpha$
Longitud de onda	1.5406 Å
Barrido angular	10.007 ≤ 2 $\theta$ ≤ 89.999
Paso angular	0.02°
Geometría	Bragg-Brentano

## 4. ANÁLISIS Y RESULTADOS

### 4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

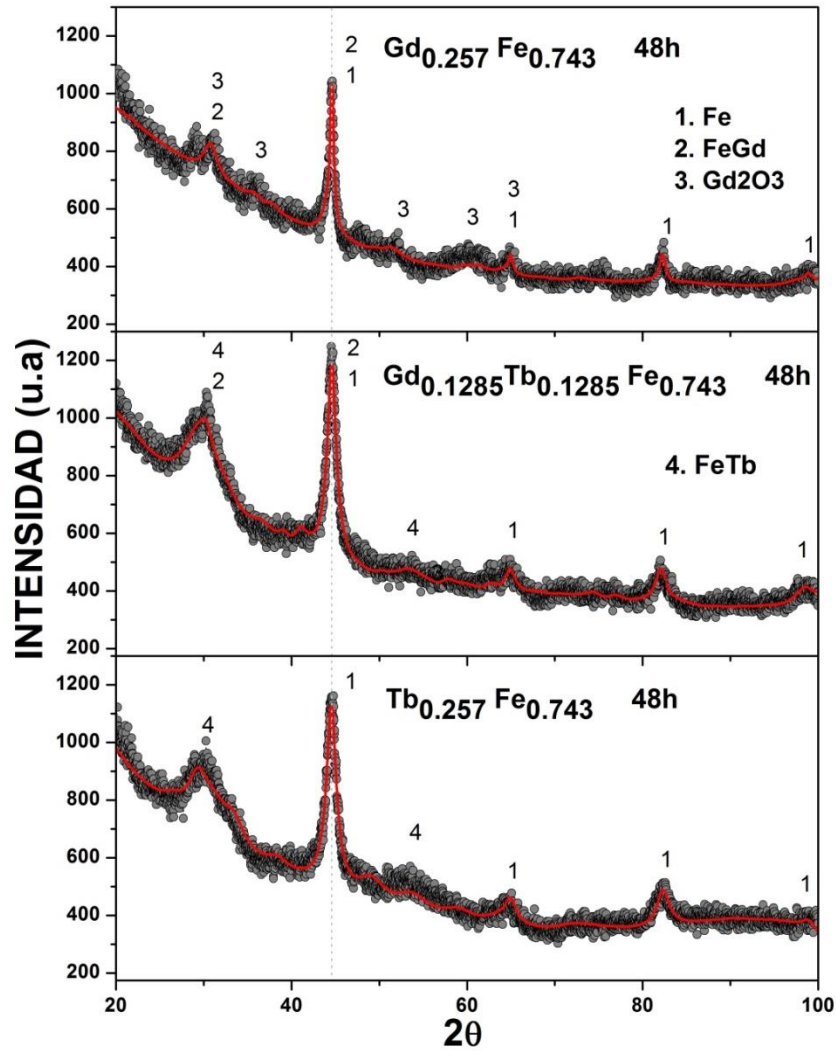
Las Figuras 29 y 30 muestran los patrones de difracción de la composición de  $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$  con  $x=0$ , 0.1285 y 0.257 en forma de polvo, obtenidos por AM durante 48 y 72 horas respectivamente. La fase  $\alpha$ -Fe se presenta en las tres composiciones mediante un pico característico cuya intensidad permanece ligeramente constante, sin embargo, se observa un aumento en su ancho, el cual se puede correlacionar con la disminución del tamaño del cristalito de esta fase, a medida que se va sustituyendo el Gd por el Tb y se aumenta el tiempo de molienda.

La Tabla 7 muestra los parámetros obtenidos mediante DRX de los polvos de  $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$  con  $x=0$ , 0.1285, 0.257 molidos durante 48 y 72 horas.

El primer difractograma mostrado en la Figura 29, muestra que cuando  $x=0$  se presenta la fase  $\alpha$ -Fe con parámetro de red  $a=2.867 \text{ \AA}$ , en los picos correspondientes a los ángulos  $2\theta = 44.54^\circ$ ,  $64.95^\circ$ ,  $82.34^\circ$  y  $98.97^\circ$ . En ángulos distintos se presentan las fases: FeGd con estructura hexagonal y parámetros de red  $a=4.741 \text{ \AA}$  y  $c=4,073 \text{ \AA}$  y la fase  $Gd_2O_3$  que tiene una estructura cúbica con parámetro de red  $a=10.032 \text{ \AA}$ . La presencia del óxido se asocia a una pequeña contaminación causada por la atmósfera durante el proceso de molienda y a la tendencia de las TR a sufrir procesos de oxidación. El segundo difractograma para  $x=0.1285$  presenta la fase  $\alpha$ -Fe con parámetro de red  $a=2.878 \text{ \AA}$ , en los picos correspondientes a los ángulos  $2\theta=44,36^\circ$ ,  $64,97^\circ$ ,  $82,21^\circ$  y  $99,04^\circ$ . En ángulos diferentes se presentan las fases: FeGd que tiene una estructura hexagonal con parámetros de red  $a=4,620 \text{ \AA}$  y  $c=4.410 \text{ \AA}$ , la fase FeTb con estructura ortorrómbica y parámetros de red  $a=5.814 \text{ \AA}$ ,  $b=12,977 \text{ \AA}$  y  $c=6.520 \text{ \AA}$ . En el último difractograma, cuando  $x=0.257$ , observamos la fase  $\alpha$ -Fe con parámetro de red  $a=2.862 \text{ \AA}$ , en los picos correspondientes a los ángulos  $2\theta=44.61^\circ$ ,  $64.98^\circ$ ,

82.38° y 99.11° y una fase correspondiente a FeTb con estructura ortorrómbica con parámetros de red  $a=6.673 \text{ \AA}$ ,  $b=11.903 \text{ \AA}$  y  $c=6.511 \text{ \AA}$ .

**Figura 29** Difractogramas de rayos X de las composiciones tipo  $\text{Gd}_{0.257-x}\text{TbxFe}_{0.743}$  con  $x=0, 0.1285, 0.257$  molidas durante 48 horas.



Fuente: Elaboración propia.



**Tabla 7.** Parámetros obtenidos del refinamiento de los patrones de DRX de las muestras en polvo con composición  $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$  con  $x=0, 0.1285, 0.257$  molidas durante 48 y 72 horas.

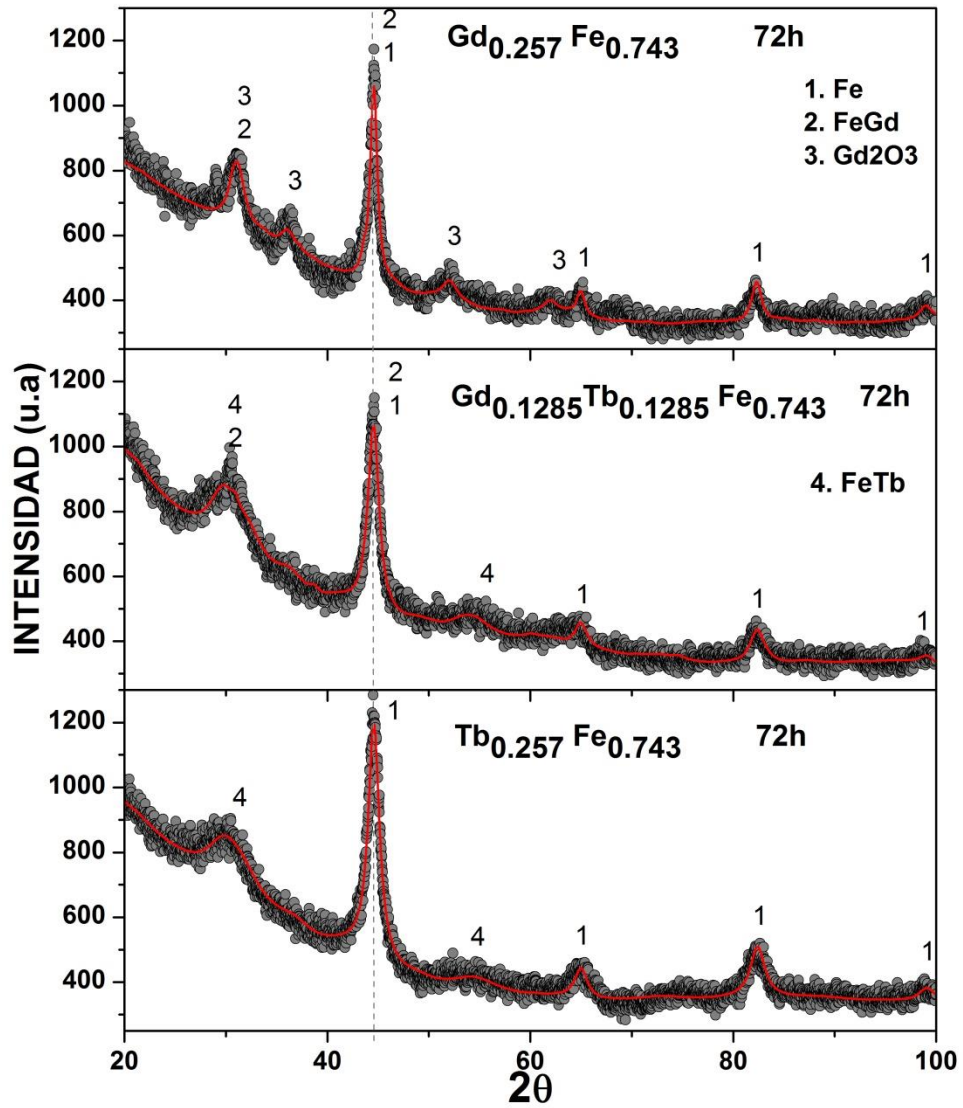
Muestras	Fases	Parámetros de red (Å)		Tamaño del cristalito (nm)		Fracción de volumen	
		± 0.018		± 1			
		48 h	72 h	48 h	72 h	48 h	72 h
$Gd_{0.257}Fe_{0.743}$	Fe	a=2.867	a=2.865	25	14	46	62
	FeGd	a=4.741	a=4.804	7	24	26	4
		c=4.073	c=4.063				
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	a=10.032	a=9.909	5	6	28	34	
$Gd_{0.1285}Tb_{0.1285}Fe_{0.743}$	Fe	a=2.878	a=2.868	11	10	25	41
	FeGd	a=4.620	a=4.606	7	11	16	5
		c=4.410	c=4.092				
	FeTb	a=5.814	a=5.869	3	3	59	54
		b=12.977	b=12.188				
c=6.520	c=6.488						
$Tb_{0.257}Fe_{0.743}$	Fe	a=2.862	a=2.859	9	8	44	52
		a=6.673	a=5.804				
	FeTb	b=11.903	b=12.127	4	3	56	48
		c=6.511	c=6.686				

El primer difractograma mostrado en la Figura 30 muestra que cuando  $x=0$  se presenta también la fase  $\alpha$ -Fe con parámetro de red  $a=2.865$  Å, en los picos correspondientes a los ángulos  $2\theta = 44.54^\circ, 64.95^\circ, 82.34^\circ$  y  $98.97^\circ$  (iguales a los de la Figura 4.1), para ángulos distintos se presentan las fases: FeGd con estructura hexagonal y parámetros de red  $a=4.8045$  Å y  $c=4.0629$  Å y la fase Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que tiene una estructura cúbica con parámetro de red  $a=9.9090$  Å. El segundo difractograma para  $x=0.1285$  presenta la fase  $\alpha$ -Fe con parámetro de red  $a=2.8583$  Å, en los picos correspondientes a los ángulos  $2\theta=44.36^\circ, 64.97^\circ, 82.21^\circ$  y  $99.04^\circ$ , para ángulos diferentes presenta las fases: FeGd que tiene una estructura hexagonal con parámetros de red  $a=4.6059$  Å y

$c=4.0918 \text{ \AA}$ , y la fase FeTb con estructura ortorrómbica y parámetros de red  $a=5.8696 \text{ \AA}$ ,  $b=12.1875 \text{ \AA}$  y  $c=6.4883 \text{ \AA}$ . Cuando  $x=0.257$  observamos la fase  $\alpha\text{-Fe}$  con parámetro de red  $a=2.8599 \text{ \AA}$ , en los picos correspondientes a los ángulos  $2\theta=44.61^\circ$ ,  $64.98^\circ$ ,  $82.38^\circ$  y  $99.11^\circ$  y una fase correspondiente a FeTb con estructura ortorrómbica con parámetros de red  $a=5.8043 \text{ \AA}$ ,  $b=12.1276 \text{ \AA}$  y  $c=6.6862 \text{ \AA}$ .

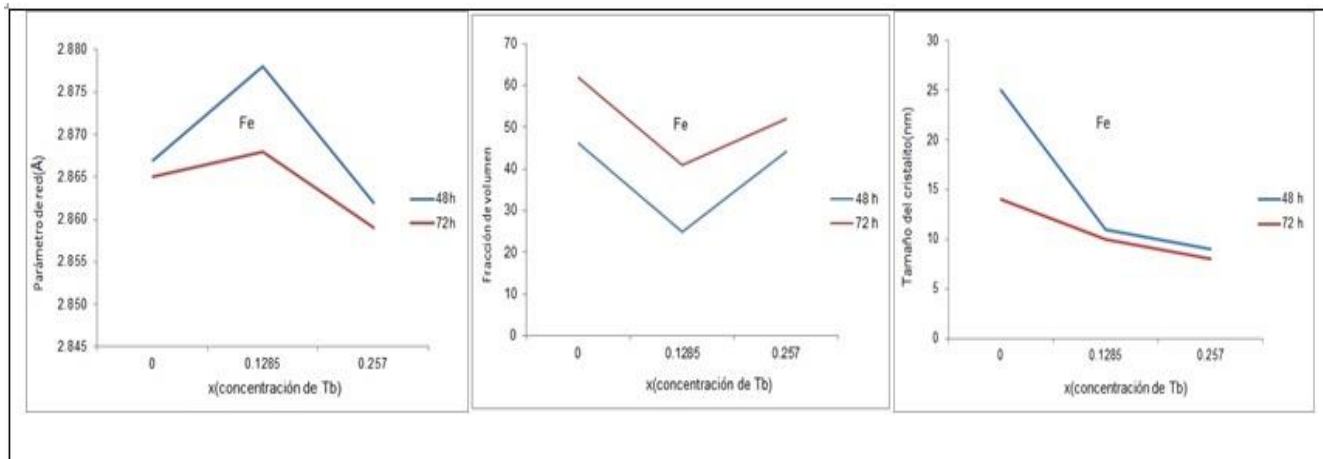
A partir de la Tabla 4.1 y los difractogramas presentados en las Figuras 4.1 y 4.2, se puede concluir que el tiempo de molienda (48h y 72 h) no favorece algún tipo de aleación especial de la composición de  $\text{Gd}_{0.257-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_{0.743}$  con  $x=0, 0.1285, 0.257$  en forma de polvo, pero si tiene una participación directa sobre parámetros de red, tamaño del cristalito y fracción de volumen.

**Figura 30** Difractogramas de rayos X de los polvos de  $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$  con  $x=0, 0.1285, 0.257$  molidas durante 72 horas.



Fuente: Elaboración Propia.

**Figura 31** (a) Dependencia del parámetro red, (b) fracción de volumen y (c) tamaño del cristalito de la fase -Fe con el aumento del tiempo de molienda como función de la concentración de átomos de Tb.



Fuente: Elaboración propia.

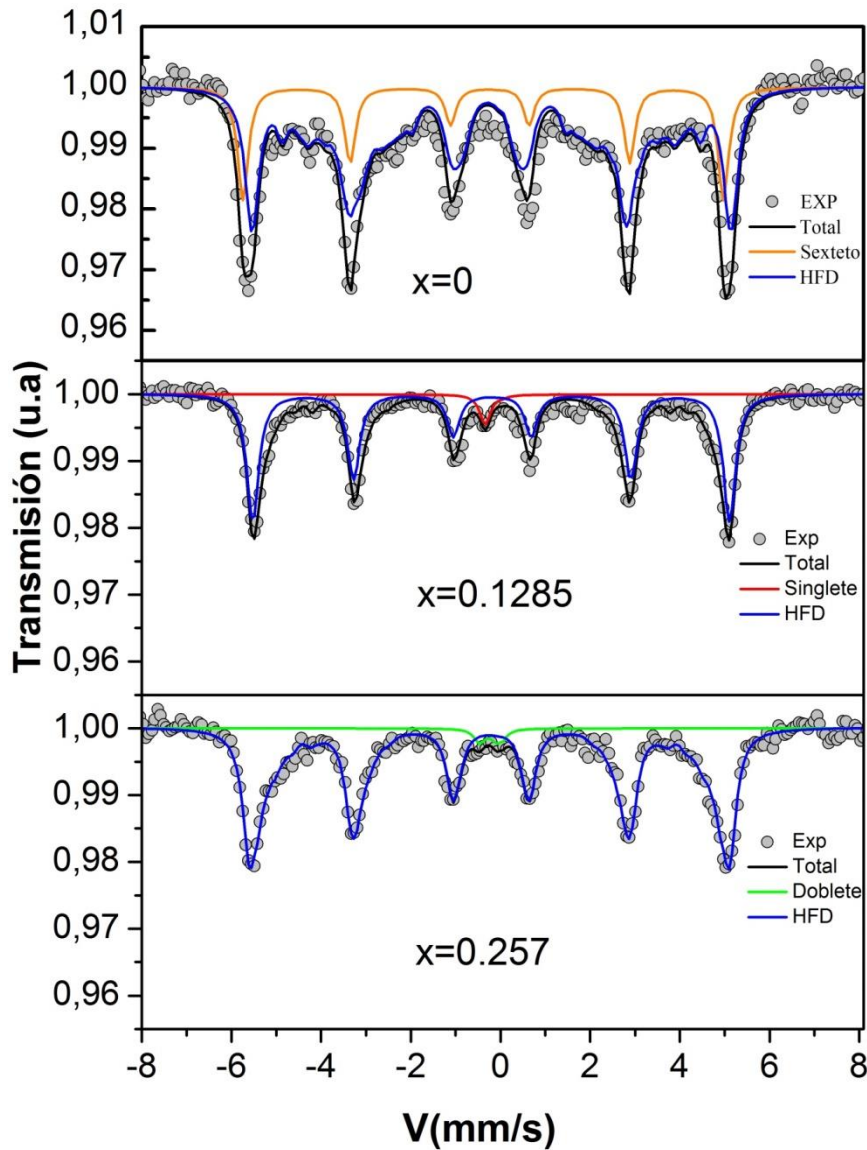
A partir de la Figura 31, en la parte (a) se muestra la disminución del parámetro de red de la fase-Fe con el incremento en el tiempo de molienda como función de la concentración de átomos de Tb. En (b) se observa un aumento de la fracción de volumen de la fase-Fe con el incremento del tiempo de molienda como función de la concentración del Tb, situación que se relaciona con el aumento del número de átomos de Fe por unidad de volumen. En la última parte (c) se muestra una disminución del tamaño del cristalito de la fase-Fe con el aumento del tiempo de molienda como función de la concentración de átomos de Tb.

#### 4.2 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Las Figuras 31 y 32 presentan los espectros Mössbauer (eM) a temperatura ambiente del sistema de  $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$  con  $x=0, 0.1285$  y  $0.257$  en forma de polvo, aleados mecánicamente durante 48 y 72 horas respectivamente. La Tabla 4.2 brinda información de los parámetros hiperfinos donde el campo hiperfino (HF) está dado en teslas, el semiancho de línea ( $\Gamma/2$ ) al igual que el desdoblamiento cuadrupolar (QS) y

el desvío isomérico ( $\square$ ) vienen dados en mm/s, parámetros propios de cada componente con la que se realizó el ajuste del sistema.

**Figura 32** Espectros Mössbauer de los polvos de  $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$  con  $x=0$ , 0.1285, 0.257 molidas durante 48 horas.

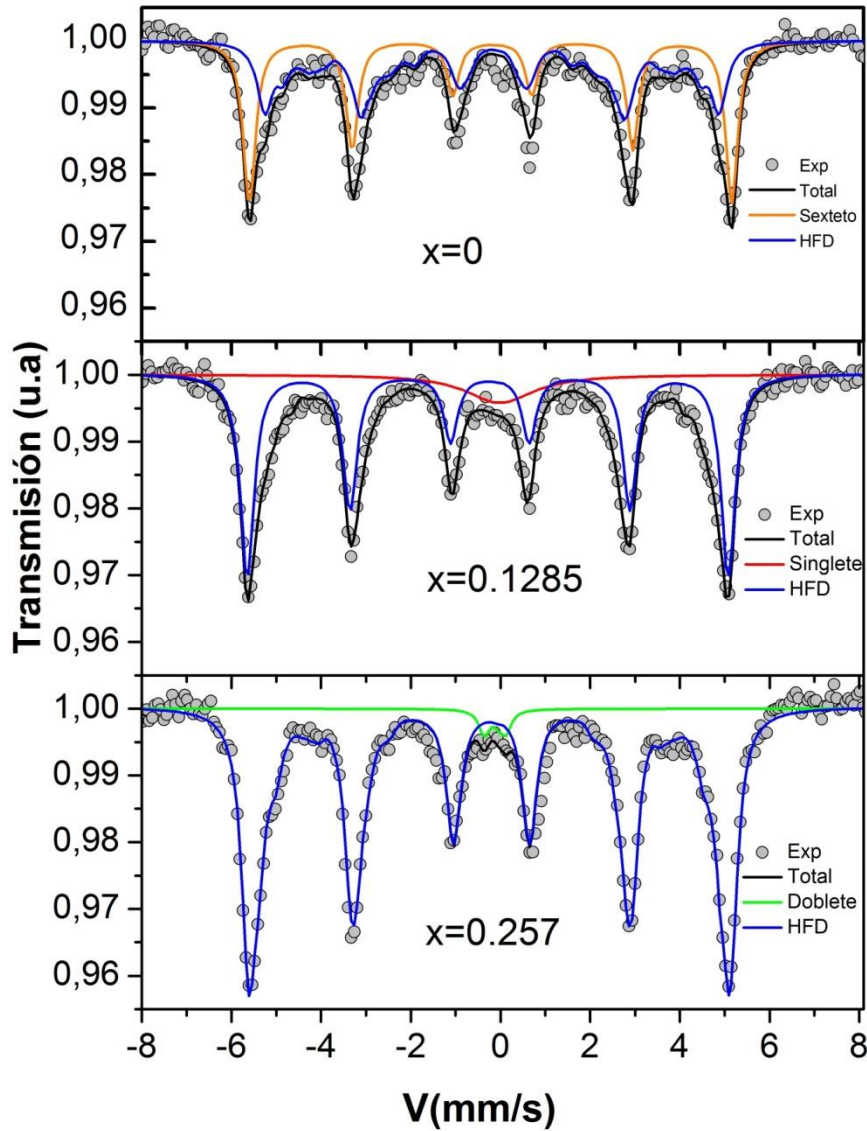


Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 31, el eM para  $x=0$  se ajustó con dos componentes: Un sexteto con un HF de 33T asociado a la fase  $\alpha$ -Fe y una distribución de campo hiperfino (HDF) con una

área espectral de 78% y HF medio de 29T, la cual se asocia a la fase FeGd de acuerdo a los resultados obtenidos por DRX. Para  $x=0.1285$  la muestra se ajustó con dos componentes: la primera mediante una fase paramagnética representada por un Singlete de área espectral 3 % asociada a sitios de Fe con presencia de átomos de Tb como primeros vecinos; y una HFD con área espectral de 97% y HF medio de 31T asociada a la fases de  $\alpha$ -Fe y FeGd. Para  $x=0.257$  el espectro fue ajustado con dos componentes: Un doblete de área espectral 3% asociado a unos pocos sitios de Fe con presencia de átomos de Tb y una HFD con área espectral mayoritaria de 97% y HF medio de 31T correspondiente a sitios ricos de  $\alpha$ -Fe.

**Figura 33.** Espectros Mössbauer de polvos de  $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$  con  $x=0, 0.1285, 0.257$  molidos durante 72 horas.



Fuente: Elaboración propia.

El espectro de la Figura 32 para  $x = 0$  se ajustó con dos componentes: Un sexteto con un HF de 33T de área espectral 46%, asociado a la fase  $\alpha$ -Fe y una distribución de campo hiperfino (HFD) con un área espectral de 54% y HF medio de 30T, la cual se asocia a la fase FeGd de acuerdo a los resultados obtenidos por DRX. Para  $x = 0.1285$

la muestra se ajustó con dos componentes, un singlete y una DCH, la primera mediante una fase paramagnética representada por un Singlete de área espectral 10 % asociada a sitios de Fe con presencia de átomos de Tb como primeros vecinos; y una HFD con área espectral de 90% y HF medio de 31T asociada a la fases de  $\alpha$ -Fe y FeGd. Para  $x = 0.257$  el espectro fue ajustado con dos componentes: Un doblete de área espectral 2% asociado a unos pocos sitios de Fe con presencia de átomos de Tb y una DHC con área espectral mayoritaria de 98% y HF medio de 33T correspondiente a sitios ricos de  $\alpha$ -Fe.

**Tabla 8.** Parámetros Mössbauer de los polvos con composición  $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$  con  $x=0, 0.1285, 0.257$  molidos durante 48 y 72 horas.

Muestras	Compo nente	$\delta$ (mm/s)		$\Gamma$ (mm/s)		QS (mm/s)		HF (T)		Área espectra l	
		48h	72h	48h	72h	48h	72h	48h	72h	48h	72h
		$Gd_{0.257}Fe_{0.743}$ $x=0$	Sexteto	-0.07	0.004	0.1	0.16	-0.15	-	33	33
	HFD			4		0.04		29	30	78	54
$Gd_{0.1285}Tb_{0.1285}Fe_{0.743}$ $x=0.1285$	Singlet e	-0.07	0.25	0.1	0.94	...	...	...	...	3	10
	HFD			5				31	29	97	90
$Tb_{0.257}Fe_{0.743}$ $x=0.257$	Doblete	0.01	0.16	0.1	0.15	0.58	0.40	...	...	3	2
	HFD			5				29	31	97	98

Datos obtenidos en el laboratorio. Fuente: Elaboración propia.



### 4.3 CICLOS DE HISTÉRESIS

Las Figuras 33 y 34 muestran los ciclos de histéresis de polvos con composición  $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$  con  $x=0$ ,  $0.1285$ ,  $0.257$  molidos durante 48 y 72 horas, a temperaturas de 5 K (-268.15 °C), 77 K (-196.15 °C) y 300 K (26.85 °C). Los datos obtenidos de magnetización remanente ( $M_R$ ), magnetización de saturación ( $M_S$ ) y campo coercitivo ( $H_c$ ) para temperaturas de 5, 77 y 300 K se muestran en la Tabla 9

**Figura 34** Ciclos de histéresis de polvos con composición  $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$  con  $x=0$ ,  $0.1285$ ,  $0.257$  molidos durante 48 horas.

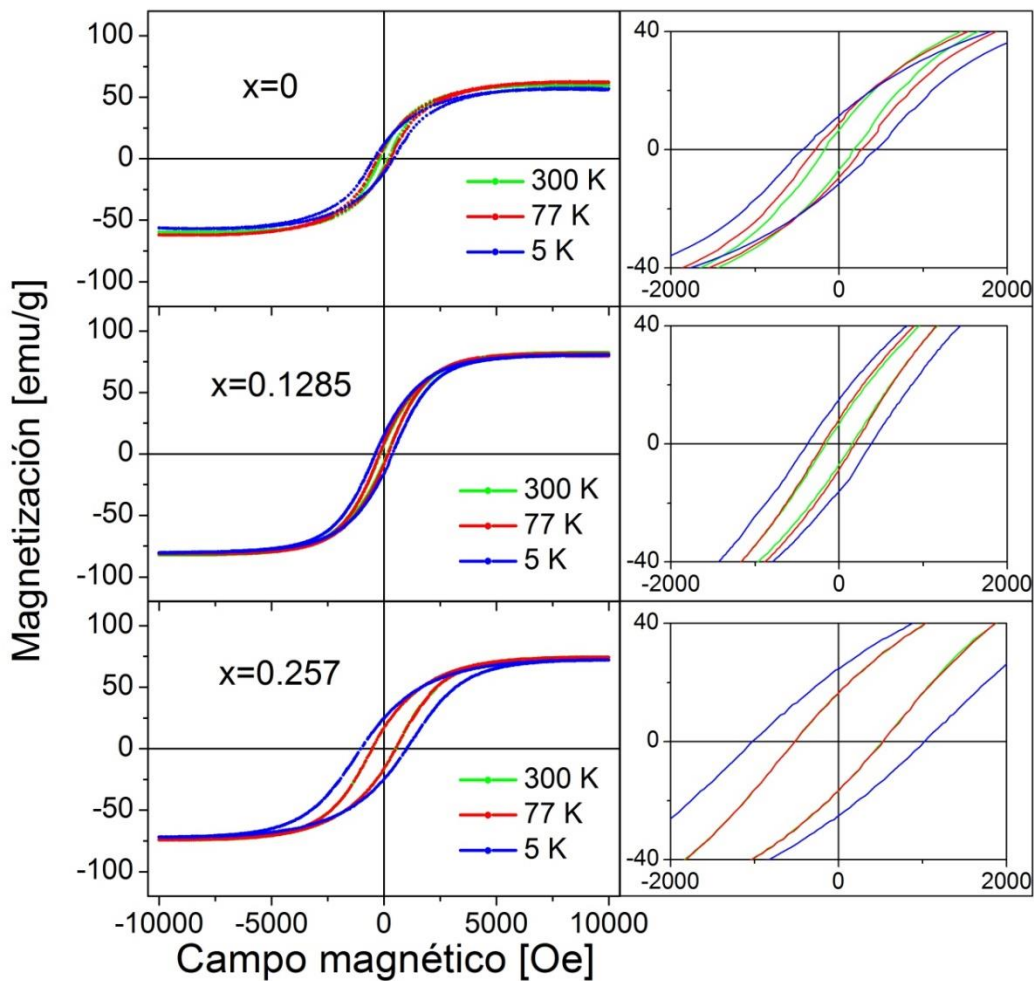


Figura Fuente: Elaboración propia.

Las Figuras 33, 35 y 36 muestran que el campo coercitivo de la composición estudiada para un tiempo de 48 h está en el rango de 155.3 a 998.6 Oe, la magnetización remanente presenta valores entre 6.7 y 24.7 emu/g, mostrando tendencia a un valor constante a partir de los 77 K para las composiciones de GdFe y TbFe, la mayor Ms se da a los 5 K y la menor a los 300 K.

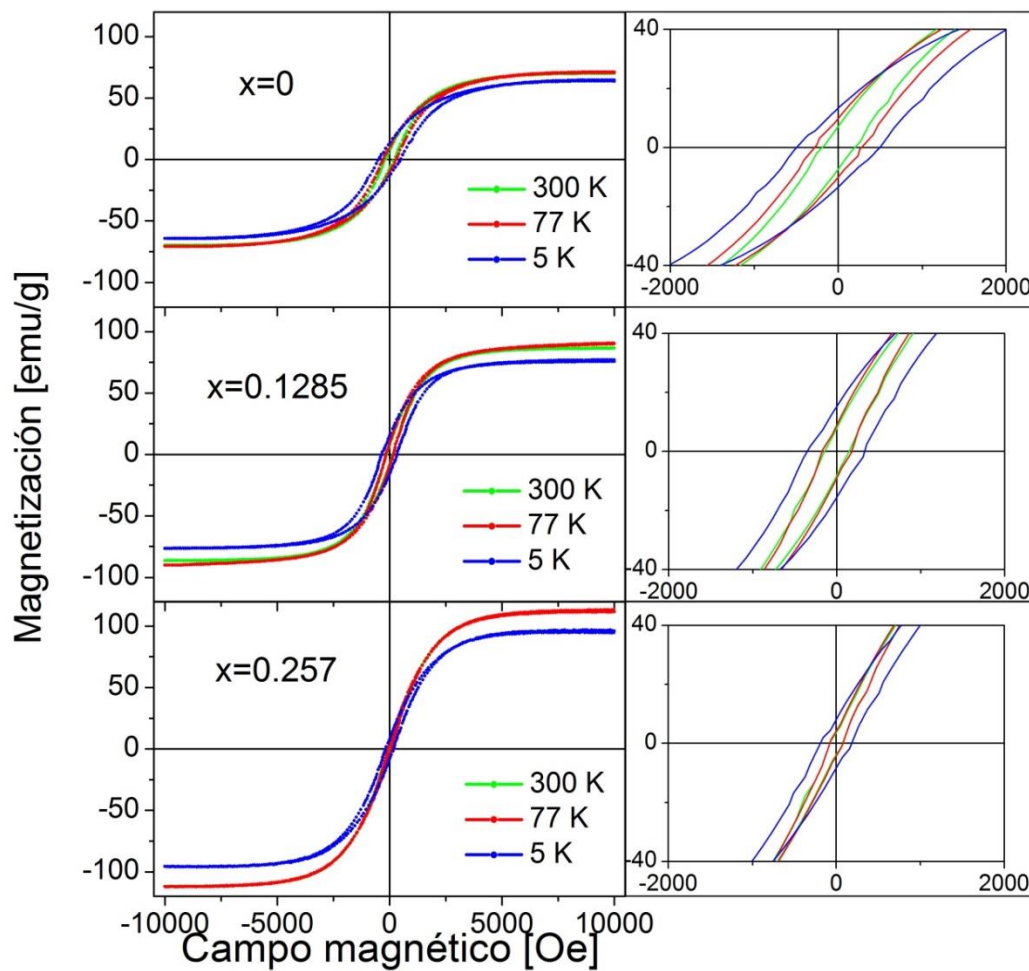
**Tabla 9.** Campo coercitivo (Hc), Magnetización remanente (Mr) y Magnetización de saturación (Ms) de la composición en forma de polvo de  $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$  con  $x=0, 0.1285, 0.257$  molida durante 48 y 72 horas.

Muestras	Temperatur a (K)	Ms (emu/g)		Mr (emu/g)		Hc (Oe)	
		48 h	72 h	48 h	72 h	48 h	72 h
Gd <sub>0.257</sub> Fe <sub>0.743</sub> x=0	300	57.7	66.11	6.7	3.69	172. 6	274.9 6
	77	60.3	70.10	9.0	4.30	283. 3	288.1 2
	5	63.1	70.52	11.5	8.22	433. 6	493.8 5
Gd <sub>0.1285</sub> Tb <sub>0.1258</sub> Fe <sub>0.7430</sub> x=0.1285	300	81.1	76.01	6.7	8.08	155. 3	146.9 9
	77	82.2	85.98	8.3	8.96	187. 7	175.0 5
	5	83.3	90.44	15.2	15.3 5	375. 7	350.4 1
Tb <sub>0.2570</sub> Fe <sub>0.7340</sub> x=0.257	300	72.5	96.52	16.5	3.20	517. 1	77.57
	77	74.9	111.3 9	16.6	4.18	522. 5	80.21
	5	75.5	112.0 1	24.7	8.17	998. 6	190.4 6

Datos obtenidos en el laboratorio. Fuente: Elaboración propia.

Las Figuras 34, 35 y 36 muestran que el campo coercitivo de las composiciones estudiadas para un tiempo de 72 h están en el rango de 77,57 a 493,85 Oe, la magnetización remanente presenta valores entre 3,20 y 15,35 emu/g, mostrando tendencia a un valor constante a partir de los 77 K para las composiciones de GdFe y TbFe la mayor  $M_s$  se da a los 5 K y la menor a los 300 K.

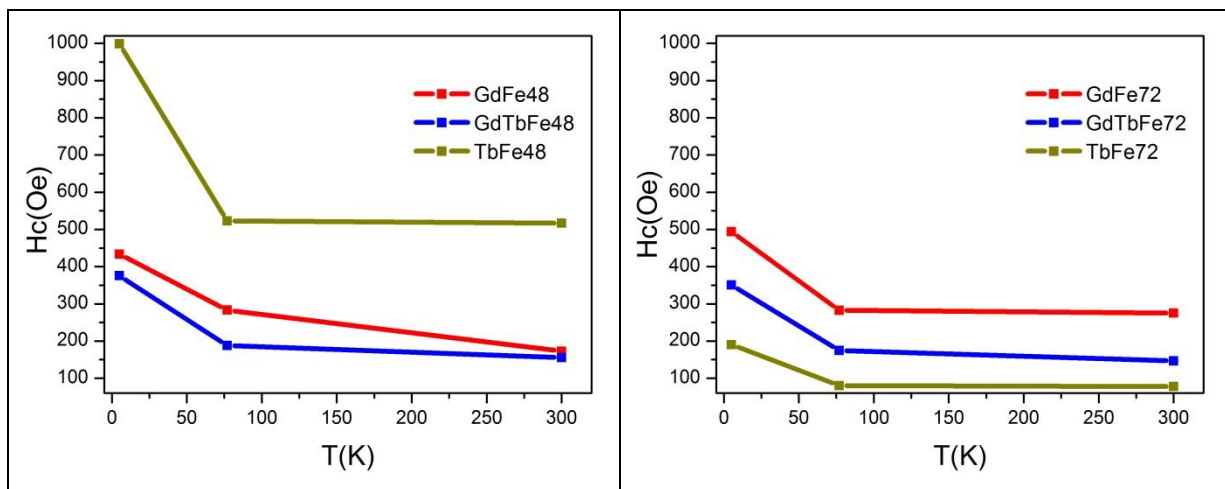
**Figura 35.** Ciclos de histéresis de polvos con composición  $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$  con  $x=0$ , 0.1285, 0.257 molidos durante 72 horas.



Fuente: Elaboración propia.

Se observa que la disminución de la temperatura favorece el aumento de las propiedades extrínsecas como el campo coercitivo, la magnetización remanente y la magnetización de saturación, mostrados en las Figuras 35 y 36 respectivamente. Se evidencia que al disminuir la temperatura se favorece el carácter ferromagnético de la composición estudiada. A partir de los datos mostrados en la Tabla 9 se concluye que la aleación a 72 h presenta un comportamiento magnéticamente semiduro.

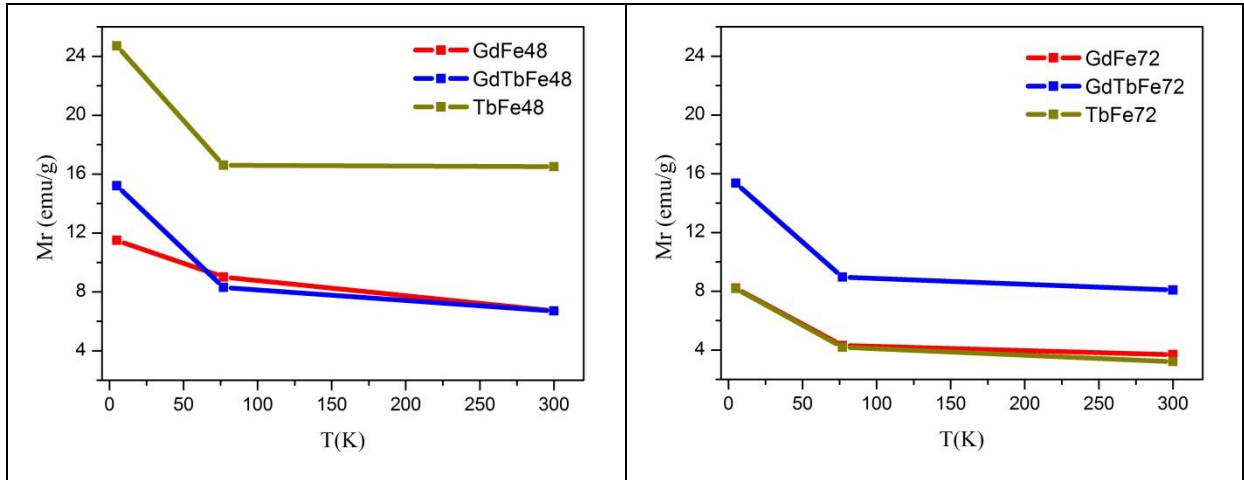
**Figura 36.** Campo coercitivo ( $H_c$ ) en función de la temperatura de polvos con composición  $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$  con  $x=0, 0.1285, 0.257$  molidos durante 48 y 72 horas.



Fuente: Elaboración propia.

La coercitividad y la magnetización remanente de las muestras de  $Gd_{0.257}Fe_{0.743}$  y  $Gd_{0.1285}Tb_{0.1258}Fe_{0.743}$  molidas durante 48 y 72 h tuvieron valores próximos entre sí.

**Figura 37.** Magnetización remanente (Mr) en función de la temperatura de polvos con composición  $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$  con  $x=0, 0.1285, 0.257$  molidos durante 48 y 72 horas.



Fuente: Elaboración propia.

Los valores de la muestra de  $Tb_{0.257}Fe_{0.743}$  para tiempos de molienda de 48 y 72 h difirieron en gran medida, indicando que la muestra por encima del valor de saturación presenta un comportamiento paramagnético, lo que muestra una dependencia de la coercitividad a partir del tamaño de grano.

## 5. CONCLUSIONES

- Las muestras en polvo con composición  $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$  con  $x=0, 0.1285, 0.257$ , preparadas por AM durante 48 y 72 horas en atmósfera de argón, presentan un comportamiento ferromagnético, evidenciado en los parámetros utilizados para ajustar los espectros Mössbauer (sexteto y distribución de campo hiperfino), atribuible a la energía presentada por el acoplamiento de los momentos magnéticos de espín de las tierras raras (4f) y los momentos magnéticos de espín de los metales de transición (3d). Presentan además sitios no ordenados magnéticamente (singlete y doblete) atribuibles a la sustitución del Gd por el Tb y al aumento del tiempo de molienda.
- El sistema de muestras de  $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$  con  $x = 0, 0.1285, 0.257$ , preparadas por Aleamiento Mecánico durante 48 y 72 horas en atmósfera de argón, presentan una estructura cristalina con un comportamiento magnéticamente semiduro, lo que permite su utilización como materia prima en la fabricación de películas para almacenamiento MO
- Independientemente de la temperatura, cuando se sustituye el Gd por el Tb en el sistema  $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$  se observa una disminución en el campo coercitivo.
- Se ha logrado evidenciar la influencia de la temperatura sobre las propiedades extrínsecas de aleaciones de TR (Gd y Tb) y MT (Fe) favoreciendo el ordenamiento magnético cuando disminuye.
- Se observó un cambio en las propiedades estructurales y magnéticas cuando se cambia una TR por otra en la composición objeto de este trabajo, quedando comprobado en los parámetros de red y el tamaño del cristalito.
- Los ciclos de histéresis del sistema para ambos tiempos de molienda, manifiestan que las muestras tienen a un comportamiento magnético semiduro,

y sus propiedades magnéticas extrínsecas en función de la temperatura son inversas.

- El Gd favorece el orden magnético del Fe permitiendo que haya aleación.

## PERSPECTIVAS


- Seguir el estudio con tiempos de molienda distintos, con el fin de profundizar en la influencia de éste sobre las propiedades estructurales y magnéticas del sistema  $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$  con  $x = 0, 0.1285, 0.257$ .
- Crear películas a partir del sistema en forma de polvo que permitan realizar un estudio comparativo de las propiedades estructurales y magnéticas con los datos obtenidos.
- Continuar el estudio con otras TR para optimizar las propiedades extrínsecas.
- Simular mediante OOMMF (The Object Oriented MicroMagnetic Framework) el ciclo de histéresis de esta composición y compararlo con el obtenido.
- Simular una válvula de espín con esta aleación como capa variable.
- Divulgar los resultados de este estudio a través de eventos científicos y revistas especializadas.



## REFERENCIAS

- Arrabal, R., Matykina, E., Pardo, A., Merino, M.C., Paucar, K., Mohedano, M., & Casajús, P. (2012). Corrosion behavior of AZ91D and AM50 magnesium alloys with Nd and Gd additions in humid environments. *Corrosion Science*, 55, 351–362.
- Biondo, A., Larica, C., Alves, K.M.B., Guimarães, A.P. & Baggio-Saitovitch, E. (1997). The effects of high-energy milling on GdFe<sub>2</sub>. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 176, 272-278.
- Buschow, Ep (1988). *Ferromagnetic Materials*, (Vol. 4) Edited by E.P. © Elsevier Science Publishers B.V.,
- Callister, W.D. (2001). *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. Jhon Wiley & Sons, Inc.
- Chaudari, P., Cuomo, J.J. & Gambino, R.J. (1973). Amorphous Metallic Films for Magneto-optic Applications. *Applied Physics Letters*, 22(7), 337-339.
- Crisan, O., Le Breton, J.M., Jianu, A., Teillet, J., & Filoti, G. (1997) Structural properties of amorphous and nanocrystallized Fe-Cu-Nb-Si-B and Fe-Gd-Cu-Nb-Si-B ribbons. *Journal of Alloys and Compounds*, 262-263, 381-389.
- Cullity, C.D. (2009). *Introduction to magnetic materials*. Jhon Wiley & Sons, Inc.
- El Khiraoui S., Sajjeddine, M., Lassri, H. & Sahlaoui, M. (2009) Spin-wave excitation and Mossbauer spectrometry of amorphous interface in Tb/Fe multilayer. *Journal of Alloys and Compounds*, 473, 25-27.
- Rojas, Y., Oyola, D., Bustos, H., Perez, G., & Greneche, J.M. (2012). Study of the Magnetical and Structural Properties of Powders of Tb<sub>0.257-x</sub>NdxFe<sub>0.743</sub> Mechanically Alloyed. *Revista Colombiana de Física*, 44 (2), 155-158.

- Sallica, E., Peña-Rodríguez, V.A., Vásquez-Mansilla, M., & Butera, A. (2009). Dependencia de las propiedades magnéticas con el espesor en películas delgadas de FePt. *Revista de Investigación de Física*, 12(2), 22-29.
- Shackelford J. (2005). Introducción a la Ciencia de Materiales para ingenieros, Madrid: Ed. Pearson Madrid
- Shand, P.M., Schmitter, D.C., Rojas, G., Shieldc, J.E., Goertzen, J., Meyer, A.L., & Leslie-Pelecky, D.L. (2010). Correlating structure with ferromagnetism in melt-spun  $Gd_{100-x}Fe_x$ . *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 3000–3005.
- Suryanarayana, C. (1887). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46, 1-184.
- Varret, F.; Teillet, J. [unpublished] MOSFIT Program, Université du Maine, Le Mans, France.

	<b>SISTEMA DE GESTION DE LA CALIDAD</b>	Página 1 de 3
	<b>FORMATO DE AUTORIZACIÓN DE PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL</b>	Código: GB-P04-F03
		Versión: 01

Los suscritos:

MAURICIO GALVIS PATIÑO	con C.C N°	18513406
_____	con C.C N°	_____
_____	con C.C N°	_____
_____	con C.C N°	_____
_____	con C.C N°	_____

Manifiesto (an) la voluntad de:

Autorizar

No Autorizar  Motivo: \_\_\_\_\_


La consulta en físico y la virtualización de mi OBRA, con el fin de incluirlo en el repositorio Institucional de la Universidad del Tolima. Esta autorización se hace sin ánimo de lucro, con fines académicos y no implica una cesión de derechos patrimoniales de autor.

Manifiestamos que se trata de una OBRA original y como de la autoría de LA OBRA y en relación a la misma, declara que la UNIVERSIDAD DEL TOLIMA, se encuentra, en todo caso, libre de todo tipo de responsabilidad, sea civil, administrativa o penal (Incluido el reclamo por plagio).

Por su parte la UNIVERSIDAD DEL TOLIMA se compromete a imponer las medidas necesarias que garanticen la conservación y custodia de la obra tanto en espacios físico como virtual, ajustándose para dicho fin a las normas fijadas en el Reglamento de Propiedad Intelectual de la Universidad, en la Ley 23 de 1982 y demás normas concordantes.

La publicación de:

Trabajo de grado	<input checked="" type="checkbox"/>	Artículo	<input type="checkbox"/>	Proyecto de Investigación	<input type="checkbox"/>
Libro	<input type="checkbox"/>	Parte de libro	<input type="checkbox"/>	Documento de conferencia	<input type="checkbox"/>
Patente	<input type="checkbox"/>	Informe técnico	<input type="checkbox"/>		
Otro: (fotografía, mapa, radiografía, película, video, entre otros)					<input type="checkbox"/>

	<b>SISTEMA DE GESTION DE LA CALIDAD</b>  <b>FORMATO DE AUTORIZACIÓN DE PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL</b>	Página 2 de 3
		Código: GB-P04-F03
		Versión: 01

Producto de la actividad académica/científica/cultural en la Universidad del Tolima, para que con fines académicos e Investigativos, muestre al mundo la producción intelectual de la Universidad del Tolima. Con todo, en mi condición de autor me reservo los derechos morales de la obra antes citada con arreglo al artículo 30 de la Ley 23 de 1982. En concordancia suscribo este documento en el momento mismo que hago entrega del trabajo final a la Biblioteca Rafael Parga Cortes de la Universidad del Tolima.

De conformidad con lo establecido en la Ley 23 de 1982 en los artículos 30 “...Derechos Morales. El autor tendrá sobre su obra un derecho perpetuo, inalienable e irrenunciable” y 37 “...Es lícita la reproducción por cualquier medio, de una obra literaria o científica, ordenada u obtenida por el interesado en un solo ejemplar para su uso privado y sin fines de lucro”. El artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, “los derechos morales sobre el trabajo son propiedad de los autores” y en su artículo 61 de la Constitución Política de Colombia.

- Identificación del documento:

Título completo: ESTUDIO DE PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y MAGNÉTICAS DE ALEACIONES DE TIERRAS RARAS Y METALES DE TRANSICIÓN DEL SISTEMA  $Gd_{0.25} Tb_{0.75}$

- Trabajo de grado presentado para optar al título de:

MAGISTER EN CIENCIAS FÍSICA

- Proyecto de investigación correspondiente al Programa (No diligenciar si es opción de grado “Trabajo de Grado”):

\_\_\_\_\_

- Informe Técnico correspondiente al Programa (No diligenciar si es opción de grado “Trabajo de Grado”):

\_\_\_\_\_

- Artículo publicado en revista:

\_\_\_\_\_

- Capítulo publicado en libro:

\_\_\_\_\_


- Conferencia a la que se presentó:

\_\_\_\_\_

	<b>SISTEMA DE GESTION DE LA CALIDAD</b>  <b>FORMATO DE AUTORIZACIÓN DE PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL</b>	Página 3 de 3
		Código: GB-P04-F03
		Versión: 01

Quienes a continuación autentican con su firma la autorización para la digitalización e inclusión en el repositorio digital de la Universidad del Tolima, el:

Día: 18 Mes: Octubre Año: 2017

Autores:		Firma	
Nombre: <u>MAURICIO GALVIS PATIÑO</u>		C.C. <u>18513406</u>	
Nombre: _____	_____	C.C. _____	
Nombre: _____	_____	C.C. _____	
Nombre: _____	_____	C.C. _____	

El autor y/o autores certifican que conocen las derivadas jurídicas que se generan en aplicación de los principios del derecho de autor.