

SISTEMA DE ALEACIONES Fe-Mn-Al con 35%Al: ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y MAGNÉTICO.

C.P, González Cuervo¹, Grupo de Investigación en Materiales “GIM”. Departamento de Ciencias Básicas. Universidad Pontificia Bolivariana Seccional Bucaramanga.

Recibido septiembre 23, 2010 - Aceptado febrero 14, 2011

<http://dx.doi.org/10.18566/puente.v5n1.a05>

Resumen— En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de los análisis por difracción de rayos x, microscopía electrónica de barrido, susceptibilidad magnética ac y espectroscopia Mössbauer, realizados al sistema de aleaciones desordenadas $\text{Fe}_x\text{Mn}_{0.65-x}\text{Al}_{0.35}$ en el rango, $0.25 \leq x \leq 0.65$ elaboradas por fundición en horno a arco. Por difracción de rayos x, se encontró que todas las composiciones muestran una estructura bcc, con un parámetro de red de 2.92 Å. Los espectros de energías dispersivas de rayos x (EDX) que se tomaron para varios puntos de las partículas, y para varias composiciones, muestran en todas las partículas una distribución homogénea de los diferentes elementos como consecuencia de la fundición de los polvos aleantes, en ninguna muestra se encontró presencia de elementos contaminantes, ni oxidación. La caracterización por espectroscopia Mössbauer se realizó a 77 y 292K y para algunas muestras se tomaron espectros en presencia de campo magnéticos externos para comprobar la fase magnética propuesta. Las medidas de susceptibilidad magnética ac se realizaron en el rango de temperatura de 12 a 300K. Se observó que las muestras a 300K, presentan una fase magnética desordenada para las concentraciones en el rango de composición de $0.25 \leq x \leq 0.45$ y para concentraciones con $x \geq 0.50$ una fase magnética ordenada. Finalmente, para temperaturas menores de 40K todas las concentraciones mostraron un comportamiento magnético ordenado.

Palabras clave— Sistema FeMnAl, Interacciones hiperfinas

Abstract— In this paper we present the results of the analysis by x-ray diffraction, scanning electron microscopy, ac magnetic susceptibility and Mössbauer spectroscopy, performed at system- $\text{XAl}_{0.35}\text{FeMn}_{0.65}$ disordered alloys in the range of $0.25 \leq x \leq 0.65$ prepared by arc furnace smelting. Through X-ray diffraction, we found that all compositions show a bcc structure with a lattice parameter of 2.92 Å. The spectra of energy

dispersive x-ray (EDX) were taken to various points of the particles, and in various compositions, all particles show a homogeneous distribution of the different elements as a result of the melting of alloy powders. Any of the samples showed the presence of contaminants, and oxidation. Characterization by Mössbauer spectroscopy was performed at 77 and 292K and, for some samples, spectra elements were taken in the presence of external magnetic field to test the proposed magnetic phase. The ac magnetic susceptibility measurements were performed in the temperature range 12 to 300K. It was noted that the samples at 300K, show a disordered magnetic phase for concentrations in the composition range of $0.25 \leq x \leq 0.45$ and for concentrations $x \geq 0.50$ an ordered magnetic phase was showed. Finally, for temperatures less than 40K all concentrations showed an ordered magnetic behavior.

Keywords— System Fe-Mn-Al, hyperfine interactions.

I. INTRODUCCIÓN

El sistema de aleaciones Fe Mn Al ha sido de gran interés tanto desde el punto de vista teórico como experimental dada la existencia de una gran cantidad de fases magnéticas. Se ha encontrado que dependiendo de la concentración relativa de los aleantes y de la temperatura, se obtienen diferentes comportamientos magnéticos. Pérez Alcázar et al. [1] muestran que, a temperatura ambiente (Ta), el sistema en la fase estructural bcc presenta transiciones de la fase ferromagnética (F) a fase paramagnética (P) cuando se incrementa la concentración de Al ó Mn. Esta evolución fue probada por Mohan Babu and Bansal [2] para el sistema pseudo binario $\text{Fe}_{75-x}\text{Mn}_x\text{Al}_{0.25}$.

El objetivo del presente trabajo es presentar y analizar los resultados obtenidos del análisis con las técnicas: difracción de rayos x (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), susceptibilidad magnética ac (χ) y espectroscopia Mössbauer (EM) realizados al sistema de aleaciones desordenadas $\text{Fe}_x\text{Mn}_{0.65-x}\text{Al}_{0.35}$ en el rango, $0.25 \leq x \leq 0.65$ las cuales fueron preparadas por fundición en horno a arco.

II. PROCESO EXPERIMENTAL

Las muestras fueron preparadas con polvos de Fe, Mn y Al con una pureza del 99.9% de acuerdo a la estequiometría específica, en pasos de 5% en el rango, $0.25 \leq x \leq 0.65$. Para cada una de las muestras, los polvos se mezclaron en vicker's, posteriormente fueron prensados y fundidos en presencia de Argón, cada muestra, con un peso aproximado de 2.0g. Las muestras fundidas fueron encapsuladas, individualmente, en un tubo de cuarzo al vacío y luego fueron sometidas a un tratamiento térmico de 1000°C durante una semana. Con el objetivo de mantener el estado "desordenado" de altas temperaturas se hizo un templado rápido en agua hielo. Finalmente, se extrajeron polvos con una lima de diamante, los cuales fueron caracterizados a Ta por DRX y SEM, en un rango de temperatura de 12 a 300K por χ y a T = 77K y T = 292K por EM.

Las medidas de DRX, fueron realizadas en una difractómetro D501 Siemens tomando aproximadamente 50mg de cada una de las muestras. Para las medidas de SEM ≈ 10 mg de las muestras, se depositaron en un porta muestras de aluminio, adhiriéndose con grafito coloidal. Para realizar la caracterización se empleó un microscopio electrónico de barrido JEOL, modelo JSM-5400. Como sistema de microanálisis se utilizó un analizador de energías dispersivas, marca LINK, modelo ISIS, con un detector de Si - Li equipado con una ventana fina de Be. La adquisición de datos y su posterior tratamiento se realizó mediante el programa para microanálisis por espectro de dispersión de energías (EDS) (ISIS, 1992). Las medidas de χ se realizaron a polvos de las muestras (≈ 80 mg), que fueron prensados en pequeños cilindros de 3.0mm de diámetro y 3.0 - 4.0mm de alto. Para las medidas Mössbauer los polvos se depositaron en cápsulas de plexiglass de 3 cm² con una cantidad correspondiente a 5 mg de Fe natural por cm², mezclados con nitrato de boro (BN) de forma tal que se obtuvo una repartición homogénea; los espectros Mössbauer fueron tomados usando un espectrómetro de aceleración constante con una fuente de ⁵⁷Co/Rh; ajustados usando el programa Mosfit [3] incluyendo un singlete, un doblete y para algunos casos una distribución de campo hiperfino; los valores del desvío isomérico fueron referidos con el Fe natural.

III. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN.

A. Difracción de rayos x (DRX)

La figura 1, muestra los difractogramas de r-x obtenidos para los polvos de las composiciones $x = 0.25$, $x = 0.35$, $x = 0.45$ y $x = 0.65$. Para todos los difractogramas se observan dos picos correspondientes a una estructura bcc, y en concordancia con resultados previos [4]. Los difractogramas para las otras composiciones no mostradas presentan un comportamiento similar al mostrado en la figura 1.

En la figura 2, se muestran el parámetro de red para el rango de concentraciones de $0.25 \leq x \leq 0.65$. El parámetro de red de la fase ternaria es calculado de la ley de Bragg [5]. Se observa que el parámetro de red es más o menos constante con un valor aproximado de 2.92 Å mayor que el obtenido para el Fe puro debido probablemente a que el tamaño de los átomos de Al es mayor. La línea en la figura es una guía visual.

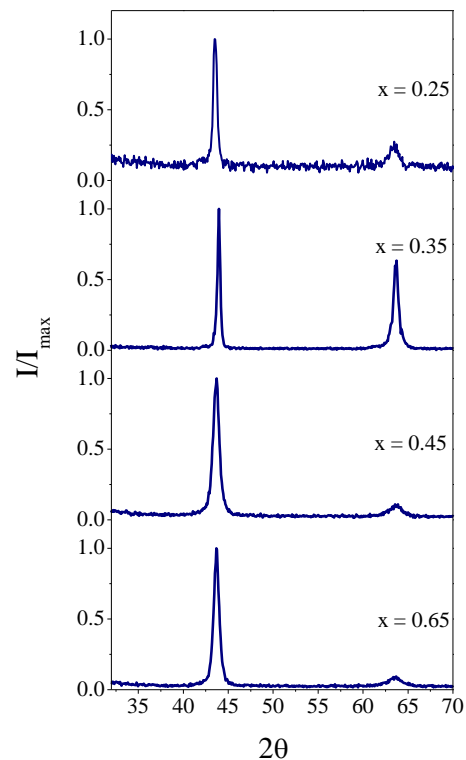


Fig. 1. Patrones de difracción de las composiciones $x = 0.25$, $x = 0.35$, $x = 0.45$ y $x = 0.65$

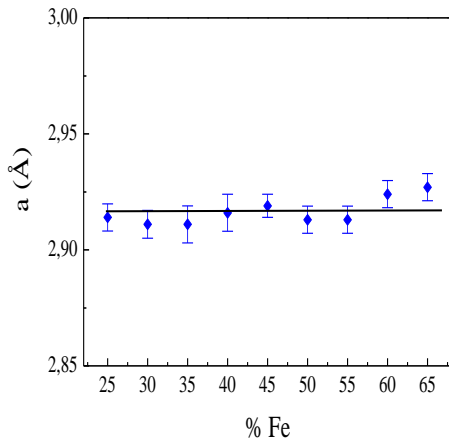


Fig. 2. Parámetro de red, para la serie de aleaciones $\text{Fe}_x\text{Mn}_{0.65-x}\text{Al}_{0.35}$, en el rango $0.25 \leq x \leq 0.65$

B. Microscopia electrónica de barrido (SEM).

En la figura 3 se presentan las micrografía (SEM) y su respectivos espectros de energías dispersivas de rayos x (EDS) a Ta para las concentraciones: $x = 0.25$, $x = 0.35$, $x = 0.50$ y $x = 0.65$. En ellas se observa que para $x \leq 0.45$ las partículas son grandes con un tamaño que oscila entre 480 y 50 μm , para las composiciones $x \geq 0.50$ partículas con tamaños más uniformes que oscilaron entre 150 y 40 μm . Para los espectros EDX, se pinchó, en varios puntos del misma partícula y en varias partículas de las muestras, mostrando más o menos el mismo patrón, esto es, los picos de cada uno de los elementos (Fe Mn Al) componentes, probándose así una distribución homogénea. En los espectros no se observó trazas de óxido, ni de ningún otro elemento.

C. Susceptibilidad Magnética ac (χ)

Las curvas de χ en función de la temperatura muestran algunos picos bien definidos y otros menos pronunciados; estos están indicados en las figuras 4 y 5 con flechas y están asociados a temperaturas críticas. En los casos, de los picos menos pronunciados, cada temperatura crítica se definido como la correspondiente a la intersección de la extrapolación de líneas de dependencia con la temperatura de la susceptibilidad a uno y otro lado del pico.

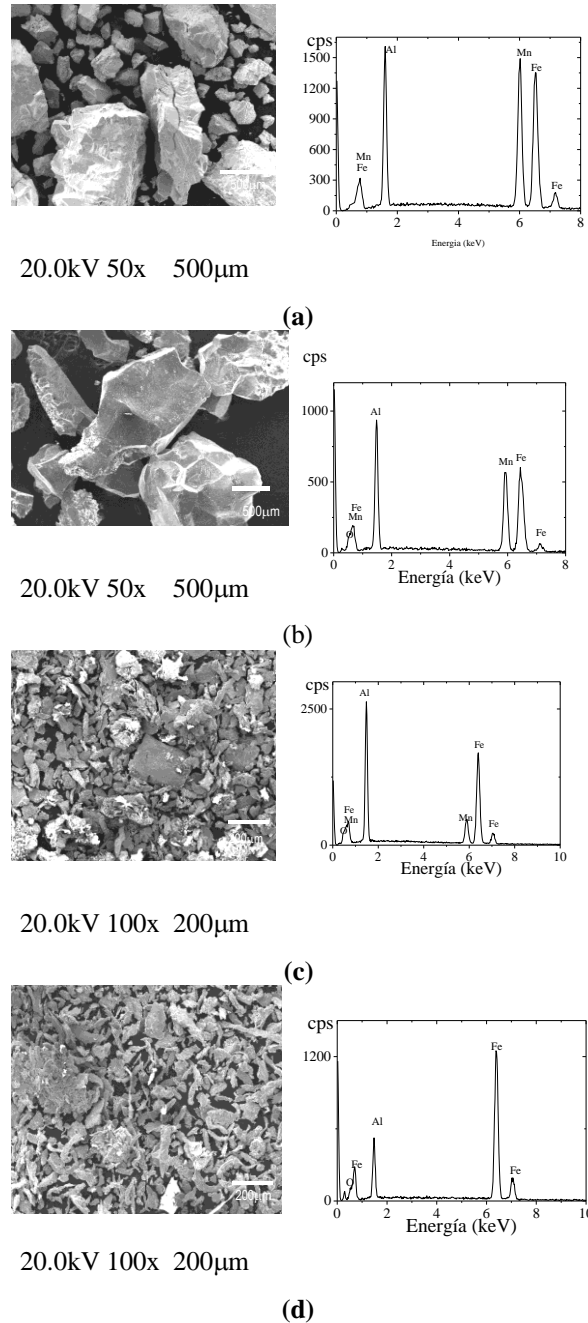


Fig. 3. Micrografía SEM y su respectivo EDX para las concentraciones: (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.35$, (c) $x = 0.50$ y (d) $x = 0.65$.

En la figura 4, se muestran los resultados de la parte real χ' en función de la temperatura para todo el rango de composición. Puede observarse que para la composición $x = 0.25$ se presentan dos temperaturas críticas en 42K y 129K. Para $x = 0.30$ se observa en 22K y 49K. Para $x = 0.35$ y 0.40, observan en 43K y 36 K respectivamente.

Para la concentración $x = 0.50$ la curva muestra dos temperaturas críticas en 40 K y 220K. La curva para $x = 0.55$ muestra un continuo crecimiento de la susceptibilidad a medida que la temperatura aumenta con dos temperaturas críticas en 30K y 230K. Finalmente para $x = 0.60$ la curva presenta también un crecimiento continuo con una temperatura crítica a 22K.

En la figura 5, se presentan los resultados de la parte imaginaria χ'' en función de la temperatura para todo el rango de composición. Aquí, a diferencia de las medidas de la parte real de la susceptibilidad, se pueden observar, picos bien definidos: en las temperaturas 42K y 129K para $x = 0.25$ y en 37K y 64K para $x = 0.30$; en 36K y 53K para $x = 0.35$. Para $x = 0.40$, la curva muestra solo un pico a 37K. Para las concentraciones $x = 0.50$ se presenta un pico bien definido en 35K y un gran incremento de la susceptibilidad cerca de 220K. Para $x = 0.55$ un pico en 26K.

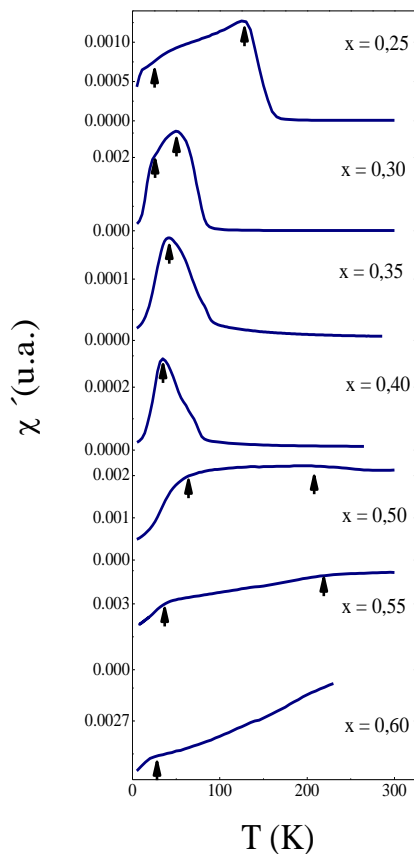


Fig. 4. Parte real de la susceptibilidad magnética ac vs temperatura, para todo el rango de composición.

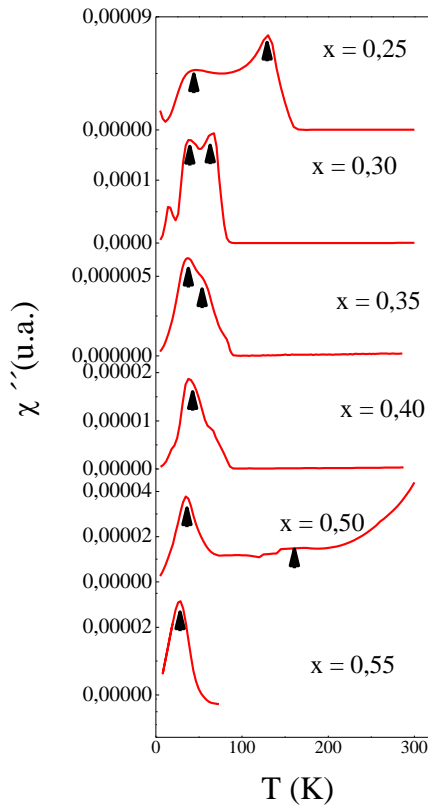


Fig. 5. Parte imaginaria de la susceptibilidad magnética ac vs temperatura, para todo el rango de composición.

Las temperaturas críticas obtenidas de las curvas de susceptibilidad magnética ac versus temperatura, tanto de la parte real como de la imaginaria, para $x = 0.25$ y 0.30 detectados en 129K y 64K pueden asociados con una transición de la fase antiferromagnética (AF) a la fase paramagnética (P), transición de acuerdo a las composiciones con alto contenido de Mn y a resultados previos para composiciones cercanas [6,7]. Las temperaturas de transición disminuyen al aumentar x . Para $x = 0.25$ y 0.30 la segunda temperatura crítica a temperaturas más bajas en 42K y 37K, respectivamente, de acuerdo a [6,7] pueden ser asociados con una fase vidrio de espín reentrante (VER) o una fase vidrio de espín pura (VE). La existencia de estas fases fueron confirmadas para aleación cercana: $\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.40}$ con medidas de susceptibilidad magnética a ac variando frecuencias y campos dc [8] al igual que para la transición de esta muestra la transición es de VER – AF. Para las composiciones $x = 0.35$ y 0.40 , la fase que puede ser asociada a bajas temperaturas es VE. En la figura 6, se muestra para la composición $x = 0.35$ la dependencia de la frecuencia del pico de bajas temperaturas en las curvas de susceptibilidad magnética ac con la temperatura. El pequeño

corrimiento de la temperatura de transición al aumentar la frecuencia es una característica típica de un comportamiento VE [8-10]. De acuerdo, con la parte imaginaria de la curva de susceptibilidad magnética para $x = 0.35$, las temperaturas de transición de las fases AF y VE son temperaturas muy cercanas y coinciden en $T = 40\text{K}$. Para $x = 0.50$ y 0.55 las temperaturas cerca de 220K y 230K no corresponden a picos bien resueltos como los obtenidos para las transiciones AF y VE. Estas transiciones podrían corresponder a temperaturas de bloqueo asociadas con clusters ricos en Fe, comportamiento superparamagnético (SP), que ocurre dentro de una matriz ferromagnética (F) dado el alto contenido de Fe de las composiciones y a reportes en la literatura [8] y de acuerdo a la fase propuesta para la aleación $\text{Fe}_{0.275}\text{Mn}_{0.300}\text{Al}_{0.425}$ con medidas de magnetización con altos y bajos campos [10]. En este orden las temperaturas de transición encontradas a bajas temperaturas para estas composiciones pueden ser asociadas con una transición VE ó VER – F.

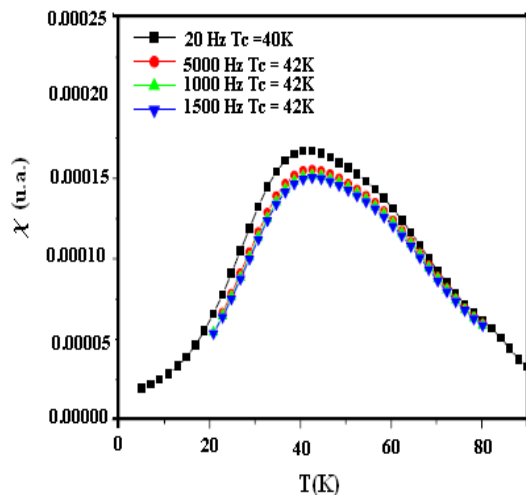


Fig. 6 Dependencia de la susceptibilidad magnética ac vs temperatura, con la frecuencia para $x = 0.35$.

D. Espectroscopia Mössbauer (EM).

La figura 7, muestra los espectros Mössbauer de algunas aleaciones $x = 0.25, 0.40, 0.60$ y 0.65 a $T = 292\text{K}$. Los dos primeros espectros son típicos del rango de composiciones $0.25 \leq x \leq 0.45$, los dos últimos son espectros típicos de las composiciones en el rango $0.50 \leq x \leq 0.60$. Los espectros del primer rango, muestran una estructura hiperfina cuadrupolar consistente con el estado P de estas composiciones. Los espectros fueron ajustados usando un singlete y un doblete para algunas y en otras, una distribución cuadrupolar para reproducir el carácter

magnéticamente desordenado de las muestras. Estos dos métodos dan un buen ajuste pero el segundo da una distribución muy estrecha, por lo que se asumió ajustar con un singlete y un doblete; esto, consistente con la fase P de esta temperatura con dos componentes de Fe. Para el segundo rango, el alto contenido de Fe favorece el desarrollo de una estructura hiperfina magnética. Los espectros fueron ajustados con una distribución de campo hiperfino y adicionalmente una componente para el singlete y otra para el doblete. Podría sugerirse que el singlete y el doblete corresponden a sitios de desorden rodeados por sitios de carga simétricos y asimétricos, respectivamente. El valor del campo hiperfino medio ($\langle B_{hf} \rangle$) para estas composiciones F crece con la concentración de Fe. El incremento con el contenido de Fe del carácter ferromagnético también se nota con la distribución de campo hiperfino medio. La composición con $x = 0.65$ fue ajustada sólo con una distribución de campo hiperfino. En la figura 7 se observa al frente la distribución de campo hiperfino medio, en ésta los sitios de Fe de campo altos son los sitios más probables.

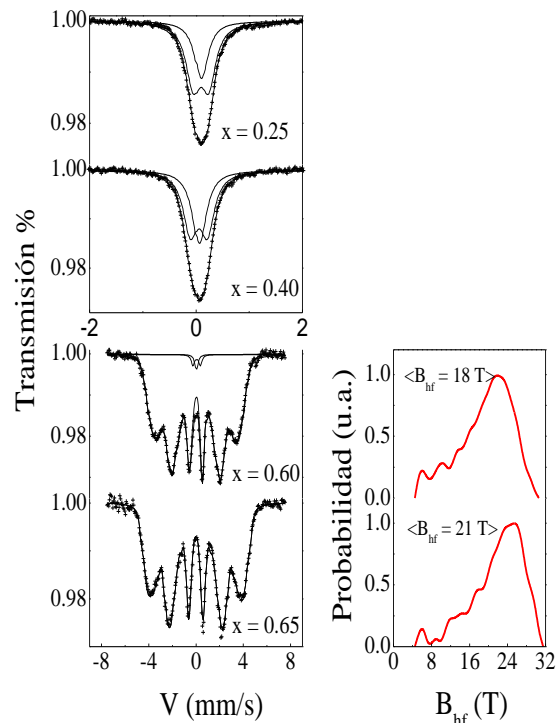


Fig. 7. Espectros Mössbauer y sus respectivas distribuciones de campo hiperfino, a $T = 292\text{K}$.

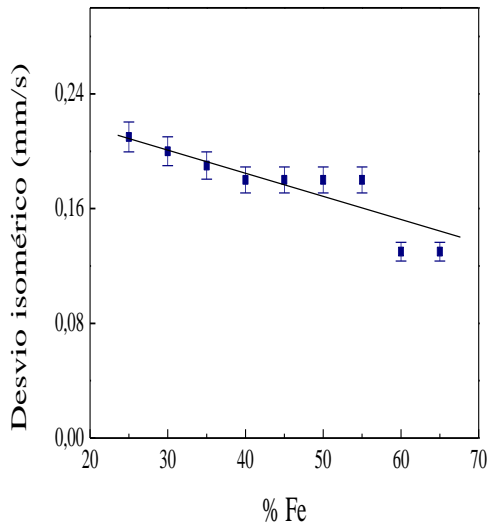


Fig. 8 Curva de desvío isomérico medio vs. % Fe para todo el rango de composición a $T = 292$ K. Los datos han sido linealizados

La variación del desvío isomérico medio con la composición es mostrada en la figura 8. De acuerdo con ésta, el valor del desvío isomérico decrece con el incremento del contenido de Fe o sea con el decrecimiento del contenido de Mn. El incremento del contenido de Fe induce un decrecimiento en la población de electrones de la banda de conducción y entonces decrece la densidad de los electrones 3d que rodean el núcleo de Fe. Por consiguiente se incrementa la densidad de los electrones s y como consecuencia decrece el desvío isomérico, situación coherente con Zamora et al [10].

La figura 9, muestra los espectros Mössbauer de las composiciones $x = 0.25, 0.40, 0.60$ y 0.65 realizados a $T = 77$ K. Estos espectros de las composiciones $x = 0.25$ y 0.30 fueron todos ajustados además con una distribución de campo hiperfino, y un valor de $\langle B_{hf} \rangle$ de $2T$, lo cual es consistente con un comportamiento magnético ordenado AF propuesto y observado en las medidas de susceptibilidad magnética ac. Los sitios de Fe más probables son los sitios de bajos campos.

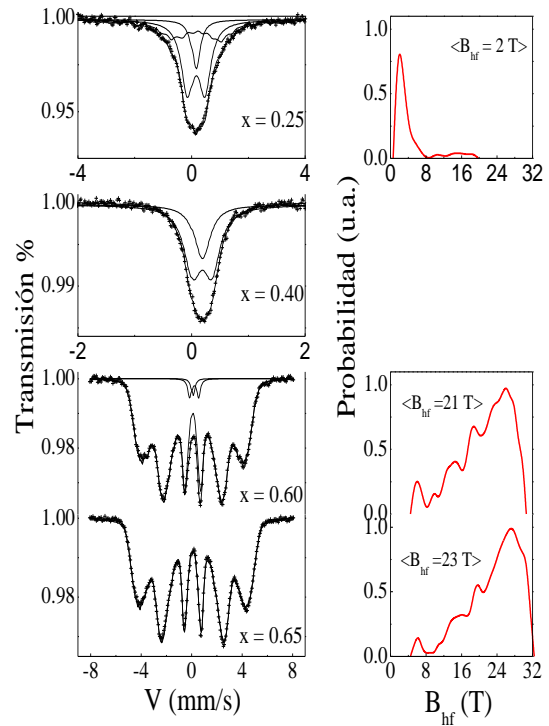


Fig. 9. Espectros Mössbauer y sus respectivas distribuciones de campo hiperfino a $T = 77$ K

Los espectros para las composiciones $x = 0.35$ y 0.40 fueron ajustados con un singlete y un doblete cuadrupolar dado que aún a 77 K permanece el carácter de desorden magnético P. Los espectros en el rango $0.50 \leq x \leq 0.60$ fueron ajustados con usando un singlete y un doblete y una distribución de campos hiperfinos, los valores del $\langle B_{hf} \rangle$ son más altos que los observados para $T = 292$ K, para $x = 0.65$ solo una distribución de campos hiperfinos, también hay una aumento del valor del campo hiperfino medio.

La figura 10, muestra el comportamiento del desvío isomérico medio versus el porcentaje de Fe para $T = 77$ K. Se evidencia el mismo comportamiento decreciente a medida que aumenta la concentración de Fe, mostrado para $T = 292$ K, con valores de desvío isomérico más altos, debido a la menor temperatura

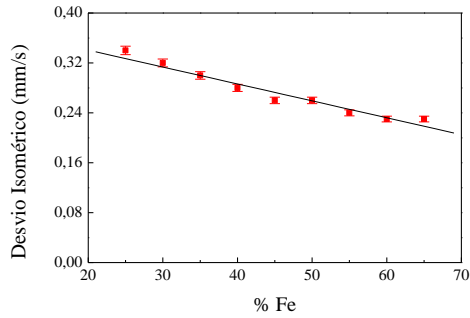


Fig. 10. Curva de desvío isomérico medio vs. % Fe para todo el rango de composición a $T = 77$ K. Los datos han sido linealizados

Para evidenciar la dinámica de la estructura hiperfina. Se tomó el espectros Mössbauer de la concentración $x = 0.60$ con campo externo de 0.3 T (Teslas) (aplicado perpendicular a los rayos γ) a $T = 292$. En figura 11 se muestran la superposición de los espectros con y sin campo aplicado y la superposición de las respectivas distribuciones de campo hiperfino. El espectro con campo se ajustó con los parámetros obtenidos del ajuste del espectro sin campo, dejando libres estos parámetros. En los espectros se observa que las intensidades de las líneas intermedias ha aumentado lo que es consistente con un comportamiento ferromagnético, en las curvas de las distribución de campo hiperfino se observa un corrimiento hacia mayores campos de ≈ 3 T con la presencia de un campo magnético externo que sugiere la presencia de un efecto de relajación superparamagnética. Esto permite concluir que la composición $x = 0.60$ es F y presenta además efectos dinámicos atribuidos de cluster SP, probablemente se trata de una fase reentrante de SP en la fase F (RSP – F) fase también detectada en aleaciones con 40 at % Al, aleaciones también ricas en Fe [8-11].

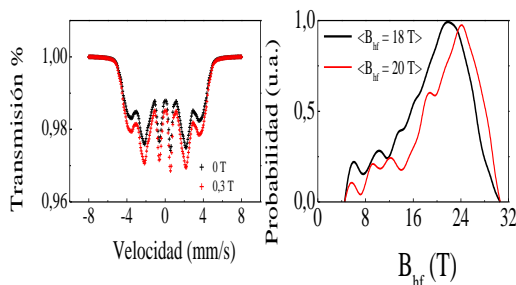


Fig. 11. Superposición de los Espectros Mössbauer y distribución de campo hiperfino de la composición $x = 0.60$ sin y en presencia de un campo externo de 0.3 T (Tesla) a $T = 292$ K

Para corroborar el ordenamiento magnético a $T = 77$ K en presencia de un campo externo de 0.04 T se tomó el espectro para la composición $x = 0.25$. El campo externo fue aplicado perpendicular a la dirección de los rayos γ . La figura 12 muestra la superposición de los espectros y las distribuciones de campo hiperfino. Se puede observar que la estructura cuadrupolar hiperfina permanece sin cambio bajo la presencia de un campo magnético externo, consistente con el comportamiento AF, de estas composiciones con bajo contenido de Fe. También puede observarse en la figura 12 que las distribuciones de campo hiperfino no cambian en su forma ni existen corrimientos que den indicios de efectos dinámicos.

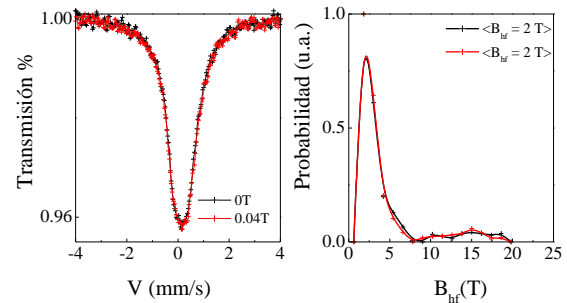


Fig. 12 Superposición de los Espectros Mössbauer y distribución de campo hiperfino de la composición $x = 0.25$ sin y en presencia de un campo externo de 0.04 T (Tesla) a $T = 77$ K

IV. Conclusiones

Por difracción de rayos x se determinó que la serie de aleaciones de $Fe_xMn_{0.65-x}Al_{0.35}$ en el rango, $0.25 \leq x \leq 0.65$ tienen una estructura bcc. También, que el parámetro de red disminuye levemente cuando la concentración de Fe aumenta, debido probablemente a las sustituciones de átomos de Fe por Mn, donde este último tiene mayor radio atómico. El tamaño de grano tiene ligeros cambios con el aumento de concentración de Fe. Por SEM se determinó que todas las aleaciones son homogéneas, no presentan ningún tipo de oxidación ni trazas de ningún otro elemento.

Por técnicas como susceptibilidad magnética ac y espectroscopia Mössbauer se determinaron diferentes fases magnéticas de las aleaciones debido al carácter atómico desordenado originado desde el tratamiento térmico aplicado durante su preparación y a la competitividad inducido por la presencia de átomos de Fe, Mn y Al. Así, para altos contenidos de Fe se estabiliza una fase F mientras que para bajos

contenidos de Fe (altos de Mn) se estabiliza una fase AF. Con contenidos intermedios de Fe se produce una competitividad que estabiliza una fase VE. Finalmente, para altos contenidos de Fe se combina un carácter desordenado que produce clusters SP ricos en Fe separados por fronteras de grano ricos en Al.

Universidad del Valle, Cali. Intereses de investigación en Nanopartículas, aleaciones, espectroscopia Mössbauer, difracción de rayos x, Microscopia electrónica, Nuevos Materiales.

AGRADECIMIENTOS

Agradecimiento a la Universidad Pontificia Bolivariana Seccional Bucaramanga a través de la Dirección General de Investigaciones por el soporte financiero del proyecto 003-0804 -9560. También es importante agradecer a los colaboradores del Grupo de Metalurgia Física y Teoría de Transiciones de Fase, Departamento de Física, Universidad del Valle en especial al Dr Germán Pérez Alcazar y al Dr Jean Marc Grenechè del Laboratoire de Physique de L'Etat Condensé, UMR CNRS 6087, Université du Maine, Francia por su apoyo constante tanto en la realización de las medidas como en la discusión de los resultados.

REFERENCIAS

- [1] G. A. Pérez Alcázar, J. A. Plascak, and E. Galvão de Silva. *Phys. Rev. B.* **38** (1988) 2816
- [2] T. V. S. Mohan Babu and Basal. *Phys. Stat. Sol.* (1996) 167
- [3] Varret et J. Teillet, Programme de Calcul « MOSFIT » no publicado
- [4] J. Restrepo, G. A. Pérez Alcázar, and J. M. González. *Hyp Interactions* **122** (1999) 189
- [5] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley. Reading MA. 1967
- [6] Rosales Rivera A, Pérez Alcázar G A and Plascak J A *Phys. Rev. B* **41** (1990) 4774
- [7] Kobeissi M A *J. Phys.: Condens. Matter* **3** (1991) 4983
- [8] Claudia González, G.A. Pérez Alcázar, L.E. Zamora, J.A. Tabares, J.M. Greneche, *J. Phys.: Condens. Matter* **14** (2002) 6531. (S0953-8984(02)32995-3).
- [9] Canella V and Mydosh J A *Phys. Rev. B* **6** (1972) 4220
- [10] Ligia E. Zamora, G. A. Pérez Alcázar, J. A. Tabares, A. Bohórquez, J. F. Marco, and J. M. González. *J. Phys. Condens. Matter.* **12** (2000) 611
- [11] Ligia E. Zamora, G.A. Pérez Alcázar, Claudia González, J.M. Greneche, W. R. Aguirre, A. Bohórquez, E. M Baggio Saitovich, D. Sánchez. *J. Magn. And Mag. Mat.* **301** (2006) 495 – 502 (PAC: 76.80; 75.30;61.10)

BIOGRAFÍA



Claudia Paulina González Cuervo, Lugar de nacimiento Tunja, Licenciada en Ciencias de la Educación especialidad en Física y Matemáticas de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Magíster y Doctorado en Ciencias Física de la