



**INSTITUTO DE  
TECNOLOGIA**

**PROF. JORGE A. SABATO**

UNIVERSIDAD NACIONAL  
DE GENERAL SAN MARTIN  
COMISION NACIONAL  
DE ENERGIA ATOMICA

**MAESTRIA EN  
CIENCIA Y  
TECNOLOGIA  
DE MATERIALES**

# **EFFECTO DE AGREGADOS DE Nb EN EL COMPUESTO $Zr_2 Fe$**

**Cinthia Paula Ramos**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN  
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
"Prof. Jorge A. Sabato"**

**Efecto de agregados de Nb en el  
compuesto  $Zr_2Fe$  (\*)**

**Por Lic. Cinthia Paula Ramos**

**Director**

**Dra. Marta Granovsky  
Dra. Celia Saragovi**

**(\*) Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales***

**República Argentina**

**2001**

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
CENTRO DE INFORMACION C A C

*A mi familia y a Guille.*

## INDICE

### Página

Resumen.....	1
Abstract.....	2
Introducción.....	3

### CAPITULO 1: Introducción teórica

---

1.1 - Compuestos intermetálicos.....	6
1.2 - Diagramas de equilibrio.....	7
1.2.1 – Diagramas ternarios.....	8
1.3 - Elementos puros.....	10
1.4 - Sistemas binarios involucrados.....	11
1.4.1 - Sistema Fe-Zr.....	11
1.4.2 - Sistema Nb-Zr.....	12
1.4.3 - Sistema Fe-Nb.....	13
1.5 - Sistema ternario Zr-Nb-Fe.....	14
1.6 - Estructura cúbica tipo $Ti_2Ni$ .....	16
1.7 – Fases de Laves.....	16

CAPITULO 2: Técnicas experimentales

---

2.1 - Muestras utilizadas.....	18
2.1.1 – Preparación de las aleaciones.....	18
2.2 - Técnicas utilizadas para la caracterización de las muestras.....	21
2.2.1 – Difracción de rayos X (DRX).....	22
2.2.1.1 – Difractómetro.....	22
2.2.1.2 – Diagrama de difracción.....	22
2.2.1.3- Preparación de las muestras para DRX.....	23
2.2.2- Microsonda electrónica (ME).....	24
2.2.2.1- Preparación de las muestras para ME.....	25
2.2.3 – Microscopías.....	25
2.2.3.1 – Microscopía óptica (MO).....	25
2.2.3.1.1 – Preparación de las muestras para MO.....	26
2.2.3.2 – Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	28
2.2.3.2.1 – Preparación de las muestras para MEB.....	29
2.2.4 - Espectroscopía Mössbauer (EM).....	29
2.2.4.1 - Estudio de la estructura hiperfina.....	30
2.2.4.1.1 - Corrimiento Isomérico.....	32
2.2.4.1.2 - Desdoblamiento Cuadrupolar.....	35
2.2.4.1.3 - Interacción magnética - Efecto Zeeman nuclear.....	39
2.2.4.1.4 - Combinación de las interacciones hiperfinas.....	42
2.2.4.2 - Equipo experimental.....	44

2.2.4.3 - Espectros Mössbauer.....	46
2.2.4.4 - Preparación de las muestras para EM.....	47
2.2.4.5 - Ajuste de los datos experimentales.....	49
2.2.4.6 - Calibración en energía.....	51

**CAPITULO 3: Resultados**

---

3.1 - Difracción de rayos X.....	52
3.2 - Microsonda electrónica.....	55
3.3 – Microscopías.....	58
3.4 - Espectroscopía Mössbauer.....	63
3.4.1 – Cantidad de muestra utilizada.....	63
3.4.2 - Obtención de espectros.....	64
3.4.3 – Ajuste de los espectros.....	64

**CAPITULO 4: Discusión de los resultados**

---

4.1 - Fases $Zr_2Fe$ y $\Lambda$ .....	69
4.2 - Fase $Zr_3Fe$ .....	74
4.3 – Fases de Laves.....	82

	<b>Página</b>
4.3.1 – Fase $ZrFe_2$ .....	82
4.3.2 – Fase X.....	85
4.4 - Resumen.....	86
<b>CAPITULO 5: Conclusiones</b>	<b>87</b>
<hr/>	
<b>APENDICE</b>	
<hr/>	
A.1 - Introducción.....	90
A.2 - Líneas de emisión y absorción de rayos gama en el efecto de resonancia.....	90
A.3 - Emisión de rayos gama.....	92
A.4 - Efecto Mössbauer.....	98
Referencias.....	105
Agradecimientos.....	110

## RESUMEN

La revisión del diagrama de fases binario Zr-Fe realizada por Arias y col. [3] aceptó que la estructura cristalina del intermetálico  $Zr_2Fe$  es tetragonal y que en presencia de un tercer elemento como oxígeno, nitrógeno o carbono, estabiliza una fase cúbica.

Nevitt y col. [4] en aleaciones de Ti, Zr y Hf con metales de transición como segundos y terceros aleantes y en sistemas ternarios con oxígeno como tercer aleante, sistematizaron la aparición de fases con estructura cristalina cúbica del tipo  $Ti_2Ni$ .

Teniendo como base estudios previamente realizados en el sistema Zr-Nb-Fe [5], [6], [7], se acepta que la presencia de Nb en el intermetálico  $Zr_2Fe$  estabiliza una fase cúbica de tipo  $Ti_2Ni$ .

El objetivo del presente trabajo es determinar el rango de estabilidad del intermetálico  $Zr_2Fe$  con agregados de Nb, el rango de existencia de la fase ternaria con estructura cristalina cúbica de tipo  $Ti_2Ni$  (denominada  $\Lambda$ ) y el campo bifásico correspondiente. Para ello se analizan aleaciones de Zr-Nb-Fe, de fundición y tratadas térmicamente a  $800^\circ C$ , con 35% at. de Fe y contenidos de Nb entre el 0.5% at. y el 15% at.

La determinación y caracterización de fases se lleva a cabo mediante técnicas de microscopía óptica y electrónica de barrido, difracción de rayos X, microanálisis y espectroscopía Mössbauer.

Combinando estas técnicas se encuentra, entre otras cosas, que la fase  $Zr_2Fe$  aceptaría en solución hasta aproximadamente un 0.5 % at. de Nb y que el campo bifásico  $Zr_2Fe+\Lambda$  sería estable en el rango (0.5 - 3.5) % at. Nb. Se propone además un corte a  $800^\circ C$  del diagrama ternario (Zr-Nb-Fe) en la zona estudiada.

## ABSTRACT

The binary Zr-Fe phase diagram revision, performed by Arias et al. [3], accepted the intermetallic  $Zr_2Fe$  crystalline structure as tetragonal and determined that the presence of a third element like oxygen, nitrogen or carbon, stabilizes a cubic phase.

Nevitt et al. [4] studying Ti, Zr and Hf alloys with transition metals as second or third elements and ternary systems with oxygen as third element, systematized the occurrence of phases with a cubic  $Ti_2Ni$  type crystalline structure.

From previous studies in the Zr-Nb-Fe system [5], [6], [7], it is an agreed fact that Nb presence in the  $Zr_2Fe$  intermetallic stabilizes a cubic  $Ti_2Ni$  type phase.

The purpose of the present work is to determine the stability range of the  $Zr_2Fe$  intermetallic with Nb contents, the existence range of the ternary cubic  $Ti_2Ni$  type phase (designated  $\Lambda$ ) and the corresponding two-phase region. We analyze as cast and heat treated (800°C) Zr-Nb-Fe alloys with 35 atomic % Fe and Nb contents between 0.5 and 15 atomic %.

The determination and characterization of the phases is made by optical and scanning electron microscopies, X-ray diffraction, microprobe analysis and Mössbauer Spectroscopy.

Joining these techniques together it is found, among many other things, that the  $Zr_2Fe$  phase would accept up to around 0.5 atomic % Nb in solution and that the two-phase region  $Zr_2Fe+\Lambda$  would be stable in the (0.5 - 3.5) Nb atomic % range. It is proposed as well a 800°C section of the ternary diagram (Zr-Nb-Fe) in the studied region.

## Introducción

---

Las aleaciones de base circonio son importantes en la industria nuclear por las propiedades que las caracterizan, como baja sección eficaz de absorción de neutrones, buena resistencia a la corrosión y buen comportamiento de sus propiedades mecánicas a altas temperaturas.

Las aleaciones de Zr – 2.5% Nb son utilizadas en los tubos de presión de los reactores nucleares de tipo Candu. El Fe, que es un elemento fundamental de algunos constituyentes del reactor, tiene además la característica de ser un difusor ultrarrápido en Zr y sus aleaciones.

Por otra parte, aleaciones multicomponentes de base Zr con Sn, Nb, Fe y O, como el Zyrlo (Zr-1% Nb-1% Sn-0.1% Fe-0.1% O), están siendo estudiadas para utilizarlas como materiales nucleares estructurales en nuevos reactores de potencia. Estas aleaciones presentan precipitados de Zr-Nb-Fe [1], [2].

Arias y col. [3] en su revisión del diagrama de fases binario Zr-Fe reconocieron como tetragonal (bct) a la estructura cristalina del intermetálico  $Zr_2Fe$  e informaron que en presencia de un tercer aleante como O, N o C la estructura era cúbica.

Por su parte Nevitt y col. [4] trabajaron con aleaciones de base Ti, Zr y Hf con metales de transición como segundos y terceros aleantes y también con sistemas ternarios cuyo tercer elemento lo constituía el oxígeno. En estos sistemas aparecía una fase con estructura cristalina cúbica del tipo  $Ti_2Ni$ .

Lena [5] identificó una fase cúbica del tipo  $Ti_2Ni$  al estudiar aleaciones de Zr-Nb-Fe a  $800^\circ$  y  $900^\circ$  C utilizando técnicas de microscopía óptica y electrónica de barrido, difracción de rayos X y microanálisis cuantitativo. Esta fase presentaba entre 1.5% at. y 13% at. de Nb dependiendo de la composición de la aleación estudiada.

En trabajos previos [6, [7], utilizando las técnicas convencionales para el análisis de aleaciones metálicas y sumando la Espectroscopía Mössbauer hemos podido determinar los parámetros hiperfinos correspondientes a dicha fase cúbica de tipo  $Ti_2Ni$  presente en el sistema ternario Zr-Nb-Fe.

El presente trabajo tiene como objetivo continuar con la determinación experimental del diagrama de fases ternario Zr-Nb-Fe y además estudiar el rango de estabilidad del intermetálico  $Zr_2Fe$  con agregados de Nb, el rango de existencia de la fase ternaria con estructura cristalina cúbica y el campo bifásico correspondiente. Para ello se identifican las fases presentes en aleaciones de base Zr con 35% atómico de Fe y distintos contenidos de Nb (0.5, 4, 10 y 15 % atómico). Se utilizan algunas de las técnicas clásicas a estos efectos, como microscopías óptica y electrónica de barrido, difracción de rayos X y microanálisis cuantitativo con microsonda electrónica y como técnica menos convencional se incorpora la Espectroscopía Mössbauer.

La Espectroscopía Mössbauer es muy útil para el estudio de las interacciones hiperfinas que se originan en la nube electrónica de cada ion Mössbauer y las cargas que lo rodean con el núcleo Mössbauer. Es por tanto una técnica con alta sensibilidad en la determinación de energías ( $1/10^{13}$ ). El isótopo Mössbauer utilizado en este trabajo es el  $^{57}Fe$ . Es de los más usados en este tipo de espectroscopía debido a su gran abundancia en la naturaleza (un 2% en el Fe lo constituye el  $^{57}Fe$ ) y a que el Fe es un importante protagonista en la metalurgia.

Cada fase presente en un sistema tiene parámetros Mössbauer característicos. Para que estas fases, que contienen átomos resonantes (Fe), puedan distinguirse unas de otras deben poseer diferencias en al menos una de las interacciones hiperfinas (interacción monopolar, dipolar, cuadrupolar).

El análisis de la distribución de los átomos resonantes permite relacionar la fracción de cada componente del espectro Mössbauer característico obtenido con la fracción de una fase determinada. En este sentido el análisis de fases se hace muy preciso y presenta la ventaja de poder identificar una fase también en el caso en que ésta se hallase en muy escasa proporción (en algunos casos aún menor que el 0.1 % atómico).

Los parámetros hiperfinos además reflejan el entorno microscópico del ion Fe como el estado de valencia, los gradientes de campo eléctrico, las interacciones magnéticas y la cristalinidad.

## **CAPITULO 1: Introducción teórica.**

---

Para una mejor comprensión del desarrollo práctico es conveniente introducir primero algunos conceptos, herramientas y la jerga característica que facilitarán la lectura de los capítulos posteriores [8].

### **1.1 - Compuestos intermetálicos**

En las aleaciones pueden darse fases compuestas por una mezcla de soluto y solvente (componente de mayor concentración que fija la estructura cristalina) con las siguientes características:

- El soluto ocupa los intersticios de la red cristalina del solvente ⇒ **solución sólida intersticial.**
- El soluto reemplaza átomos en la red cristalina del solvente ⇒ **solución sólida sustitucional.**

Pero además pueden aparecer las fases denominadas intermedias, que son todas aquellas que no presentan las características de las soluciones sólidas.

Una fase intermedia cuyo rango de concentración es muy estrecho o que coincide con la composición estequiométrica se denomina **compuesto intermetálico**. Este tipo de fases cristaliza en una estructura que no coincide con la de los elementos puros que las componen.

## 1.2 - Diagramas de equilibrio

Los diagramas de equilibrio son representaciones gráficas que definen los dominios de existencia de una fase o la coexistencia de varias fases en un material en equilibrio con su entorno. Además, de ellos, se puede sacar información sobre la composición y la cantidad relativa de estas fases en función de la temperatura (T), la presión (P) y la composición total de la muestra.

Según el número de componentes involucrados pueden clasificarse en:

- unitarios
- binarios
- ternarios
- de orden superior

En la construcción de los diagramas de equilibrio es de suma importancia la regla de las fases de Gibbs, que nos permite conocer el número máximo de fases que pueden estar presentes en un sistema a una dada T y P.

$$V = C - F + 2,$$

V: número de variables independientes necesarias para definir un sistema

C: número de componentes o especies que forman el sistema

F: número de fases

En este trabajo se fijará la presión en 1 atmósfera, con lo cual,

$$V = C - F + 1,$$

En los diagramas binarios se representa la temperatura en el eje de las ordenadas y la composición en el de las abscisas; en cambio un diagrama ternario requiere una representación tridimensional.

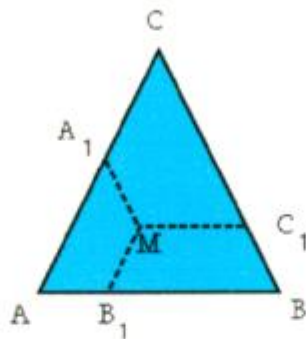
### **1.2.1-Diagramas ternarios**

En el plano de las composiciones cada componente A, B y C forma cada uno de los vértices de un triángulo equilátero. Un punto dentro de este triángulo representa una cierta composición. Todas las composiciones ubicadas sobre una recta paralela a uno de los lados tienen una concentración igual del elemento ubicado en el vértice opuesto.

Las temperaturas se representan sobre perpendiculares al plano de las composiciones.

Cada una de las caras del prisma tridimensional así generado forma el diagrama binario correspondiente.

Este tipo de representación hace engorrosa la lectura de la información que posee, por lo cual se suelen realizar cortes isotérmicos paralelos al plano de las concentraciones. Estos determinan un triángulo equilátero denominado triángulo de Gibbs. Cada uno de sus vértices corresponde a uno de los componentes puros, los lados representan a los sistemas binarios asociados y los puntos dentro del triángulo a las aleaciones ternarias.



**Figura 1.1:** Triángulo de Gibbs genérico para un sistema ternario.

M representa una aleación con composición  $A_1$  del elemento A,  $B_1$  del elemento B y  $C_1$  del elemento C.

A presión atmosférica, la regla de las fases en un sistema ternario resulta,

$$V = 4 - F$$

Con lo cual,

CAMPOS	GRADOS DE LIBERTAD
Monofásicos	3 $\rightarrow$ T y 2 concentraciones
Bifásicos	2 $\rightarrow$ T y 1 concentración o 2 concentraciones
Trifásicos	1 $\rightarrow$ T o 1 concentración
Cuatro fases	0 $\rightarrow$ invariantes

**1.3 - Elementos puros [9]**

Zr, Nb y Fe son tres elementos de transición con las siguientes características:

ELEMENTO	GRUPO DE LA TABLA PERIODICA	RANGO DE TEMPERATURAS	ESTRUCTURA CRISTALINA	PARAMETROS DE RED
CIRCONIO Zr	IV B	Temperatura ambiente - 863°C	Hexagonal compacta (hcp), Zr( $\alpha$ )	a = 0.3232 nm. c = 0.5148 nm.
		863°C - 1855°C ( punto de fusión)	Cúbica centrada en el cuerpo(bcc), Zr( $\beta$ )	a = 0.3609 nm.
NIOBIO Nb	V B	temperatura ambiente - 2469°C	Cúbica centrada en el cuerpo(bcc)	a = 0.3300 nm.
HIERRO Fe	VIII	temperatura ambiente - 912°C	Cúbica centrada en el cuerpo(bcc), Fe( $\alpha$ )	a = 0.2867 nm.
		912°C - 1394°C.	Cúbica centrada en las caras(fcc), Fe( $\gamma$ )	a = 0.3647 nm.
		1394°C - 1538°C (punto de fusión)	Cúbica centrada en el cuerpo(bcc), Fe( $\delta$ )	a = 0.2932 nm.

**Tabla 1.1:** Elementos puros.

## 1.4 - Sistemas binarios asociados

### 1.4.1 - Sistema Fe-Zr

En la Figura 1.2 se presenta el diagrama de fases propuesto por Arias y col. [3] en 1993. En particular para este trabajo nos interesan los siguientes compuestos intermetálicos:

$Zr_3Fe$ : estructura cristalina ortorrómbica, con parámetros de red  $a = 0.8819$  nm,  $b = 0.3329$  nm y  $c = 1.0952$  nm.

Se forma a  $\sim 913^\circ\text{C}$  a partir de la reacción peritectoide  $Zr(\beta) + Zr_2Fe \leftrightarrow Zr_3Fe$ .

Presenta un rango de composición estable entre 24.0 y 26.8 % at. de Fe.

$Zr_2Fe$ : estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo (bct), con parámetros de red  $a = 0.6384$  nm,  $c = 0.5598$  nm y  $c/a = 0.8770$  nm.

Es estable entre  $974^\circ\text{C}$ , temperatura que corresponde a la reacción

peritética  $L + Zr Fe_2 \leftrightarrow Zr_2Fe$ , y  $775^\circ\text{C}$ , que corresponde a la reacción

eutectoide  $Zr_2Fe \leftrightarrow Zr_3Fe + Zr Fe_2$ . Su rango de composición varía entre 31.0 y 33.3 % at. Fe.

$Zr Fe_2$ : fase cúbica de Laves (C15) del tipo  $Mg Cu_2$  en todo su rango de temperatura, con parámetro de red  $a = 0.704$  nm, variando levemente con la composición.

Funde congruentemente a  $1673^\circ\text{C}$  en la composición estequiométrica.

Tiene un rango de composición estable entre 66.0 y 72.9 % at.

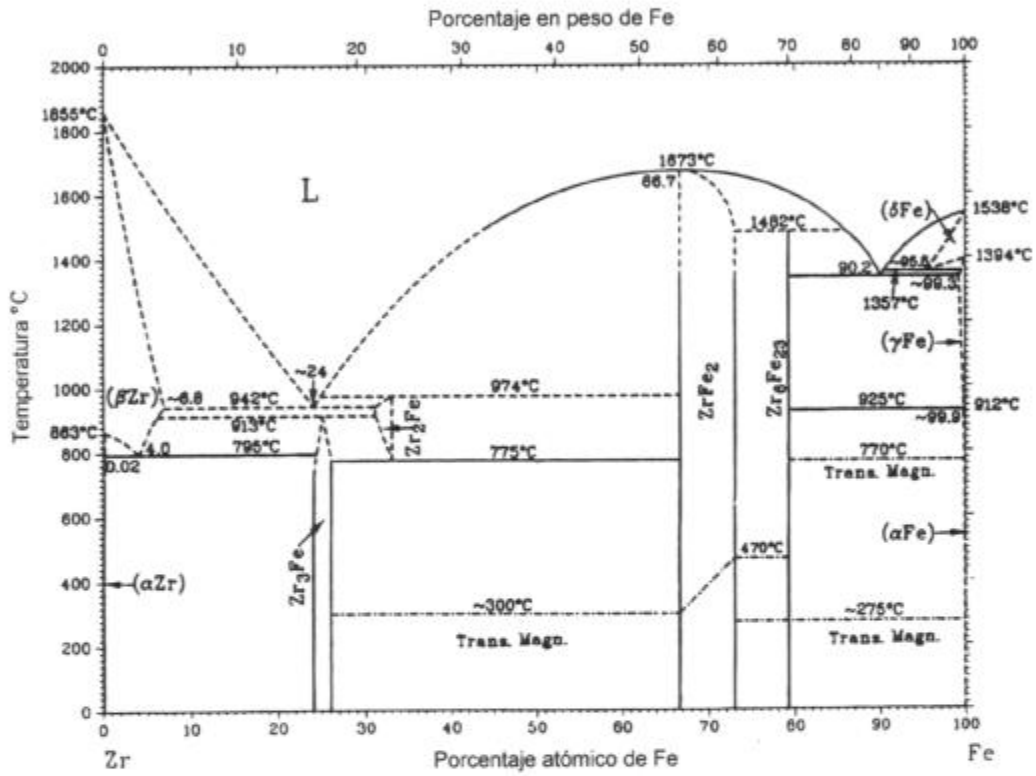


Figura 1.2: Diagrama de fases Zr-Fe

#### 1.4.2 - Sistema Nb-Zr

En la Figura 1.3 se observa el diagrama de fases presentado por Okamoto [10] en 1992. Este diagrama muestra solubilidad total en todo el rango de temperaturas.

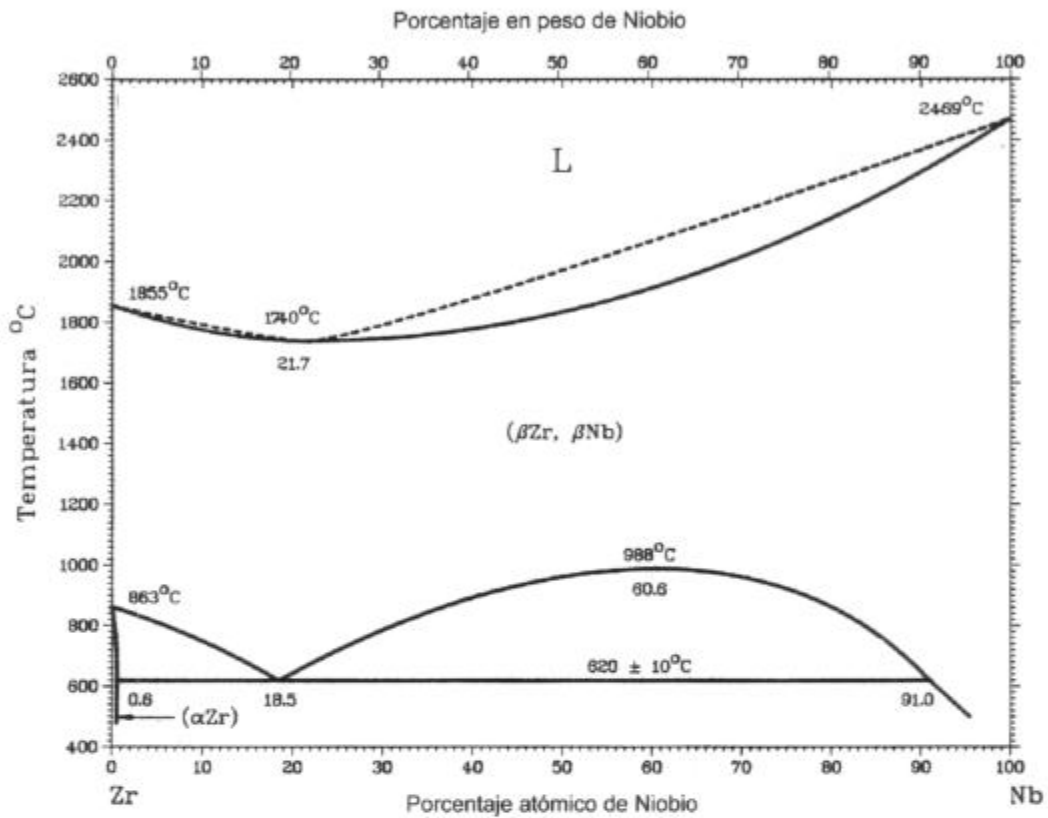


Figura 1.3: Diagrama de fases Nb-Zr.

### 1.4.3 - Sistema Fe-Nb

En la Figura 1.4 se observa el diagrama de fases presentado por Okamoto [11] en 1993.

En este caso nos interesa en particular el siguiente compuesto intermetálico:

$\epsilon$  Fe<sub>2</sub>Nb: fase de Laves con estructura hexagonal tipo MgZn<sub>2</sub>, con parámetros de red  $a = 0.482$  nm y  $c = 0.787$  nm. Funde congruentemente a 1627°C y tiene un rango de homogeneidad entre 27 y 38 % at. Nb por debajo de 1400°C.

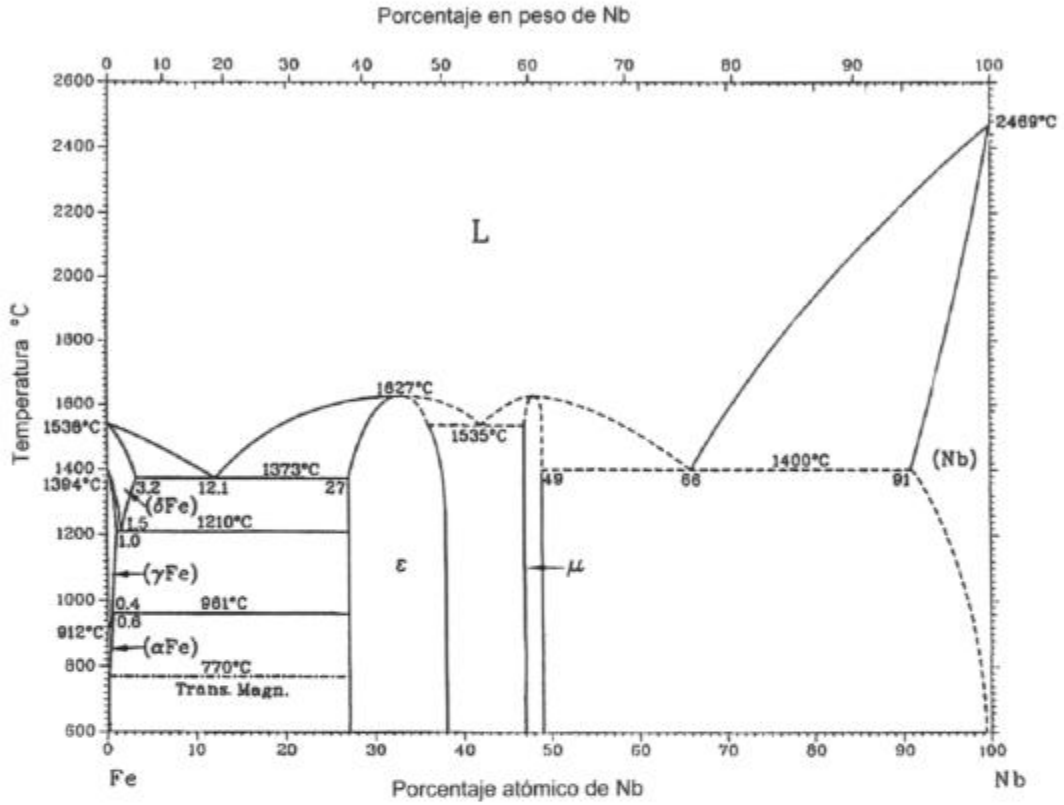


Figura 1.4: Diagrama de fases Fe-Nb.

### 1.5 - Sistema ternario Zr-Nb-Fe

En el diagrama propuesto por Korotkova y Alekseeva, [12] y [13], en el corte a 800°C estas autoras plantean la existencia de una fase, a la que denominan T, de la cual desconocen la estructura cristalina. Esta fase ternaria la ubican en la composición  $Zr_{52} Nb_{10} Fe_{38}$  (Figura 1.5). Hay una revisión posterior basada en estos resultados [14].

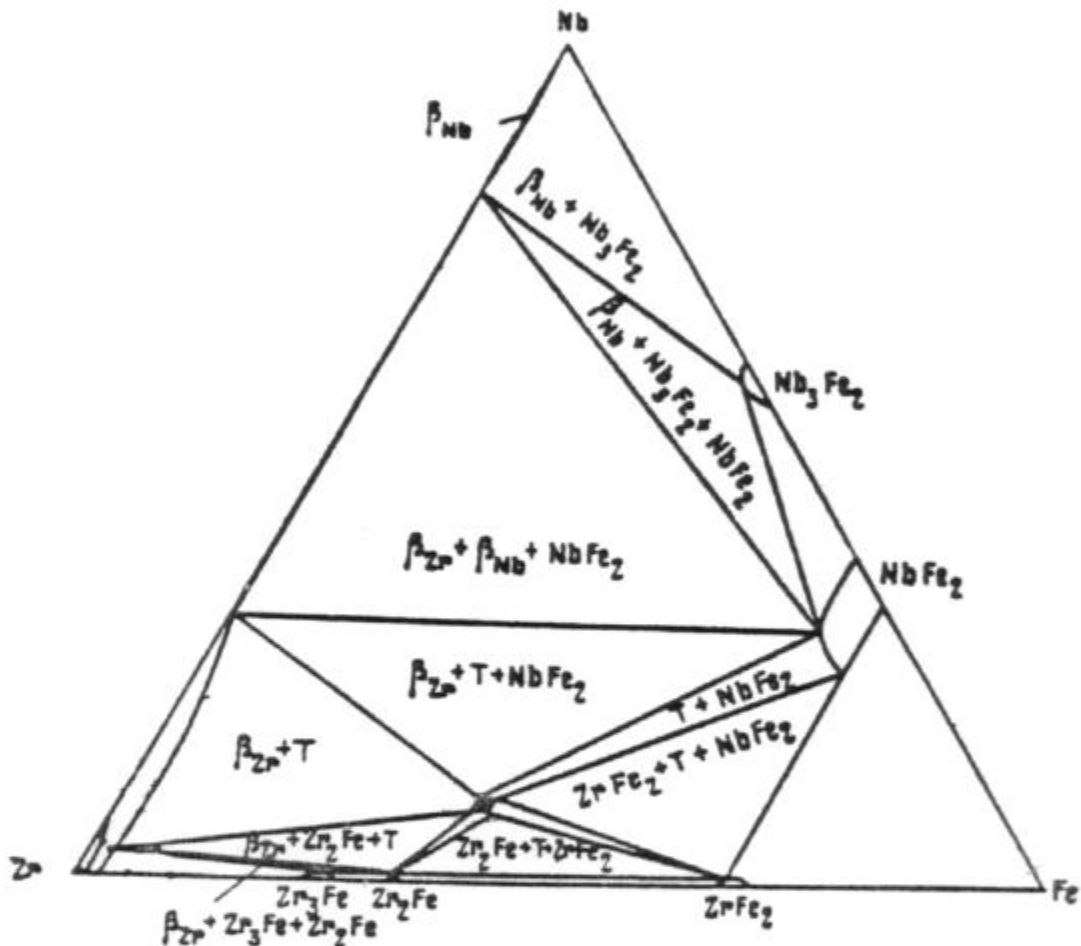


Figura 1.5: Corte a 800°C del diagrama de fases del sistema Zr-Nb-Fe.

Lena [5], propone algunas modificaciones al diagrama propuesto por [12] y [13] para la zona rica en Zr identificando una estructura cúbica del tipo  $Ti_2Ni$  en el rango de composiciones: Zr (54 – 66) % at, Nb (1.7 – 13) % at. y Fe (29 – 33) % at. y encuentra un campo bifásico en la composición  $Zr_{52}Nb_{10}Fe_{38}$ . También halló una fase con ~ 50 % de Fe pero no pudo determinar su estructura cristalina.

### **1.6 - Estructura cúbica tipo $Ti_2Ni$**

Nevitt y col. [4] han determinado la existencia de fases con este tipo de estructura en aleaciones binarias y ternarias de Ti, Zr, o Hf con metales de transición y también en sistemas ternarios en los cuales el tercer componente lo constituía el O.

La presencia de O en el sistema Zr-Fe-O posibilita la aparición de una fase con estructura cúbica de tipo  $Ti_2Ni$  en una composición de alrededor de 63.5 % at. Zr, 31.5 % at. Fe, 5 % at. O.

### **1.7 - Fases de Laves [15]**

Las aleaciones formadas por metales de transición presentan dos grandes tipos de estructuras cristalográficas:

- Geométricamente compactas (GC)
- Topológicamente compactas (TC)

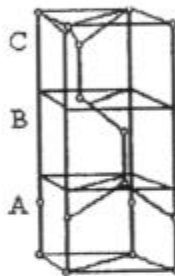
Las TC representan empaquetamientos muy compactos de átomos, y por carecer de un alto grado de apilamiento de planos compactos y de sistemas de deslizamiento, estas fases resultan muy frágiles.

Las fases de Laves son una familia del tipo TC que involucran un gran número de intermetálicos, en sistemas binarios o pseudobinarios del tipo  $AB_2$ . Tienen la

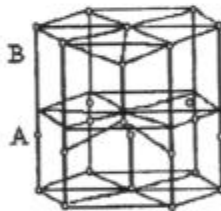
particularidad de que la relación entre sus radios atómicos es  $r_A/r_B = 1.225$ , considerando a los átomos como esferas rígidas.

Estas fases se presentan en una de las tres siguientes estructuras:

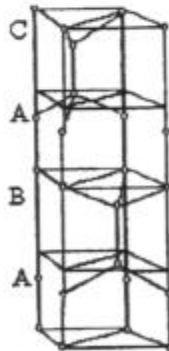
Cúbica del tipo  $MgCu_2$  (C15),



Hexagonales del tipo  $MgZn_2$  (C14),



Hexagonal del tipo  $MgNi_2$  (C36).



## **CAPITULO 2: Técnicas experimentales.**

---

### **2.1 - Muestras utilizadas**

La intención del trabajo es analizar aleaciones con las siguientes composiciones nominales en porcentaje atómico:

Zr	Nb	Fe
64.5	0.5	35
61.0	4.0	35
55.0	10.0	35
50.0	15.0	35

**Tabla 2.1:** Composiciones nominales de las muestras analizadas en porcentaje atómico.

#### **2.1.1- Preparación de las aleaciones**

Con los datos de la Tabla 2.1 se calcularon esas mismas composiciones pero en porcentaje en peso y se determinó la masa de material destinada a cada botón, teniendo en cuenta que se querían confeccionar botones de 10 gramos cada uno.

En el caso de las muestras con 0.5 y 4 % at. de Nb se partió de una aleación (liga madre) Zr-2.5 % Nb y para las muestras con 10 y 15 % at. de Nb de una aleación Zr-20 %Nb. El objeto de partir de ligas madre y no de elementos individuales es obtener mayor homogeneidad en la fundición, ya que el Nb es muy difícil de fundir en este sistema.

Partiendo de estas ligas madre se realizaron los cálculos pertinentes para determinar qué cantidades de Zr, Nb o Fe, según el caso, debían adicionarse para conformar las muestras deseadas.

Se trabajó con Fe de 99.9% de pureza, Zr de 99.8 % de pureza, Nb de 99.8 % de pureza y ligas madre con Fe entre 445 y 475 ppm. y O entre 1130 y 1180 ppm.

Una vez conocida la cantidad de material necesaria se procedió a cortarlo. Los trozos obtenidos se limpiaron por separado en ultrasonido y se pesaron.

Finalmente se hizo un desengrase de los trozos con éter etílico y se realizó una nueva pesada con mayor precisión en una balanza electrónica digital ( $10^{-4}$  g).

Las aleaciones fueron fundidas en un horno de arco con electrodo no consumible de W, bajo atmósfera de Ar de alta pureza, el cual posee un crisol de Cu refrigerado que permite la extracción rápida del calor de solidificación. El equipo posee una fuente de potencia eléctrica de corriente continua, conductores eléctricos debidamente refrigerados mediante circulación de agua, una bomba de vacío, un tubo de gas inerte (Ar), manómetros, válvulas y accesorios necesarios para las conexiones y uniones (Figura 2.1).

Especificaciones del equipo:

Máxima temperatura de operación: 3500°C

Presión durante el funcionamiento:  $> 3 \cdot 10^{-5}$  atm.

Intensidad de la fuente: 300 A

Voltaje de la fuente: 30 V

Caudal de agua para refrigeración: 3.8 l/min

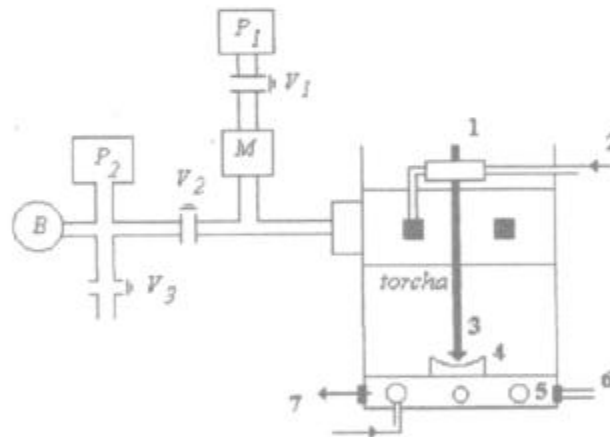
Temperatura del agua para refrigeración: 21°C

Caudal de argón: 0.5 – 2.5 l/min

La corriente utilizada durante la fundición varía de acuerdo con la masa y los puntos de fusión de los elementos a fundir.

Una vez realizada la primera fundición de las muestras en forma de botón se procedió a fundirlos nuevamente por lo menos tres veces más para lograr mejor homogeneidad.

A continuación se les realizó un corte en una cortadora de disco de diamante para observarlos en el microscopio óptico y determinar si era necesario volver a fundirlos o no. Muchas veces sucede que algún elemento queda sin fundir, o lo hace no homogéneamente.



- 1- Comando a distancia
- 2 y 7- Cables refrigerados con agua
- 3- Electrodo de W
- 4- Crisol desmontable de Cu
- 5-Válvula de seguridad
- 6- Gas inerte (Ar)
- Pi: pirani-i
- M: manómetro

Figura 2.1: Esquema del horno de arco

Se dividieron los botones, de 10 gramos cada uno, en 3 partes. Esto se hizo con el propósito de analizar una parte tal cual sale de la fundición y someter a las otras dos a distintos tratamientos térmicos (T.T.). En todos los casos se hicieron dos recocidos, uno a 800°C durante 30 días, y otro a 900°C durante 30 días. Este último tratamiento térmico se analizó sólo en el caso de las muestras con 4 y 10 % at. de Nb.

Para realizar los tratamientos térmicos se envolvió la muestra correspondiente, previamente desengrasada con éter etílico, en hojas de Ta. Esto es para evitar la contaminación de las muestras con el silicio del cuarzo del tubo dentro del cual se las coloca a recocer. La razón por la cual se utiliza un tubo de cuarzo es que este material soporta sin dificultades las altas temperaturas a las que se ve sometido durante el tratamiento térmico.

Una vez colocadas las muestras envueltas en Ta en el interior del tubo, se realizó en el mismo un vacío del orden de  $10^{-7}$  Torr y se le inyectó una cierta presión de Ar de manera que dentro del tubo, a la temperatura del recocido, hubiese una presión mayor a 1 atmósfera (así se previene la deformación por el posible ablandamiento del cuarzo). Este procedimiento permitió una atmósfera inerte que evita contaminación con restos de O.

Se selló el tubo y se lo colocó dentro de un horno eléctrico con resistencia constituida por un bobinado de kantal protegido por material cerámico. Este horno posee un termostato. Dentro del mismo se colocaron dos termocuplas de Pt- Pt 10% Rh una de las cuales va conectada al termostato, para tener la temperatura de referencia, y la otra a un multímetro, para conocer la temperatura.

## **2.2 - Técnicas utilizadas para la caracterización de las muestras**

### **2.2.1 - Difracción de rayos X (DRX) [16]**

Esta técnica que permite identificar compuestos cristalinos es ideal para determinar la estructura cristalina de cada una de las fases que aparecen en un policristal. En una muestra masiva podría haber textura, o sea, una dirección preferencial, por lo tanto es preferible que la muestra sea un polvo de tamaño de partícula pequeño para lograr orientación al azar.

#### **2.2.1.1- Difractómetro**

En este trabajo se ha utilizado un difractómetro Philips PW - 1810 acoplado a un goniómetro  $\theta - 2\theta$ . El valor de tensión se fijó en 40 KV y el de corriente en 20 mA. El ángulo de barrido  $2\theta$  fue variado entre  $10^\circ$  y  $120^\circ$ .

El fenómeno de fluorescencia es la producción de rayos X mediante rayos X, de manera que la misma radiación ocasionada en la muestra enmascara la difractada. Este fenómeno se da en el caso de tener como ánodo un elemento con número atómico  $Z$  y en la muestra un elemento con número atómico  $Z-3$ .

Como las muestras a analizar tienen un considerable porcentaje de Fe (todas ellas poseen 35 % at. Fe) y sabiendo que  $Z(\text{Fe}) = 26$  y  $Z(\text{Cu}) = 29$ , se decidió entonces utilizar un tubo con ánodo de Co en lugar de uno con ánodo de Cu.

#### **2.2.1.2- Diagrama de difracción**

En un diagrama de difracción cada pico es el resultado de la convolución de dos picos,  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$ , siendo la intensidad del primero el doble de la correspondiente al segundo:  $I(K\alpha_1) / I(K\alpha_2) = 2$ . La diferencia entre las longitudes de onda del doblete  $K\alpha$  es pequeña, entonces se utiliza la longitud de onda promedio pesada

$$\lambda(K\alpha) = \frac{2\lambda(K\alpha_1) + \lambda(K\alpha_2)}{3}$$

donde  $\lambda(K\alpha_1) = 1.78890$  y  $\lambda(K\alpha_2) = 1.79280$  para el  $Co$ .

La identificación de fases consiste en la comparación de los espaciados interplanares ( $d_{hkl}$ ) obtenidos a través de la determinación de la posición de los picos con los  $d_{hkl}$  y las intensidades existentes en la base de datos que contiene las fichas aceptadas por el ICDD (International Centre for Diffraction Data) [17].

El software genera una lista de posibles compuestos ordenados de acuerdo al grado de coincidencia en las posiciones de los picos y sus intensidades relativas. El resultado final se realiza en base a la visualización teniendo en cuenta principalmente los tres picos más intensos de cada compuesto. Para esta tarea se utilizó el programa Powder Cell 2.0 beta [18] que compara los diagramas de la muestra con cada fase modelada teóricamente. Este programa no utiliza la longitud de onda promedio pesado sino  $\lambda(K\alpha_1)$ .

### **2.2.1.3 - Preparación de las muestras para DRX**

Luego de limpiar las muestras en ultrasonido, se prepara un polvo muy fino utilizando

una lima con recubrimiento de diamante.

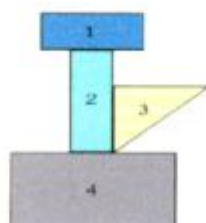
Al ser el Zr un elemento pirofórico no debe realizarse mucha presión al limar para evitar posibles chispas y por consiguiente la oxidación de la muestra.

### 2.2.2 - Microsonda electrónica (ME) [19]

Esta técnica permite la obtención y el análisis de la radiación X característica de los elementos presentes en el volumen bombardeado, que suele ser del orden de  $1 \mu\text{m}^3$ . De esta manera se puede hacer un análisis casi puntual de la composición química de la muestra, midiendo por comparación con patrones de cada elemento el porcentaje en peso. Estos resultados, a través del software utilizado, pueden ser convertidos en porcentajes atómicos.

Una microsonda electrónica está constituida por una columna electrónica donde se halla el sistema de lentes y donde se genera y acelera el haz de electrones, una cámara portamuestra y un conjunto de detectores de señales. Todo el sistema se encuentra en condiciones de alto vacío (mejor que  $10^{-6}$  torr.). (Ver Figura 2.2).

Se aprovecha también la información brindada por electrones secundarios y retrodifundidos, rayos X, fotones de varias energías, etc.



1: cañón, 2: sistema de lentes y aperturas, 3: espectrómetro de rayos X y 4: cámara portamuestra

**Figura 2.2:** Esquema de una microsonda electrónica.

La microsonda utilizada es marca Cameca S.X.50, con potencial acelerador de 20 keV. Las radiaciones utilizadas fueron las  $L\alpha$  de cada elemento a medir.

#### **2.2.2.1 - Preparación de las muestras para ME**

La muestra debe presentar al haz electrónico una superficie plana y conductora porque las rugosidades hacen que algunas zonas queden más alejadas del foco y generen valores irreales de composición. Por lo antedicho es preferible realizar un tradicional pulido mecánico (2.2.3.1.1) y evitar un ataque químico profundo.

Como el material estaba incluido fue necesario mejorar el contacto eléctrico. Por ello se cubrió la zona a medir con un trozo de papel de aluminio para realizar un depósito de oro en el resto de la superficie.

Luego se retiró el papel de aluminio y se presentó esa zona al haz. Esto permitió un buen contacto eléctrico para obtener imágenes con buena resolución y no tener presencia de Au en las medidas cuantitativas.

#### **2.2.3 - Microscopías**

El microscopio permite examinar visualmente la morfología de las muestras, estudiando su configuración, dimensiones y agrupación.

##### **2.2.3.1- Microscopía óptica (MO)**

El microscopio óptico es útil para conocer el tamaño, la forma y la distribución de las

fases que componen un metal o aleación. Posibilita la observación de detalles que no podrían verse a simple vista.

El banco metalográfico con una óptica precisa, iluminación adecuada y ciertos accesorios como campo oscuro, contraste de fases y polarización, brindan información suplementaria de la imagen. La máxima resolución permitida es de 22000 nm, lo que equivale a un aumento de 1500X. El microscopio utilizado en este trabajo es marca Reichert.

#### **2.2.3.1.1 - Preparación de las muestras para MO**

Para una buena observación es necesaria una preparación previa que consta de las siguientes etapas:

- 1) **Inclusión**: para facilitar el manejo de las muestras se procede a incluirlas en acrílico de modo que quede expuesta una de las caras de la muestra.
- 2) **pulido mecánico**: para eliminar las irregularidades que por lo general presentan las muestras, debido a la herramienta utilizada en el corte, se recurre al pulido. Este debe llevarse a cabo con mucho cuidado para no introducir nuevas deformaciones. Es necesario tener una superficie plana y sin rayas para facilitar el enfoque.

Las muestras fueron pasadas por papeles abrasivos de carburo de silicio al agua de 220, 320, 400, 600, 1200, finalizando con 2500. En las pulidoras de disco se trató de mantener la muestra en una posición fija y cuando todas las líneas de pulido se orientaban en esa dirección se pasaba al papel siguiente, colocando la muestra en

forma perpendicular a las líneas de pulido anteriores. De esta manera se borran las líneas de papeles precedentes. Luego de cada etapa se observaba en el microscopio óptico para verificar si se estaba puliendo correctamente.

Para lograr un mejor acabado, algunas de las muestras fueron pulidas más finamente con paños con pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$  en solución de etilenglicol. Para pulir sobre estos paños es preferible mover las muestras en sentido contrario al de giro de la pulidora para evitar marcas conocidas como “colas de cometa”.

- 3) **Pulido ataque:** luego del pulido mecánico desaparecen los relieves con lo cual la muestra refleja toda la luz del microscopio por igual y no puede visualizarse la estructura. Se realiza entonces el ataque para revelar la estructura y poder examinarla.

Este ataque es preferencial porque la solución utilizada actúa sobre cada fase de manera distinta. Además la reactividad suele ser mayor en los bordes de grano.

Según la composición de la aleación se utiliza un tipo de reactivo diferente. Para ello es necesario hacer varias pruebas hasta determinar cuál es el adecuado en cada caso.

Las aleaciones con 4, 10 y 15 % at. de Nb se pulieron con un paño de titanio sobre el cual se colocó dicromato de amonio ( $\text{Cr}_2\text{NH}_4$ ) y se humedeció con una solución de agua destilada y 0.5 % en volumen de ácido fluorhídrico. Sin embargo, en el caso de la aleación con 0.5 % at. de Nb, este tipo de reactivo formaba inmediatamente una capa de óxido que impedía el ataque. Se utilizó entonces para esta muestra en particular una solución de 5 % en volumen de ácido nítrico y 5 % en volumen de fluorhídrico dos veces diluidos en agua destilada.

En todos los casos se utilizaron reactivos de pureza pro-análisis.

### **2.2.3.2 - Microscopía electrónica de barrido (MEB) [20]**

El microscopio electrónico de barrido permite la captación de imágenes para favorecer la observación y el análisis de toda clase de superficies a través de un sistema óptico-electrónico. (Ver Figura 2.3).

Dentro de la columna de vacío se encuentran el filamento emisor de electrones, las lentes magnéticas, las bobinas deflectoras, la muestra y los detectores para las distintas señales.

Los sistemas de amplificación, las pantallas de visualización y los circuitos electrónicos están situados en consolas exteriores.

El haz electrónico barre distintos puntos de la muestra, vertical y horizontalmente, que pueden registrarse visualmente en la pantalla (tubo de rayos catódicos). En el modo emisor, la señal detectada proviene de los electrones secundarios. La variación de intensidad observada da sensación de relieve que corresponde en buena aproximación a la topografía de la muestra analizada.

El microscopio utilizado es un Philips PSEM 500 que tiene una resolución de 100 Å en el modo emisor. La profundidad de foco hace que se obtengan imágenes enfocadas de todos los puntos de una superficie irregular. Tiene un amplio rango de aumentos que van desde 12 X a 25.000 X

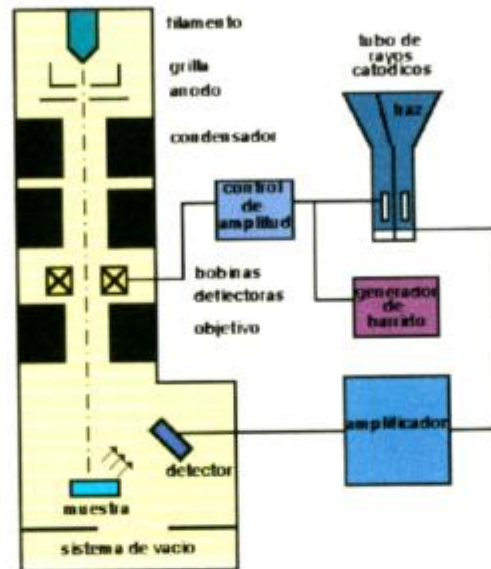


Figura 2.3: Esquema de un microscopio electrónico de barrido

#### 2.2.3.2.1 - Preparación de las muestras para MEB

El procedimiento es el mismo descrito en (2.2.3.1.1). Se realiza luego un depósito de oro sobre la superficie de la muestra incluida en el acrílico para mejorar el contacto eléctrico. Acto seguido se disponen las muestras sobre un soporte haciéndoles un camino, que va desde ellas hasta el soporte, con pintura de grafito para mejorar aún más la conducción. Finalmente se introducen en el microscopio en el cual previamente se ha realizado vacío ( $\sim 10^{-5}$  torr).

#### 2.2.4 - Espectroscopía Mössbauer (EM) [21], [22], [23], [24] y [25]

La estructura local y el entorno electrónico de cada átomo de Fe producen las llamadas

interacciones hiperfinas. Estas tienen asociados parámetros hiperfinos característicos que pueden ser medidos mediante Espectroscopía Mössbauer, debido a su gran sensibilidad. La teoría necesaria para la comprensión del efecto Mössbauer se detalla en el Apéndice.

#### 2.2.4.1 - Estudio de la estructura hiperfina

Hay que resaltar que el efecto Mössbauer tiene una importante característica, los anchos de línea considerados son pequeños al compararlos con las energías de interacción propias del acoplamiento del momento dipolar magnético con los electrones o con las energías debidas al acoplamiento de los momentos cuadrupolares eléctricos del núcleo con el gradiente de campo eléctrico cristalino. Esto permite observar el desdoblamiento hiperfino de los niveles de energía del núcleo.

La energía de interacción electrostática entre una distribución de carga nuclear,  $\rho(r)$  y un potencial eléctrico,  $V(r)$ , generado por las cargas electrónicas en el núcleo tiene una expresión general del tipo

$$E = V(0) \int \rho(r) d^3r + \nabla V(0) \int r \rho(r) d^3r + 1/2 \sum \partial^2 V(0) / \partial x_i \partial x_j \int x_i x_j \rho(r) d^3r + \dots, \quad (1)$$

donde cada uno de los términos conduce a los momentos nucleares que determinan los niveles nucleares.

Despreciando los dos primeros términos, que corresponden respectivamente a considerar al núcleo como carga puntual y al momento dipolar del núcleo que es cero, se analiza el tercero que es equivalente a escribir

$$E_3 = 1/6 \nabla^2 V(0) \int r^2 \rho(r) d^3r + 1/2 \sum \partial^2 V(0) / \partial x_i \partial x_j \int (x_i x_j - r^2 / 3 \delta_{ij}) \rho(r) d^3r$$

$$= (1/6) 4 \pi \rho_{el}(0) \int r^2 \rho(r) d^3r + 1/2 \sum \partial^2 V(0) / \partial x_i \partial x_j \int (x_i x_j - r^2 / 3 \delta_{ij}) \rho(r) d^3r,$$

con  $\rho_{el}(0)$  : densidad de carga electrónica dentro del volumen nuclear.

Trabajando un poco con esta última expresión se llega a tener dos términos que corresponden a los momentos nucleares,

1- interacción monopolar eléctrica

$$2\pi/3 Z e^2 \rho_{el}(0) \langle r^2 \rangle,$$

con  $\langle r^2 \rangle$  : radio cuadrático medio de la distribución de carga nuclear

2- interacción cuadrupolar eléctrica

$$1/2I eQ/(2I-1) \sum \partial^2 V(0) / \partial x_i^2 \cdot \hat{I}_{xi}^2, \quad (\text{válida en el sistema de ejes principales})$$

donde,

eQ: momento cuadrupolar

I : espín nuclear

En este cálculo se supuso que sólo los electrones s pueden penetrar en el volumen

nuclear (aproximación no relativista).

Puede hacerse un desarrollo similar a (1) pero esta vez para la energía de interacción magnetostática, del cual se obtiene un término que tiene que ver con la interacción dipolar magnética.

En ambos casos, electrostático y magnetostático, no se toman en cuenta las multipolaridades más altas porque tienen efectos imperceptibles para la espectroscopía Mössbauer.

Resumiendo, los momentos nucleares analizados darán origen a las tres interacciones hiperfinas fundamentales:

#### **Momento nuclear**

#### **Interacción hiperfina**

monopolar eléctrico	→ corrimiento isómero (relacionado con el estado de oxidación y el número de coordinación)
cuadrupolar eléctrico	→ desdoblamiento cuadrupolar (relacionado con la simetría del sitio)
dipolar magnético	→ efecto Zeeman nuclear (comportamiento magnético)

##### **2.2.4.1.1 - Corrimiento Isomérico**

A partir del término monopolar eléctrico, en el cual se supone que la distribución de carga en el núcleo es uniforme y esférica

$$\delta E = 2\pi/3 Ze^2 \rho_{el}(0) \langle r^2 \rangle,$$

se ve que un cambio en la densidad de electrones  $s$ , que podría provenir de un cambio de valencia, alterará la interacción Coulombiana y esto se manifestará como un corrimiento de los niveles nucleares. Este efecto dependerá de la diferencia en los radios nucleares del estado fundamental y de los estados isoméricos excitados, de ahí el nombre de “corrimiento isomérico”.

Las observaciones se hacen sobre los rayos gama resultantes de las transiciones entre los dos niveles, el fundamental y el excitado, por lo tanto la energía del rayo gama representa la diferencia en energía electrostática en el núcleo en dos estados de excitación distintos que según lo visto sólo difieren en el radio nuclear, luego para el núcleo emisor,

$$\delta E^F_{exc} - \delta E^F_{fund} = 2\pi/3 Ze^2 \rho_F(0) [\langle r^2 \rangle_{exc} - \langle r^2 \rangle_{fund}].$$

En el núcleo absorbente se produce una variación de energía similar,

$$\delta E^A_{exc} - \delta E^A_{fund} = 2\pi/3 Ze^2 \rho_A(0) [\langle r^2 \rangle_{exc} - \langle r^2 \rangle_{fund}],$$

donde  $\langle r^2 \rangle_{exc}$  y  $\langle r^2 \rangle_{fund}$  son respectivamente los radios cuadráticos medios nucleares de los niveles excitado y fundamental y  $\rho_A(0)$  y  $\rho_F(0)$  son respectivamente las densidades de carga electrónica en los núcleos de la fuente y del absorbente.

En consecuencia la línea Mössbauer se desplazará del valor de energía asignado a un núcleo puntual en:

$$\text{(corrimiento isomérico)} \quad C.I = 2\pi/3 Ze^2 [\langle r^2 \rangle_{exc} - \langle r^2 \rangle_{fund}] [\rho_A(0) - \rho_F(0)] \quad (2)$$

Esta ecuación contiene dos factores, el de la diferencia de radios cuadráticos medios que presenta sólo parámetros nucleares, y el que tiene la densidad de carga electrónica en el núcleo que es esencialmente un parámetro atómico o químico.

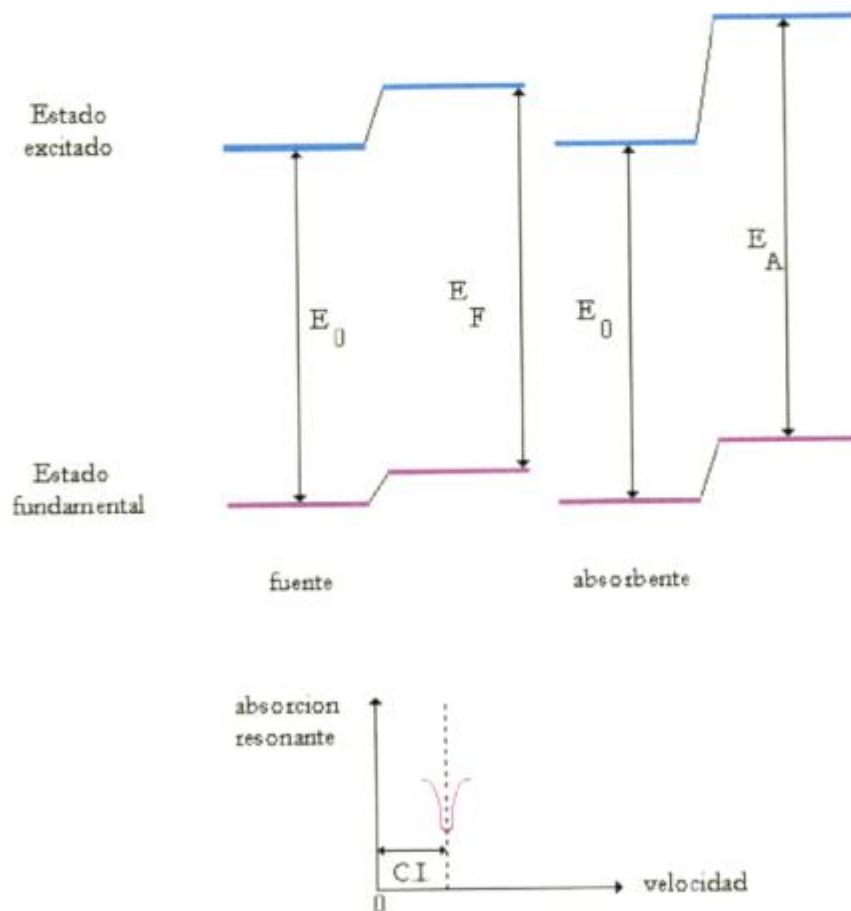


Figura 2.4: Corrimiento Isomérico. Con respecto a la forma de línea espectral ver el Apéndice.

Para el posterior análisis de los resultados obtenidos durante este trabajo, que se hará en 3.4.3, es importante destacar que el corrimiento isomérico depende de la distribución de los electrones en los distintos orbitales en fuente y absorbente. Brinda entonces información sobre la naturaleza de la unión química.

Los electrones *s* son isotrópicos y su función de onda tiene valor distinto de cero en el origen mientras que los electrones que no son *s* tienen densidad cero en el origen. Sin embargo estos últimos influyen significativamente al corrimiento isomérico debido a que sus funciones de onda sufren una superposición con las de los electrones *s*. La superposición de las densidades de carga 3d y 3s es considerable, por lo tanto el corrimiento isomérico puede deberse también, además de a la variación del número de electrones *s*, al cambio en la función de onda 3s debido al cambio de forma y de ocupación de los orbitales de valencia (3d) que varían de sólido a sólido.

#### 2.2.4.1.2 - Desdoblamiento Cuadrupolar

La expresión de la interacción entre el momento cuadrupolar y el gradiente de campo eléctrico debido a las otras cargas presentes en el cristal es,

$$H_Q = 1/2 eQ/(2I-1) \sum \partial^2 V(0)/\partial x_i^2 \hat{I}_{xi}^2. \quad (3)$$

El momento cuadrupolar da idea de la desviación que sufre el núcleo de su forma esféricamente simétrica. Un núcleo oblado tiene momento cuadrupolar negativo, mientras que uno prolado lo tiene positivo. Los núcleos con spin cero o 1/2 son esféricamente simétricos, y por lo tanto tienen momento cuadrupolar cero.

Esta interacción tiene por efecto desdoblar los niveles nucleares, con lo cual se remueve toda o parte de la degeneración de espín.

El gradiente de campo eléctrico se define como  $V_{ij} = -1/e (\partial^2 V(0)/\partial x_i \partial x_j)$ . En su forma tensorial diagonal queda especificado por tres componentes:  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$ , y  $V_{zz}$ , que deben obedecer la ecuación de Laplace,

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$$

porque los electrones  $s$  tienen una distribución de carga esféricamente simétrica, entonces no contribuyen al gradiente de campo eléctrico.

Luego, se define

$$\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$$

$\eta$  : parámetro de asimetría

Para que  $0 \leq \eta \leq 1$ , se eligen las componentes de manera tal que  $|V_{zz}| > |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$ .

Con estas definiciones en mente y trabajando un poco, de la ecuación (3) se puede llegar a la expresión:

$$H_Q = e^2 Q V_{zz} / 4I(2I-1) [3\hat{I}_z^2 - I(I+1) + 1/2\eta(\hat{I}^2 + \hat{I}^2)],$$

que tiene los siguientes autovalores

$$E_Q = e^2 Q V_{zz} / 4I(2I-1) [3m_l^2 - I(I+1)](1+\eta^2/3)^{1/2}$$

$m_l = I, I-1, \dots, -I$

Esta ecuación contiene sólo potencias al cuadrado del número cuántico magnético  $m_l$ , lo cual significa que los estados cuyos  $m_l$  difieran solamente en el signo permanecen degenerados.

Como resultado, la interacción cuadrupolar, al igual que el corrimiento isomérico, es el producto de un término relacionado con una propiedad nuclear y otro que presenta propiedades atómicas o químicas.

Por ejemplo, en el caso del  $\text{Fe}^{57}$ , el estado fundamental tiene  $I = 1/2$ , por lo tanto no exhibe desdoblamiento cuadrupolar. Sin embargo, para el primer estado excitado,  $I = 3/2$ , la interacción cuadrupolar eléctrica desdobra el nivel en subniveles cuyos autovalores estarán dados por

$$E_Q = \pm 1/4 e QV_{zz} (1 + \eta^2/3)^{1/2}$$

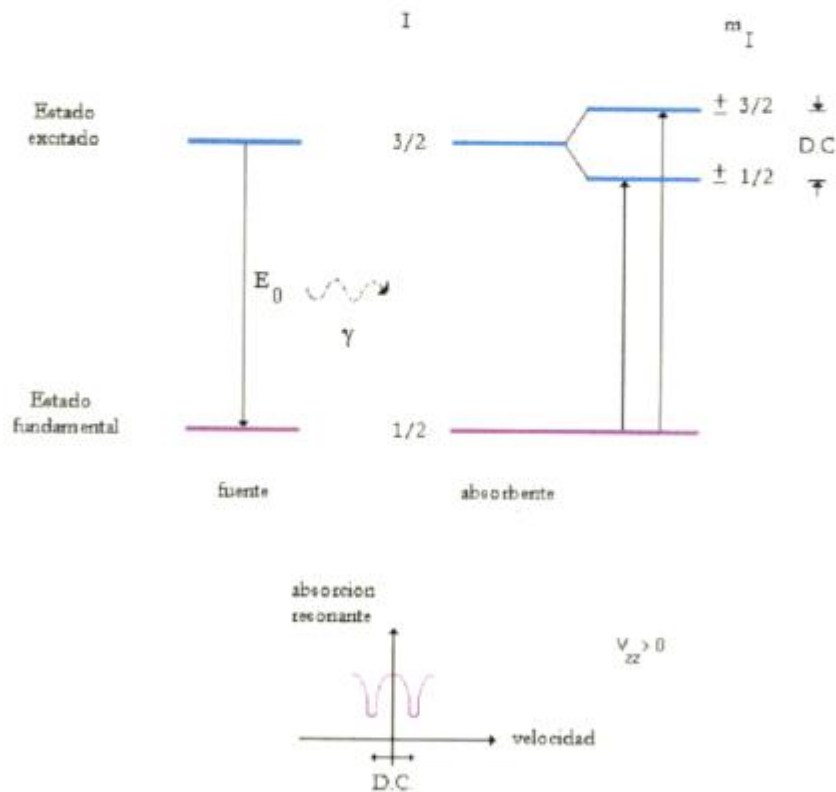


Figura 2.5: Desdoblamiento cuadrupolar en el  $\text{Fe}^{57}$ . Forma de línea espectral: ver Apéndice.

La probabilidad de transición entre dos niveles es proporcional al cuadrado del coeficiente de Clebsch-Gordan apropiado. Estos se encuentran tabulados para cada tipo de transición [22],

$$\text{Intensidad} \propto \langle I_2, m_2, I, m | I_1, m_1 \rangle^2$$

con  $I$ : espín nuclear.

$m$ : número cuántico magnético.

$I_1$  e  $I_2$  corresponden respectivamente a los estados fundamental y excitado y cumplen,

$$|I_1 - I_2| \leq I \leq |I_1 + I_2|$$

$$|m_1 - m_2| \leq m \leq |m_1 + m_2|.$$

Para muestras policristalinas, siempre que no exista una orientación preferencial, las líneas de un espectro puramente cuadrupolar tienen la misma intensidad.

Para facilitar la posterior discusión de los resultados que se presentan en este trabajo es conveniente tener en cuenta ciertas consideraciones sobre el gradiente de campo eléctrico (G.C.E):

Los electrones  $s$  no contribuyen al G.C.E, así como tampoco las capas semillenas o llenas, debido a la distribución de carga esféricamente simétrica que poseen. Sólo los electrones que no sean  $s$  en capas incompletas y cargas externas al ion contribuirán al

### G.C.E.

En los metales, las principales contribuciones al G.C.E provienen de las cargas de la red cristalina, de los electrones de conducción y del acoplamiento espín-órbita. En los metales puros si los electrones de conducción se pudiesen describir como ondas planas simples, no contribuirían al G.C.E; sin embargo en sistemas reales contribuyen al G.C.E porque sus funciones de onda se apartan significativamente de las ondas planas, en especial en la cercanía del núcleo donde hay mezcla de especies  $s$  y  $no\ s$ . Esto provoca oscilaciones en la densidad de electrones de conducción en la vecindad del núcleo que son responsables del G.C.E. La magnitud depende de la fracción de especies que no sean  $s$  presentes en la función de onda de los electrones de conducción.

Un ion de impureza puesto en una red metálica y que adquiere una carga diferente de aquélla de los iones anfitriones, produce en la matriz una oscilación en la densidad de carga de los electrones de conducción cuya amplitud es máxima en el sitio de la impureza y decrece asintóticamente con la distancia. El G.C.E producido en el sitio de la impureza depende, entre otras cosas, de la diferencia de carga entre los iones anfitriones y la impureza.

Las contribuciones al G.C.E se anulan si la simetría puntual alrededor del núcleo Mössbauer es cúbica. En algunos casos, la presencia de un ion de impureza o un defecto pueden disminuir la simetría puntual aún siendo cúbica la red. De manera similar, la presencia de un campo magnético disminuye la simetría.

#### **2.2.4.1.3 - Interacción magnética - Efecto Zeeman nuclear**

La interacción del momento dipolar magnético,  $\mu$ , con un campo magnético efectivo,  $\mathbf{H}$ , que actúa en el sitio del núcleo, está representada por el Hamiltoniano

$$H_m = -\mu\mathbf{H}$$

y sus niveles de energía corresponden a los autovalores

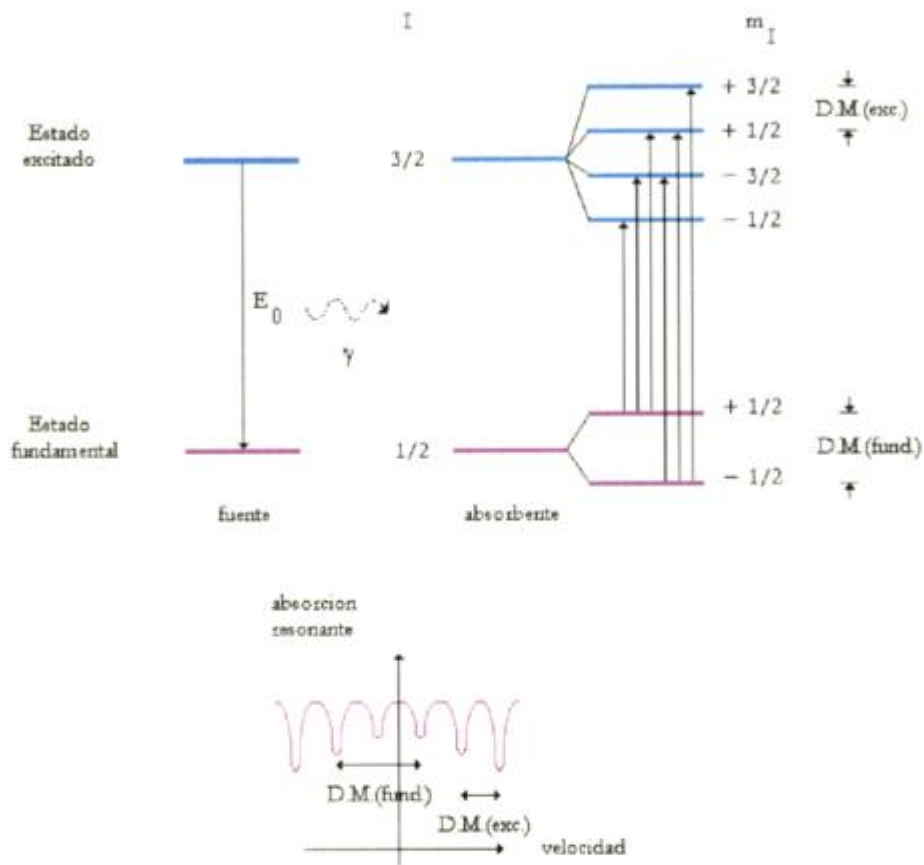
$$E_m = -\mu H m_I / I, \quad m_I = I, I-1, \dots, -I$$

Entonces esta interacción desdobra el estado nuclear con espín  $I > 0$  en  $(2I+1)$  subniveles igualmente espaciados y no degenerados, correspondientes a los  $(2I+1)$  valores de  $m_I$ . Observar que para los niveles nucleares cuyo espín es cero, debido a que su momento magnético es cero, no habrá tal desdoblamiento.

Sea por ejemplo el caso del  $\text{Fe}^{57}$ : en el estado fundamental tiene  $I = 1/2$  y en el estado excitado de 14.4 keV tiene  $I = 3/2$ . El desdoblamiento ocasionado por el campo magnético se puede apreciar en la Figura 2.6.

De las ocho posibles transiciones desde los cuatro subniveles superiores a los dos inferiores sólo están permitidas seis, de acuerdo con las reglas de selección, que conducen al típico patrón puramente magnético de seis líneas, cuyas intensidades cumplen la relación 3:2:1:1:2:3. Como se detalló en 2.2.4.1.2 (pág.36), estas probabilidades de transición son proporcionales al cuadrado de los coeficientes de Clebsch-Gordan apropiados [22].

Una de las principales causas de origen de campo magnético hiperfino es la interacción directa del momento magnético nuclear con la magnetización del electrón, denominada interacción de contacto de Fermi. El campo producido es proporcional a la polarización



**Figura 2.6:** Desdoblamiento magnético de los estados fundamental y excitado del  $\text{Fe}^{57}$ .

Forma de línea espectral: ver Apéndice.

de espín neta en el núcleo. Los únicos electrones involucrados en esta interacción son los  $s$ , ya que poseen densidad distinta de cero en el núcleo, y pueden clasificarse del siguiente modo:

- electrones  $s$  del carozo del núcleo
- electrones de iones vecinos mezclados en las capas de valencia del átomo
- electrones de conducción cercanos al núcleo que poseen carácter  $s$

#### 2.2.4.1.4 - Combinación de las interacciones hiperfinas

Cuando los efectos cuadrupolar eléctrico y dipolar magnético actúan simultáneamente sobre el núcleo la situación se complica. El problema se simplifica cuando uno de estos efectos es una pequeña perturbación del otro.

Si, por ejemplo, la interacción cuadrupolar es pequeña comparada con la magnética, entonces los autovalores podrán expresarse como

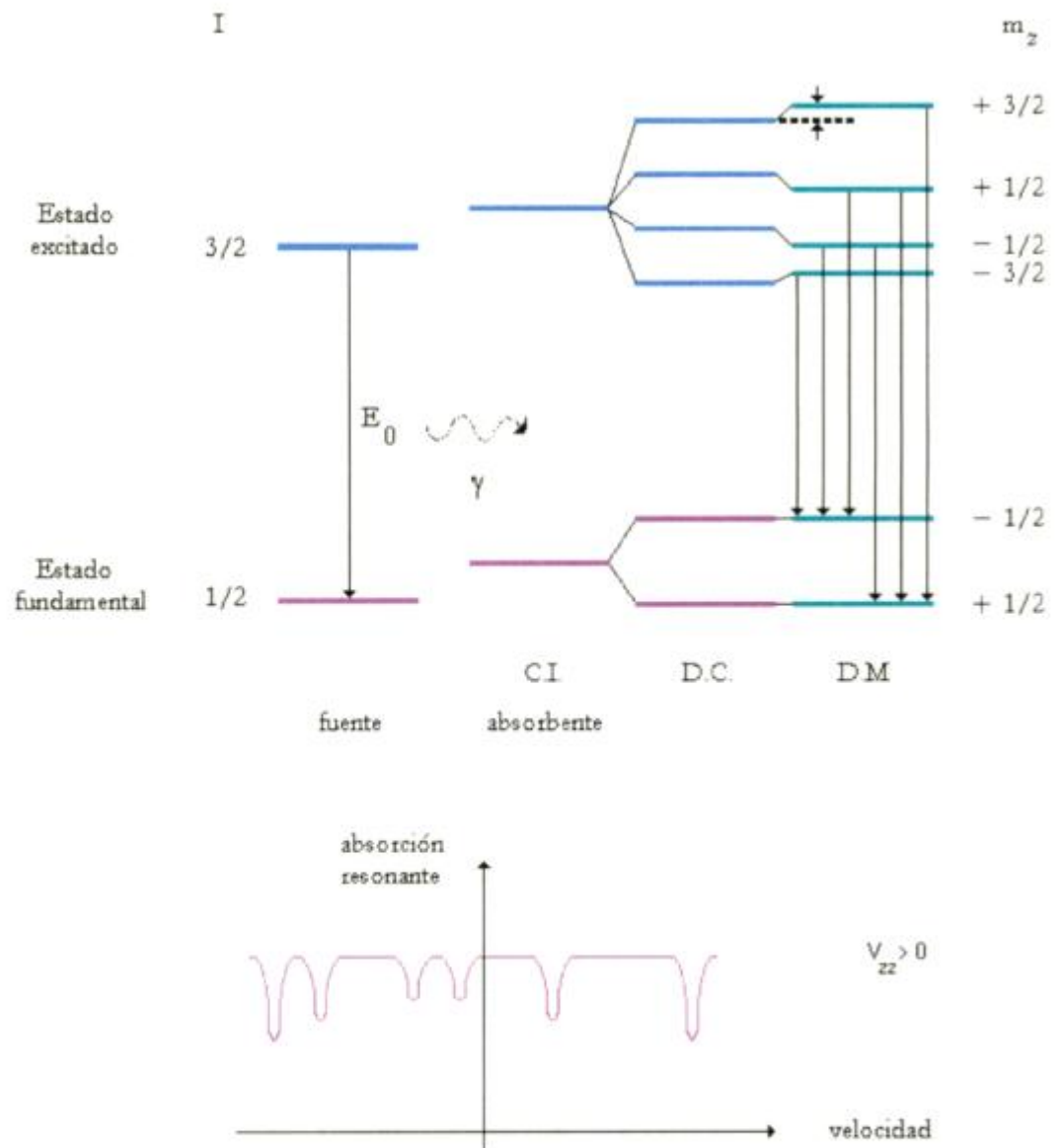
$$E_i = -\mu H m_i / I + e^2 Q V_{zz} / 8 I (I-1) [3 m_i^2 - I(I+1)] [3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi],$$

donde  $\varphi$  y  $\theta$  : ángulos de Euler que definen la orientación del campo magnético en el sistema de ejes principales del tensor de gradiente de campo eléctrico.

Si  $\eta = 0$  y el ángulo entre el eje magnético y el eje principal de la interacción cuadrupolar es  $\alpha$  :

$$E_i = -\mu H m_i / I + (-1)^{|m_i|+1/2} e^2 Q V_{zz} / 8 (3 \cos^2 \alpha - 1)$$

Como ejemplo se muestra el caso del  $\text{Fe}^{57}$ , cuyos desdoblamientos se ven en la Figura 2.7.



**Figura 2.7:** Interacciones magnética y cuadrupolar en el  $\text{Fe}^{57}$  en el caso en que la cuadrupolar sea tratada como una perturbación. Forma de línea espectral: ver Apéndice.

#### **2.2.4.2 - Equipo experimental**

El arreglo experimental consta principalmente de una fuente radioactiva, un absorbente, un detector y equipamiento auxiliar. Como lo que se quiere detectar son los rayos gama provenientes de la fuente, se dispondrá una geometría de transmisión. Si se quisiera detectar el producto de la desexcitación del núcleo en el absorbente, como por ejemplo rayos gama, X o electrones de conversión, debería emplearse una geometría de retrodispersión. En este caso se detectan los electrones de conversión interna emitidos por los núcleos al decaer, o sea, electrones de la capa K con una energía de 7.3 keV. En la Figura A.4 (Apéndice) se observa que de cada 100 núcleos en el estado excitado de 14.4 keV, 9 de ellos decaen emitiendo rayos gama de la misma energía, y 91 lo hacen emitiendo electrones de conversión interna. Como se detectan electrones, cuya penetración es del orden de  $10^3 \text{ \AA}$ , esta geometría es más adecuada para estudiar fenómenos de superficie, mientras que la de transmisión es más apropiada para estudiar fenómenos en volumen. El detector tiene adosada instrumentación nuclear convencional. Para lograr la modulación de la energía (basada en el efecto Doppler (ver 2.2.4.3)), necesaria para observar el efecto Mössbauer, debe implantarse un mecanismo de movimiento, que suele acoplarse a la fuente dejando fijo al absorbente.

Como se desea una escala de energía lineal, o sea variación de velocidad lineal, se requiere que iguales intervalos de tiempo se correspondan con iguales incrementos de velocidad. En definitiva se pide aceleración constante, o sea, que el movimiento sea parabólico en el tiempo.

La información obtenida en barridos sucesivos, en el rango de velocidades de interés, se almacena mediante un analizador multicanal y/o multiescalímetro.

En este caso se dispuso una geometría de transmisión, usando una fuente de radiación gama de  $\text{Co}^{57}$  en matriz de Rh, usando los rayos provenientes del primer estado excitado del  $\text{Fe}^{57}$  que tiene una energía de aproximadamente 14.4 keV.

Como se observa en la Figura A.4 (Apéndice) sólo un 9% de los decaimientos producen el rayo gama deseado, por lo tanto se usa un contador proporcional Reuter-Stokes lleno con una mezcla gaseosa de Kr y  $\text{CO}_2$ , que tiene una buena eficiencia para energías menores o iguales que 14.4 keV. Los pulsos que genera se mandan a un preamplificador, de ahí van a un amplificador, pasan a un analizador de canal único que se encarga de seleccionar los pulsos que representan las energías deseadas y finalmente la información se concentra en el analizador multicanal.

El sistema de movimiento de la fuente consiste en un transductor de velocidades Wissel y una unidad de vibración MR-360 que es la que alimenta al transductor con un voltaje controlado electrónicamente.

La forma de la onda para el movimiento de la fuente, en este caso triangular, la provee un generador de función DFG-500 con una señal digital, entonces el movimiento de la fuente durante un experimento Mössbauer estará absolutamente sincronizado con el barrido de canales del analizador multicanal.

El rango de velocidades con que vibra la fuente se divide en 512 intervalos iguales (canales) mediante un oscilador de cuarzo, que es el reloj del espectrómetro, que provee los pulsos a intervalos regulares. También se encarga de enviar el pulso que marca el comienzo de cada ciclo de velocidad. Una vez que estas señales llegan al analizador multicanal, son contados en cada canal los rayos gama transmitidos para cada barrido. La salida de todos los datos almacenados pasa a una computadora, donde podrán ser leídos.

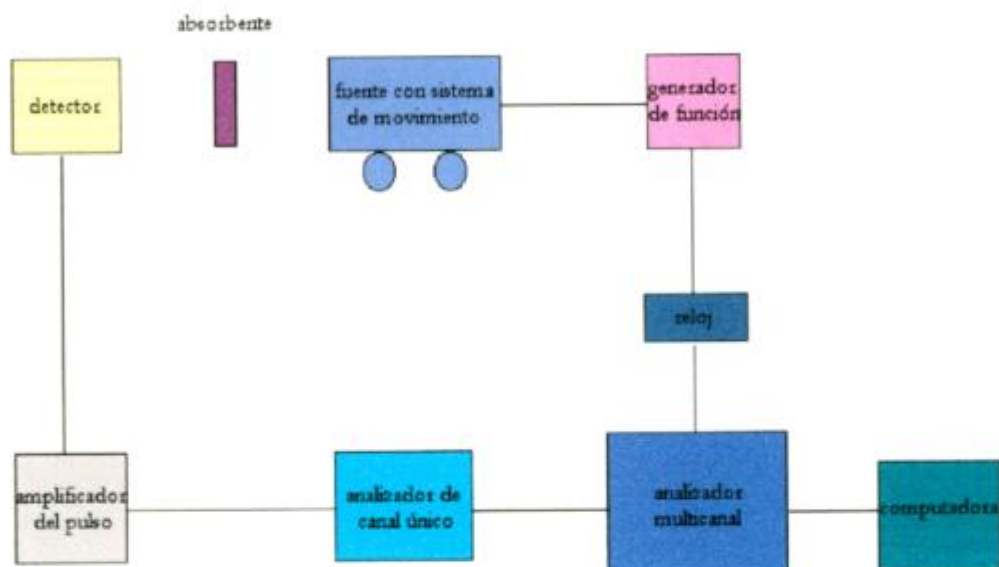


Figura 2.8: Esquema de un espectrómetro Mössbauer en geometría de transmisión.

### 2.2.4.3 - Espectros Mössbauer

Por lo general fuente y absorbente pertenecerán a distintas estructuras cristalinas y verán un entorno de Fe diferente. Esto implica que haya un corrimiento ocasionado por las interacciones hiperfinas en la muestra. Como se mencionó anteriormente, estos corrimientos en los niveles de energía son lo suficientemente pequeños como para lograr la resonancia en las líneas del espectro mediante el movimiento relativo entre fuente y absorbente. Puede alcanzarse la resonancia con velocidades relativas del orden de los

mm/s. Estas guardan una relación con la energía Doppler del tipo,

$$E_D = v E_\gamma / c$$

Así, cada vez que el corrimiento Doppler coincida con el corrimiento en energía de un nivel hiperfino, se logrará la absorción resonante. El detector no advertirá ese cuanto de energía, y en consecuencia registrará un mínimo.

Hay que recordar que la fuente realiza un barrido de velocidades, por lo tanto se irá levantando un espectro de absorción, o sea una curva que da la relación entre absorción y velocidad.

#### **2.2.4.4 - Preparación de las muestras para EM**

El espesor del absorbente es fundamental, ya que un cálculo errado del mismo puede originar la falta de señal Mössbauer, con lo cual no se vería la línea o líneas características del espectro.

El espesor efectivo del absorbente en el caso de espectros de una sola línea,  $t_A$ , se define como,

$$t_A = \sigma_0 f_A d_A n a,$$

con  $\sigma_0$  : sección eficaz máxima de absorción, ver ecuación A.3 (Apéndice).

$f_A$  : fracción sin retroceso para el absorbente.

$d_A$  : espesor del absorbente en cm.

$n$  : número de átomos por  $\text{cm}^3$  del elemento de interés.

$a$  : abundancia isotópica del isótopo resonante.

Las unidades de este espesor efectivo son  $\text{g/cm}^2$ .

Si  $t_A$  es muy grande las líneas de resonancia se toman bastante anchas y si  $t_A$  es demasiado reducido la línea resonante se vuelve poco intensa. Se trata de lograr el espesor ideal, diferente para cada muestra, que maximice la relación señal-ruido del espectro, la cual dependerá entre otras cosas de la absorción de la radiación resonante proveniente de la fuente. Esta a su vez depende de  $t_A$  y de  $\mu_n$ , que es el coeficiente de absorción resonante nuclear.

Como se explica en (A.4), para que la línea transmitida sea una Lorentziana cuyo ancho sea la suma de los anchos de las líneas de absorción y emisión, debe usarse la aproximación de absorbente delgado. En esta aproximación se considera que  $t_A \mu_n / 2$  es pequeño, con lo cual la absorción resonante pasa a aumentar linealmente con  $t_A$  y la radiación no resonante se atenúa exponencialmente.

Long y col. [26] calcularon la cantidad ideal de material para obtener un espesor delgado de la muestra. Este valor depende del coeficiente de absorción de masa electrónico para los rayos gama,  $\mu_e$ , y se encuentra entre  $2/\mu_e$  y  $1/\mu_e$ . Para una sustancia compuesta por distintos átomos,  $\mu_e = \sum f_i \mu_i$ , donde  $f_i$  es la fracción de cada elemento y  $\mu_i$  es el coeficiente de absorción electrónica para cada elemento, cuyos valores están tabulados.

En la aproximación de absorbente delgado el área de la línea es de la forma,

$$A(t_A) = f_F n_A f_A,$$

$f_F$  y  $f_A$ : fracciones libres de retroceso para fuente y absorbente respectivamente

$n_A$ : número de átomos por  $\text{cm}^3$  del elemento de interés en el absorbente

Con lo cual, conociendo el área del espectro se puede estimar la proporción en que se halla cada una de las fases en una muestra (teniendo en cuenta que cada Fe en un entorno dado da un espectro característico). La intensidad integrada de un pico es directamente proporcional al producto del número promedio de átomos de Fe en ese sitio y la fracción libre de retroceso para el sitio. Usando la aproximación de Debye, la fracción libre de retroceso es una función sólo de  $T/\Theta_D$  para temperaturas  $T \ll \Theta_D$ , donde  $T$ : temperatura y  $\Theta_D$ : temperatura de Debye. En consecuencia, las áreas de los distintos subespectros sólo pueden utilizarse como una medida del número de átomos de Fe que ocuparían los respectivos sitios siempre y cuando las  $\Theta_D$  para todos los sitios fuesen las mismas. Por ende, cuando no se conocen las  $\Theta_D$ , esto nos da una idea estimativa de la cantidad de fase presente.

#### **2.2.4.5 - Ajuste de los datos experimentales**

El espectro observado es la envolvente de la superposición de espectros individuales (**subespectros**) que, como se menciona en el Apéndice, son conjuntos de líneas Lorentzianas vinculadas por sus parámetros hiperfinos característicos. Los datos experimentales se ajustan a un modelo teórico (que es el que propone quien realiza el ajuste, teniendo en mente las consideraciones físicas necesarias) por cuadrados mínimos y calculando luego la variación cuadrática media entre los puntos experimentales y los datos teóricos, se obtendrá un parámetro,  $\chi^2$ , que da idea de la bondad del ajuste.

$$\chi^2 = \sum (Y_i^{\text{teo}} - Y_i^{\text{exp}})^2 / Y_i^{\text{exp}}$$

$Y_i^{exp}$ : puntos experimentales,  $Y_i^{teo}$ : datos teóricos

Se utilizó el programa Normos basado en el método de Brand [27] en sus dos versiones:

- Para **sitios**: en el caso de tener sólo sitios cristalinos
- Para **distribuciones** (en nuestro caso, de **campo hiperfino**): cuando no se tiene valores fijos de los parámetros hiperfinos porque se trata de la envolvente de una distribución alrededor de un valor dado. Esto sucede cuando el núcleo (Fe) tiene entornos levemente distintos.

Esta versión del programa también puede incluir subespectros cristalinos.

En la rutina para sitios se especifica cuántos subespectros se desean ajustar y se dan los valores iniciales de los parámetros hiperfinos fijando algunos de ellos y permitiendo que el programa ajuste los restantes (ajusta como máximo 10 parámetros).

La versión para distribuciones se utilizó para ajustar distribuciones de campo hiperfino. En su rutina se especifica cuántos subespectros se desea ajustar, se establece el rango de variación de los valores del campo hiperfino y se define el salto de tal variación. Se dan también valores iniciales para el ancho de pico, el corrimiento isomérico y el desdoblamiento cuadrupolar. Algunos de estos parámetros pueden fijarse y el programa ajusta los restantes.

Los valores de campo hiperfino que resultan de la iteración son los máximos de la distribución.

El proceso de ajuste con cualquiera de las dos variantes del programa es una ardua tarea. Es necesario tener un mínimo conocimiento previo de la muestra cuyo espectro se desea

ajustar y comprender la física que hay detrás para que el ojo no nos engañe. Un espectro puede estar ajustado de manera tal que ajuste bien desde el punto de vista matemático pero sin embargo no tener ningún sentido físico. La persona que ajusta debe poder justificar la elección de los valores asignados, por lo tanto su criterio es decisivo.

En cuanto a la bondad del ajuste, el valor de  $\chi^2$  que calculan ambas versiones del Normos es el valor reducido. El valor ideal de  $\chi^2$  será aquél que se acerque más a 1.

#### **2.2.4.6 - Calibración en energía**

Los picos en un espectro aparecen duplicados porque en un ciclo del barrido en velocidad las energías de resonancia aparecen una vez en el barrido de ida y otra en el de vuelta. De esta forma un espectro aparece como imagen especular del otro. Por lo tanto previamente al ajuste hay que utilizar alguna rutina que doble el espectro.

Una vez hecho este procedimiento, en nuestro caso, se tendrá un espectro en cuyas abscisas habrá 256 canales. Es necesario entonces encontrar la correspondencia entre canales y velocidades en mm/s. Para ello se recurre a una sustancia cuyos parámetros sean conocidos para utilizarla como referencia. El valor del corrimiento isomérico suele expresarse con respecto al del Fe metálico.

En el presente trabajo se utilizó nitroprusiato de Na para calibrar. Esta sustancia presenta un espectro paramagnético constituido por un doblete con desdoblamiento cuadrupolar de 1.7 mm/s y corrimiento isomérico de  $-0.258$  mm/s, medidos respecto del Fe.

## **CAPITULO 3: Resultados**

---

### **3.1- Difracción de rayos X**

Esta es una técnica fundamental en la caracterización de las fases ya que brinda información sobre la estructura cristalina y los parámetros de red correspondientes a cada una de ellas. Sin embargo, en nuestro caso no pudo explotarse en su totalidad su potencial. Los difractogramas obtenidos no presentan la calidad adecuada para un análisis profundo de los resultados. Esto se debe fundamentalmente a dos causas:

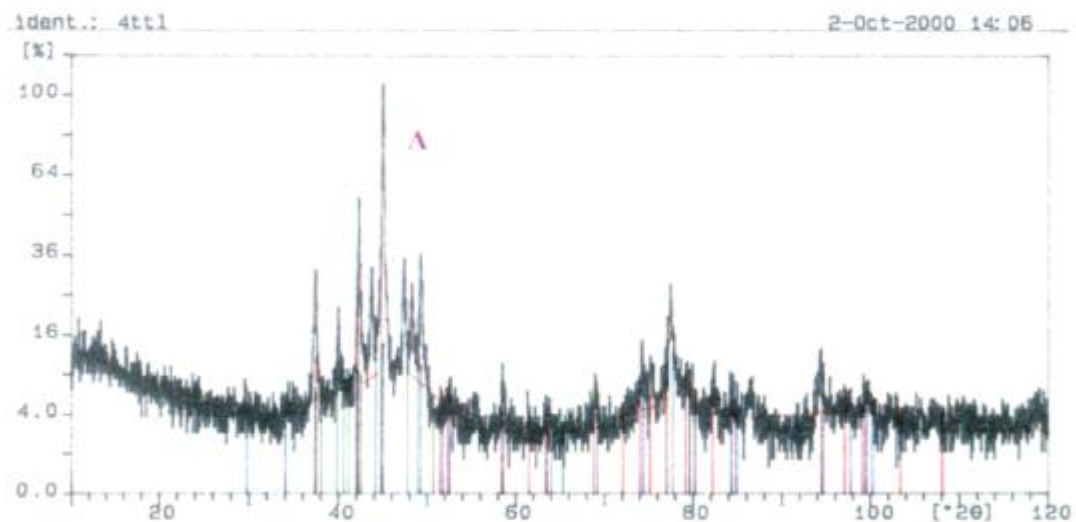
\* Cantidad de muestra utilizada: Se debe tener en cuenta que con un botón de 10 g hay que realizar todos los tipos de análisis, y ésta es una cantidad de material suficiente pero limitada. Por otra parte el polvo ya utilizado para levantar el diagrama de rayos X no puede ser utilizado para ser estudiado mediante Espectroscopia Mössbauer debido a posibles contaminaciones durante el manipuleo de la muestra. Además, el disponer de mayor cantidad de polvo requeriría un proceso de limado demasiado extenso considerando el lapso de tiempo establecido para la finalización del presente trabajo. Estas razones también descartan la posibilidad de hacer un análisis del tipo Rietveld, con el cual se obtendría excelente precisión en la determinación de los parámetros de red.

\* Como se explicó en (2.2.1.1), para evitar la fluorescencia se utilizó una fuente de Co. El difractómetro más moderno que posee el Dto. De Materiales (Philips PW -

3710) está calibrado con una fuente de Cu, que es la más utilizada en el laboratorio, por lo cual las mediciones con fuente de Co debieron llevarse a cabo con el equipamiento más antiguo (Philips PW-1810), cuyo almacenador de datos no soporta barridos con mayor cantidad de tiempo en cada paso.

A pesar de todo, si bien no pudo hacerse el cálculo de los parámetros de red, se obtuvo información que ayudó en la determinación de la estructura cristalina de cada una de las fases presentes en las muestras estudiadas. Se plantea como trabajo a futuro la posibilidad de levantar mejores diagramas optimizando las condiciones experimentales.

A título de ejemplo se muestra a continuación un difractograma correspondiente a una de las muestras estudiadas.



**Figura 3.1:** Diagrama de DRX de la muestra  $Zr_{50}Nb_{15}Fe_{35}$  tratada térmicamente a  $800^{\circ}C$  durante 30 días.

Las fases encontradas en las correspondientes aleaciones se muestran en la Tabla 3.1.

MUESTRA	TRATAMIENTO TERMICO	ESTRUCTURA CRISTALINA	FASE
$Zr_{64.5}Nb_{6.5}Fe_{35}$	de fundición	Cúbica tipo $MgCu_2$ Tetragonal —	$ZrFe_2$ $Zr_2Fe$ 2 líneas sin identificar
	800 °C - 30 días	Cúbica tipo $MgCu_2$ Tetragonal Cúbica tipo $Ti_2Ni$	$ZrFe_2$ $Zr_2Fe$ $\Lambda$
$Zr_{61}Nb_4Fe_{35}$	de fundición	Cúbica tipo $MgCu_2$ Cúbica tipo $Ti_2Ni$	$ZrFe_2$ $\Lambda$
	800 °C - 30 días	Cúbica tipo $MgCu_2$ Cúbica tipo $Ti_2Ni$	$ZrFe_2$ $\Lambda$
$Zr_{55}Nb_{10}Fe_{35}$	de fundición	Ortorrónica Cúbica tipo $Ti_2Ni$	$Zr_3Fe$ $\Lambda$
	800 °C - 30 días	Ortorrónica Cúbica tipo $Ti_2Ni$	$Zr_3Fe$ $\Lambda$
$Zr_{50}Nb_{15}Fe_{35}$	de fundición	— Cúbica tipo $Ti_2Ni$	3 líneas sin identificar $\Lambda$
	800 °C - 30 días	— Cúbica tipo $Ti_2Ni$	5 líneas sin identificar $\Lambda$

**Nota:** A la estructura cúbica tipo  $Ti_2Ni$  la denominamos  $\Lambda$ .

Sobre las líneas sin identificar se discutirá en el 4.3.2

**Tabla 3.1:** estructuras cristalinas y fases correspondientes obtenidas mediante DRX.

### 3.2 - Microsonda electrónica

En la tabla 3.2 figuran los valores promedio, en porcentaje atómico, de las medidas de composición puntuales en distintas zonas de las muestras estudiadas.

La microsonda introduce un error del orden del 1%. Otro tipo de errores inevitables durante la medición provienen de:

- medir en un punto límite entre dos fases, con lo cual se obtiene un valor de composición de ambas fases mezcladas.
- una superficie a observar irregular, lo que dificulta la focalización y genera medidas cuyo porcentaje total es muy inferior o superior al 100%.

Estos errores están contemplados al hacer el promedio de las composiciones, ya que este tipo de mediciones afectadas por el error se descartan.

En algunos casos también se utilizó la información de los electrones retrodifundidos.

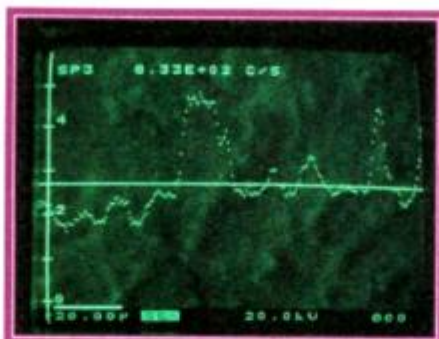
Estos ayudan a distinguir la presencia de una o más fases en una zona de la muestra, ya que en lugar de exhibir un contraste de superficie, brindan un contraste atómico.

Otra facilidad que presenta esta técnica es la posibilidad de levantar perfiles de un determinado elemento. Esto ayuda a determinar qué elemento es el preponderante en cada una de las fases y así se puede estimar de qué tipo de fase se trata. A modo de ejemplo se presentan, en la Figura 3.2, perfiles de Fe (a), Nb (b) y Zr (c) para la muestra  $Zr_{61}Nb_4Fe_{35}$  de fundición.

MUESTRA	TRATAMIENTO TERMICO	% at. Zr	% at. Nb	% at. Fe	FASES
$Zr_{64.5}Nb_{0.5}Fe_{35}$	de fundición	34.9	0.2	64.8	$ZrFe_7$
		65.3	0.0	34.7	$Zr_2Fe$
		72.9	0.05	27.05	$Zr_3Fe$
		57.5	0.0	42.5	X
	800° C – 30 días	67.2	0.0	32.8	$Zr_2Fe$
		66.8	0.5	32.7	$\Delta$
$Zr_{61}Nb_4Fe_{35}$	de fundición	73.1	1.1	25.8	$Zr_3Fe$
		39.0	5.5	55.5	X
		63.9	3.7	32.4	$\Delta$
	800° C – 30 días	37.2	1.9	60.9	$ZrFe_2$
		38.9	5.1	56.0	X
		63.8	3.6	32.6	$\Delta$
$Zr_{55}Nb_{10}Fe_{35}$	de fundición	73.9	0.6	25.5	$Zr_3Fe$
		47.6	12.1	40.3	X
		60.1	7.6	32.3	$\Delta$
	800° C – 30 días	36.5	20.3	43.2	X
		58.6	8.7	32.7	$\Delta$
$Zr_{50}Nb_{15}Fe_{35}$	de fundición	65.9	9.2	24.9	$Zr_3Fe$
		45.0	16.6	38.4	X
		60.4	9.9	29.7	$\Delta$
	800° C – 30 días	43.0	20.0	37.0	X
		55.2	11.6	33.2	$\Delta$

**Tabla 3.2:** Composición (% at.) y fases correspondientes para cada muestra. X:  $37 \leq Fe \leq 56$ .

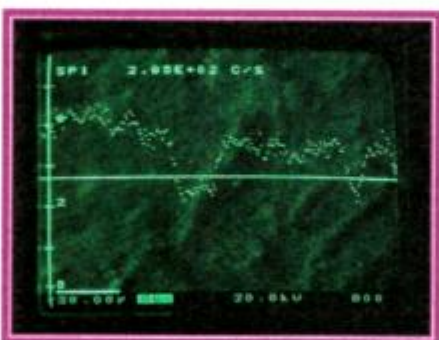
a)



b)



c)



**Figura 3.2-** Perfiles de a) Fe, b) Nb y c) Zr, para la muestra  $Zr_{61}Nb_4Fe_{35}$  de fundición.

Se evidencian en este caso tres zonas distintas:

Matriz, placas (zona con mayor cantidad de Fe) y precipitados (zona con menor cantidad de Fe).

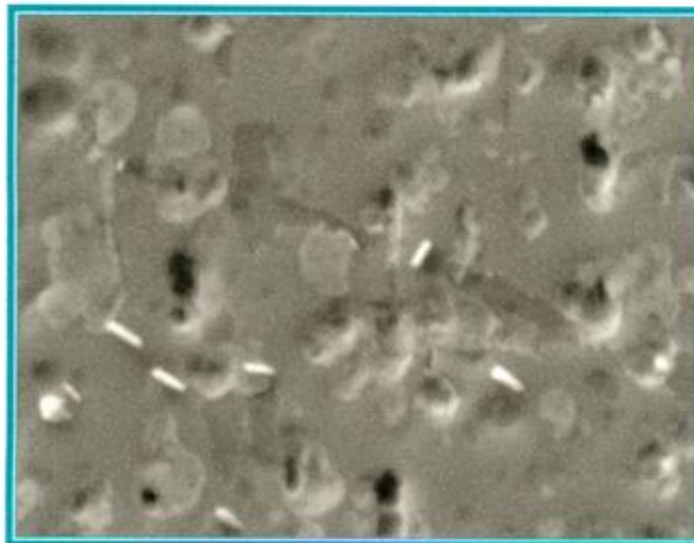
### 3.3- Microscopías

Previamente a la visualización con microscopio electrónico de barrido se observaron las morfologías de las muestras estudiadas mediante microscopía óptica.

A continuación se presentan las micrografías electrónicas más representativas detallándose los aumentos a los que fueron tomadas.

Se realizó el análisis cualitativo con el espectrómetro dispersivo de energías (EDAX) para estimar las fases presentes sólo en el caso de la muestra de fundición con 15 % at. de Nb, debido a que este dispositivo estuvo fuera de servicio por desperfectos técnicos. Sin embargo, teniendo en cuenta la información obtenida por las demás técnicas, se pueden identificar algunas de las fases en las micrografías. La descripción se detallará al costado de cada una de ellas.

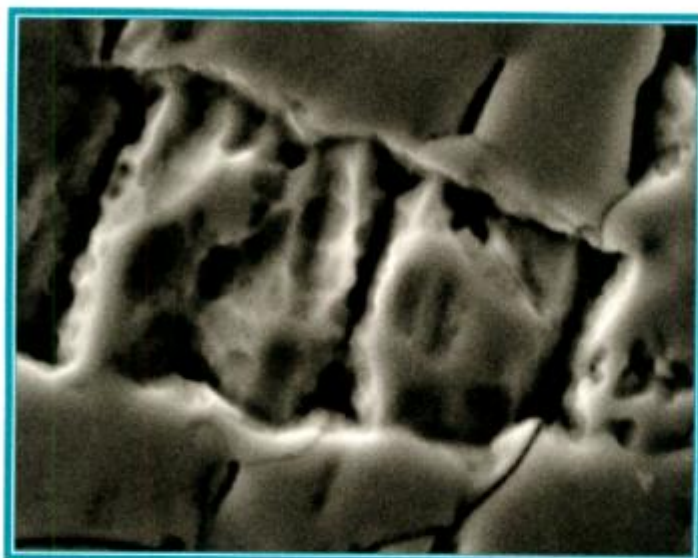
• Figura 3.3 -  $Zr_{64.5} Nb_{0.5} Fe_{35}$  de fundición



AUMENTO:6400X

Se observan, sobre la matriz de  $Zr_2Fe$ , láminas que corresponderían al compuesto  $ZrFe_2$  y pequeños precipitados de morfología alargada que podrían pertenecer a la fase X.

- Figura 3.4 –  $Zr_{64.5} Nb_{0.5} Fe_{35}$  a 800°C durante 30 días



AUMENTO: 6400X

Se distinguen zonas lisas que correspondieren al compuesto  $Zr_2Fe$  y otras de textura más porosa que correspondieren a la fase  $\Lambda$ .

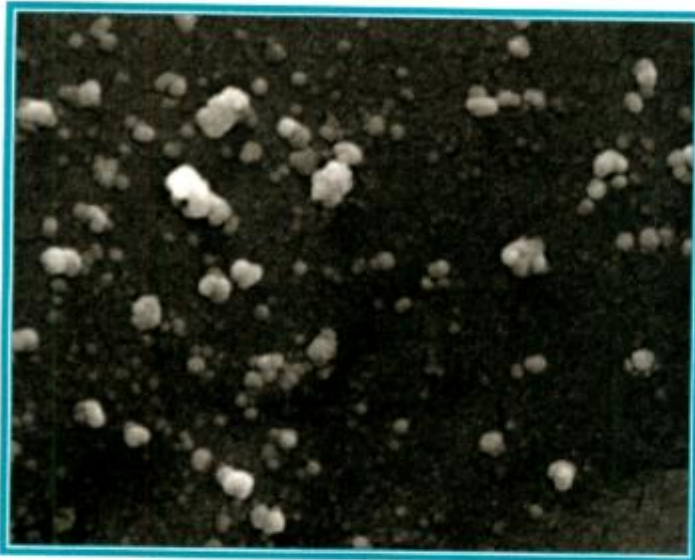
- Figuras 3.5 –  $Zr_{61} Nb_4 Fe_{35}$  de fundición



AUMENTO : 25000 X

Se observa una matriz compuesta por dos fases,  $\Lambda$  y X. Además se advierte que los precipitados, que correspondieren al compuesto  $ZrFe_2$  son en realidad conglomerados de precipitados más pequeños.

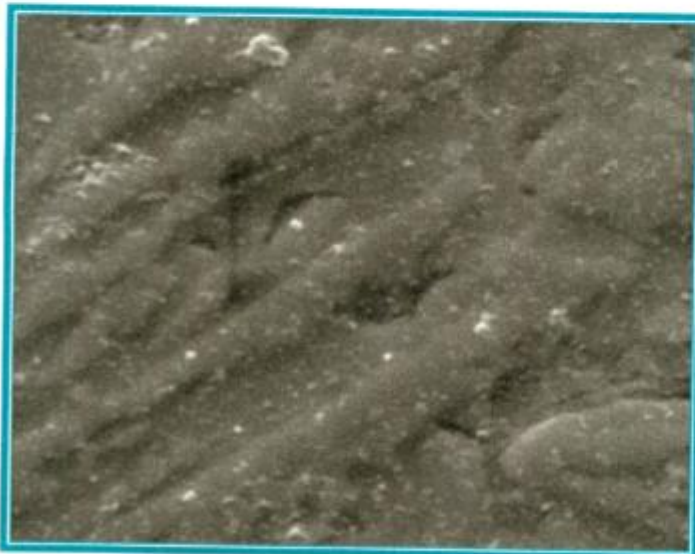
• Figura 3.6 –  $Zr_{61} Nb_4 Fe_{35}$  a  $800^{\circ}C$  durante 30 días



AUMENTO: 12500 X

Al igual que en la muestra de fundición se observa una matriz compuesta por dos fases,  $\Lambda$  y X, y se aprecia gran cantidad de precipitados que corresponderían al compuesto  $ZrFe_2$ .

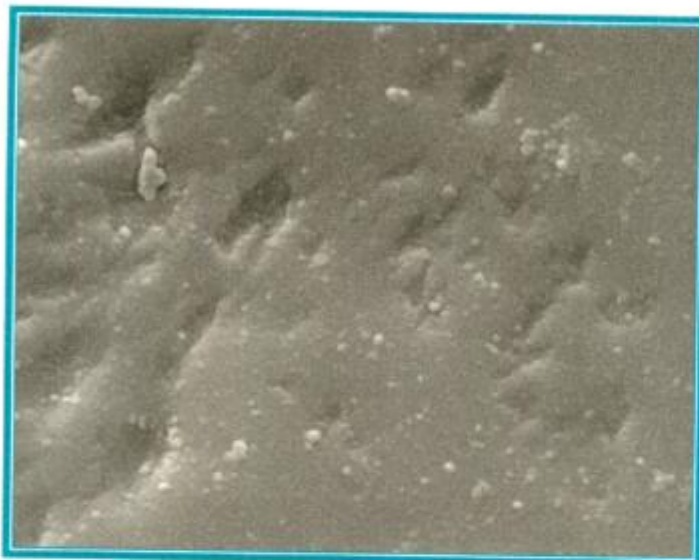
• Figura 3.7 –  $Zr_{55} Nb_{10} Fe_{35}$  de fundición



AUMENTO : 6400 X

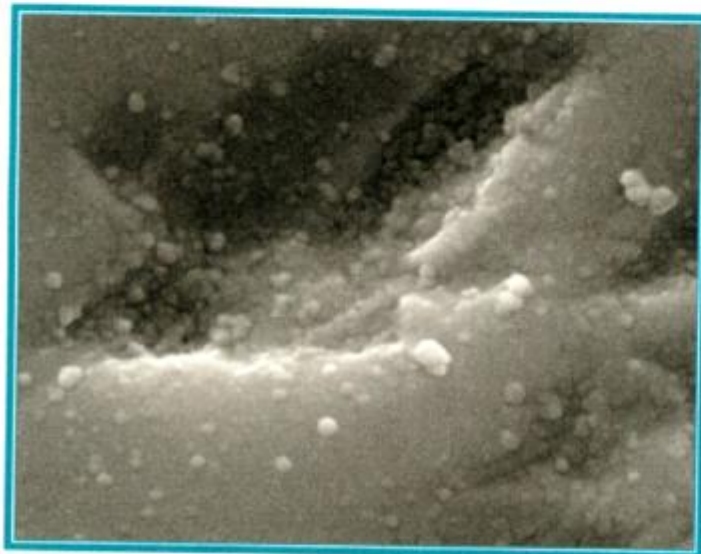
Se distingue la matriz que correspondería a la fase  $\Lambda$  sobre la cual se advierten pequeñas zonas deprimidas más oscuras que corresponderían a la fase  $Zr_3Fe$ . Los precipitados pertenecerían a la fase X.

- Figuras 3.8 y 3.9 –  $Zr_{55} Nb_{10} Fe_{35}$  a  $800^{\circ}C$  durante 30 días



AUMENTO : 6400 X

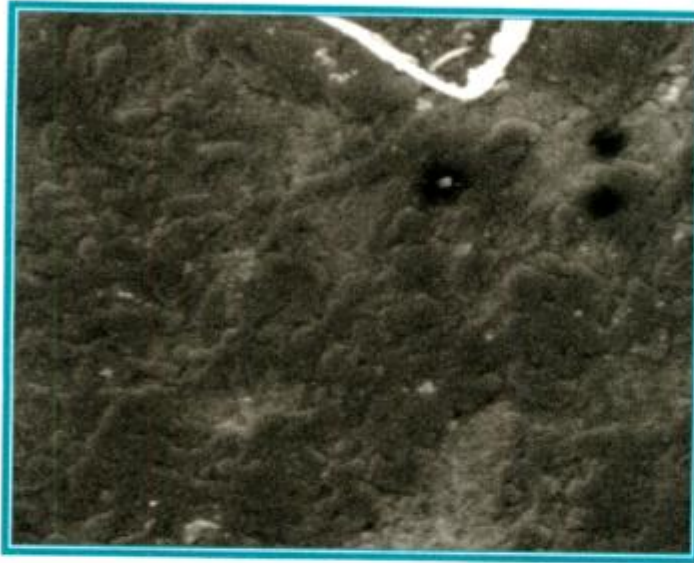
Se distinguen la matriz, que corresponde a la fase  $\Lambda$ , y zonas deprimidas repletas de pequeños precipitados que corresponderían a la fase X. Para una mejor visualización de los mismos la figura siguiente muestra una ampliación en una de estas depresiones.



AUMENTO : 12500 X

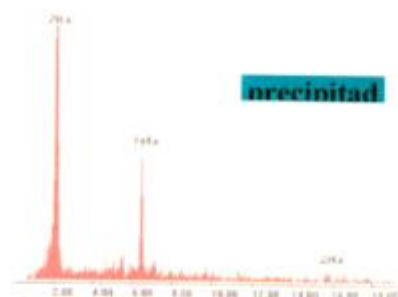
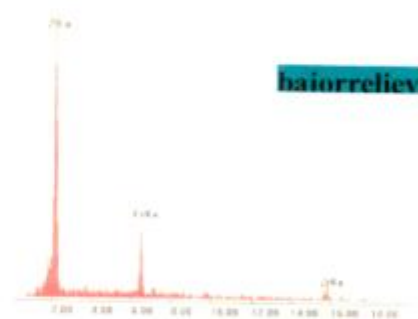
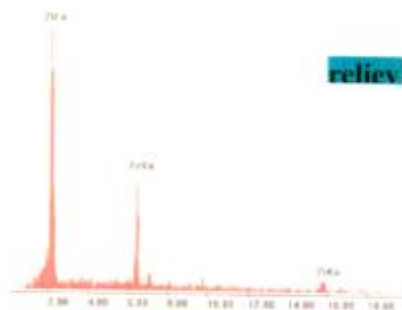
En la ampliación de la figura anterior se distinguen conglomerados de pequeños precipitados de fase X.

• Figura 3.10 –  $Zr_{50} Nb_{15} Fe_{35}$  de fundición

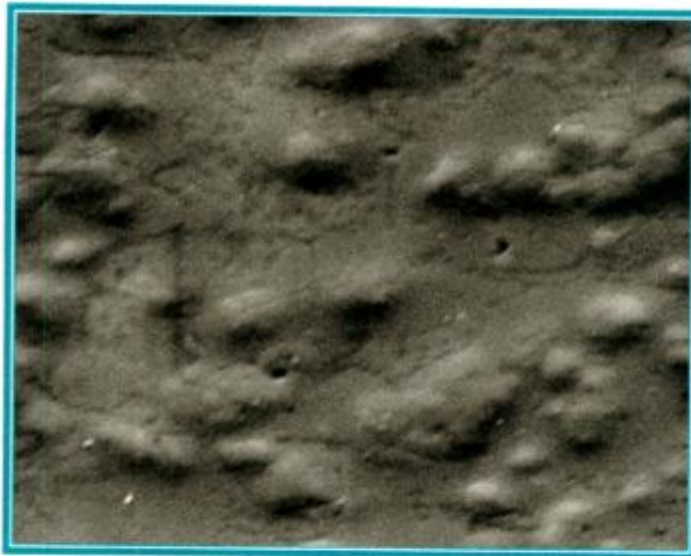


AUMENTO : 3200 X

Se observan tres zonas distintas, la matriz con un bajorrelieve correspondiente a la fase  $Zr_3Fe$ , el relieve que corresponde a la fase  $\Lambda$  y precipitados de fase X. A continuación se muestran los análisis cualitativos realizados con EDAX en cada una de las zonas.



- Figura 3.11 –  $Zr_{50} Nb_{15} Fe_{35}$  a  $800^{\circ}C$  durante 30 días



AUMENTO: 6400 X

Se diferencian la matriz, que correspondería a fase  $\Lambda$ , y precipitados que pertenecerían a la fase X.

### 3.4 - Espectroscopía Mössbauer

#### 3.4.1 – Cantidad de muestra utilizada

Teniendo en cuenta los datos que figuran en la Tabla 3.3 y utilizando la aproximación para obtener el espesor ideal descrita en (2.2.4.4), se determinó la cantidad de polvo necesaria para conformar cada una de las muestras.

En todos los casos esta cantidad es del orden de  $60 \text{ mg/cm}^2$ . Se prepararon entonces portamuestras de acrílico de 14 mm.de diámetro y 0.7 mm.de altura dentro de los cuales se compactaron las muestras pulverizadas.

ELEMENTOS	MASA ATOMICA	$\mu_c$
Zr	91.220	28
Nb	92.906	29.5
Fe	55.847	64

**Tabla 3.3:** Masas atómicas y coeficientes de absorción electrónica para Zr, Nb y Fe.

### 3.4.2 – Obtención de espectros

Todas las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente en geometría de transmisión utilizando una fuente de  $\text{Co}^{57}$  en matriz de Rh. Los barridos se realizaron con aceleración constante variando el rango de velocidades entre -5 mm/s y 5 mm/s.

### 3.4.3 – Ajuste de los espectros

Se realizaron los ajustes mediante la superposición de dobletes y sextetos de líneas Lorentzianas, según el caso, sobre los datos experimentales. A tal efecto se utilizó el programa NORMOS [27] en sus dos versiones: para sitios y para distribuciones de campo hiperfino.

Por cada una de las fases se asignó un subespectro característico.

Algunas fases poseen parámetros conocidos, que figuran en la literatura. Estos sirven como base para fijar los valores de estos parámetros y así poder hallar los valores de los parámetros para otras fases de las cuales no hay reportes previos. Resulta fundamental en esta tarea la información que brindan las demás técnicas utilizadas. La aparición de

parámetros repetidos en las distintas muestras se cotejaba con la presencia de una misma fase determinada por los demás métodos de caracterización. Así se obtuvieron parámetros hiperfinos aún no reportados en la literatura.

En este momento es conveniente recordar que:

INTERACCION HIPERFINA	ORIGEN	INFORMACIÓN
C.I	densidad de electrones <i>s</i> en el núcleo	estado de oxidación y número de coordinación
D.C	gradiente de campo eléctrico	simetría del sitio
H	efecto Zeeman nuclear	comportamiento magnético

**C.I:** corrimiento isomérico, **D.C:** desdoblamiento cuadrupolar, **H:** campo magnético hiperfino.

El C.I del Fe metálico, de valor cero, se toma como referencia en la asignación de los C.I de cualquier otro compuesto. Si se comparan, por ejemplo, los C.I para el Fe metálico, Fe<sup>0</sup>, ([Ar] 3d<sup>7</sup>4s<sup>1</sup>) y los estados de oxidación Fe<sup>3+</sup> (3d<sup>5</sup>) y Fe<sup>2+</sup> (3d<sup>6</sup>), se observa que:

$$C.I (Fe^0) < C.I (Fe^{3+}) < C.I (Fe^{2+})$$

Los valores de C.I para Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup> son positivos y varían significativamente siendo aproximadamente igual a 1 mm/s en el primer caso y 0.4 mm/s en el segundo. Considerando que difieren sólo en un electrón de tipo **d** esta diferencia es grande y se atribuye a la deformación que sufre el orbital **s** en presencia del electrón **d**.

Sin embargo el caso metálico no puede pensarse de esta forma ya que en los metales lo que más influye es la estructura de bandas. En general las aleaciones metálicas presentan valores de C.I negativos o muy próximos a cero, ya que al alearse los distintos elementos se producen cambios en los volúmenes que implican cambios en las uniones entre los átomos y esto apareja variaciones en la configuración electrónica de los átomos. Estos cambios en las distribuciones espaciales de los electrones atómicos generan cambios en los C.I. Se observa que el C.I decrece respecto del valor para el Fe( $\alpha$ ) puro (Fe metálico) como consecuencia del crecimiento en la densidad de electrones 4s en el núcleo de Fe. Una de las principales causas en esta disminución es un cambio de volumen, como ya hemos comentado, y en menor medida una transferencia electrónica de los átomos electropositivos a los átomos electronegativos.

En nuestro caso, las aleaciones presentan un considerable porcentaje atómico de Fe (35%), y el Fe tiene la característica de ser altamente electronegativo.

Vale destacar que las diferencias en magnitud entre los C.I de las aleaciones metálicas no son tan grandes como aquéllas que señalábamos en el caso iónico. Esto se debería a que al pensar en una estructura de bandas el número efectivo de electrones  $s$  no se modifica demasiado, la deformación en presencia de electrones  $d$  es pequeña en este caso. Esto podrá observarse en la Tabla 3.4 en la cual figuran los valores de C.I obtenidos para cada una de las fases metálicas presentes en las aleaciones estudiadas.

A continuación se presenta la Tabla 3.4 con los valores de todos los parámetros hiperfinos asociados a cada una de las fases halladas y sus correspondientes porcentajes de fase estimativos (ver 2.2.4.4). Algunos espectros característicos podrán verse en 4.2.

MUESTRA	TRAT. TERMICO		DOBLETE 1	DOBLETE 2	DOBLETE 3	SEXTETE DISTRIBUIDO
Zr <sub>0.45</sub> Nb <sub>0.5</sub> Fe <sub>35</sub>	fundición	C.I	-0.13	-0.32	-0.27	-0.17
		D.C	0.31	0.76	0.40	0.02
		H	—	—	—	19.83
		A.F	Λ	Zr <sub>2</sub> Fe y/o Zr <sub>3</sub> Fe	X	ZrFe <sub>2</sub>
		% (*)	13	25(*)	11	53
	800°C 30 días	C.I	-0.13	-0.31	-0.26	-0.14
		D.C	0.31	0.75	0.33	-0.02
		H	—	—	—	19.55
		A.F	Λ	Zr <sub>2</sub> Fe y/o Zr <sub>3</sub> Fe	X	ZrFe <sub>2</sub>
		% (*)	22	60(*)	6	12
Zr <sub>0.41</sub> Nb <sub>0.4</sub> Fe <sub>35</sub>	fundición	C.I	-0.15	-0.29	-0.29	-0.21
		D.C	0.30	0.79	0.37	0.14
		H	—	—	—	8.07
		A.F	Λ	Zr <sub>3</sub> Fe	X	ZrFe <sub>2</sub>
		% (*)	37	14	18	31
	800°C 30 días	C.I	-0.12	-0.29	-0.27	-0.12
		D.C	0.30	0.79	0.39	0.04
		H	—	—	—	17.05
		A.F	Λ	Zr <sub>3</sub> Fe	X	ZrFe <sub>2</sub>
		% (*)	44	11	22	23
	900°C 30 días	C.I	-0.13	-0.29	-0.24	-0.17
		D.C	0.27	0.79	0.33	0.06
		H	—	—	—	17.28
		A.F	Λ	Zr <sub>3</sub> Fe	X	ZrFe <sub>2</sub>
		% (*)	29	14	28	29

MUESTRA	TRATAMIENTO TERMICO		DOBLETE 1	DOBLETE 2	DOBLETE 3
Zr <sub>55</sub> Nb <sub>10</sub> Fe <sub>35</sub>	fundición	C.I	-0.13	-0.30	-0.29
		D.C	0.28	0.94	0.36
		A.F	Λ	Zr <sub>3</sub> Fe	X
		% (*)	66	10	24
	800 °C 30 días	C.I	-0.12	-0.31	-0.28
		D.C	0.27	0.94	0.37
		A.F	Λ	Zr <sub>3</sub> Fe	X
		% (*)	74	8	18
	900 °C 30 días	C.I	-0.12	-0.31	-0.27
D.C		0.27	0.93	0.35	
A.F		Λ	Zr <sub>3</sub> Fe	X	
% (*)		70	8	22	
Zr <sub>50</sub> Nb <sub>15</sub> Fe <sub>35</sub>	fundición	C.I	-0.12	-0.30	-0.30
		D.C	0.27	0.94	0.34
		A.F	Λ	Zr <sub>3</sub> Fe	X
		% (*)	71	8	21
	800 °C 30 días	C.I	-0.14	-0.29	-0.30
D.C		0.25	0.93	0.31	
A.F		Λ	Zr <sub>3</sub> Fe	X	
% (*)		77	8	15	

**Nota:** El C.I medido con respecto al del Fe α y el D.C se expresan en mm/s. H expresado en Tesla. A.F: asignación de fase.(\*) Sobre el porcentaje de fase estimativo (%) ver (2.2.4.4).

**Tabla 3.4:** Parámetros Mössbauer y porcentajes estimativos de fase.

## CAPITULO 4: Discusión de los resultados

---

### 4.1- Fases $Zr_2Fe$ y $\Lambda$

El compuesto  $Zr_2Fe$ , cuya estructura cristalina es tetragonal, fue hallado solamente en la muestra con menor cantidad de Nb,  $Zr_{64.5}Nb_{0.5}Fe_{35}$ . En cambio, en todas las muestras sin excepción se detectó la presencia de la fase con estructura cristalina cúbica del tipo  $Ti_2Ni$ , a la que denominamos  $\Lambda$ . Se aclara que en la muestra  $Zr_{64.5}Nb_{0.5}Fe_{35}$  de fundición no se detectó por DRX ni ME pero sí por EM ya que se encontraba en escasa cantidad. Estudios previos [3], [5], [6], [7], concluyen que el compuesto  $Zr_2Fe$  en presencia de Nb transforma en la fase ternaria  $\Lambda$ .

De los resultados hallados por todas las técnicas para la muestra  $Zr_{64.5}Nb_{0.5}Fe_{35}$  se observa que ambas fases,  $Zr_2Fe$  y  $\Lambda$ , se encuentran presentes; en cambio en la muestra  $Zr_{61}Nb_4Fe_{35}$  el  $Zr_2Fe$  desaparece y sólo se encuentra la fase  $\Lambda$ .

Uno de los objetivos de este trabajo consiste en estudiar el rango de estabilidad de cada una de estas dos fases ( $Zr_2Fe$  y  $\Lambda$ ) y el campo bifásico correspondiente. Teniendo en cuenta que en la muestra  $Zr_{64.5}Nb_{0.5}Fe_{35}$  se hallan ambas, podemos decir que el límite en % at. de Nb que diferencia a una fase de otra podría ser menor al 0.5 % at. aunque es difícil de establecer. Para lograr identificar exactamente el porcentaje límite de Nb en el  $Zr_2Fe$  (tetragonal) deberían estudiarse muestras con un % at. de Nb menor que 0.5.

En este punto del análisis es importante explayarse un poco más, y para ello analicemos la muestra  $Zr_{64.5}Nb_{0.5}Fe_{35}$  tratada térmicamente a 800°C durante 30 días, ya que la

información que brindan las muestras de fundición es restringida. Esto se debe a que en ellas las fases se encuentran fuera del equilibrio termodinámico. Sin embargo sirven como guía para ver desde dónde se parte y cómo evoluciona hacia el equilibrio. Volviendo entonces a la muestra  $Zr_{64.5}Nb_{0.5}Fe_{35}$  tratada térmicamente a  $800^{\circ}C$ , notamos que en ella se identificaron las dos fases ( $Zr_2Fe$  y  $\Lambda$ ) mediante todas las técnicas. Hay que recalcar que los resultados de DRX para esta muestra son concluyentes, ya que reconocen la existencia de ambas estructuras cristalinas, tetragonal y cúbica de tipo  $Ti_2Ni$ . Por otra parte, los resultados de ME presentan medidas con valores de % at. de Nb entre 0.0 y 0.62. En la Tablas 3.2 figuran valores promedio, como explicamos en (3.2). Lo que se hizo fue considerar las mediciones con 0% at. de Nb como fase  $Zr_2Fe$  y el resto (medidas con % at. de Nb entre 0.23 y 0.62) como fase  $\Lambda$ . Esto fue totalmente arbitrario ya que no hay forma de saber dónde se encuentra exactamente el límite entre una y otra teniendo en cuenta solamente los resultados obtenidos para las muestras utilizadas en este trabajo y mediante las técnicas mencionadas. Se plantea entonces como trabajo a futuro preparar aleaciones con % at. de Nb entre 0 y 0.5 y sumar otras técnicas para delinear el campo bifásico que determinan el compuesto  $Zr_2Fe$  y la fase ternaria  $\Lambda$ . Otra información que se desprende de la Tabla 3.2 es que el Nb sustituye mayoritariamente al Zr en la fase  $\Lambda$ , ya que los valores de Fe permanecen alrededor del 32% at. en las muestras tratadas térmicamente, variando el % at. de Zr entre 55 y 67 para las distintas proporciones de Nb (en nuestras muestras esta variación fue entre 0.5 y 11.6 % at.).

En cuanto al análisis Mössbauer, los parámetros hiperfinos característicos del compuesto  $Zr_2Fe$  fueron tomados como base considerando resultados de nuestros trabajos previos [6], [7] y los valores informados por Gonser y col. [28] en el estudio del sistema binario Zr-Fe. Para la fase  $\Lambda$  se tuvieron en cuenta los parámetros que hemos propuesto en trabajos previos [6], [7], [29] (D.C:  $0.28 \pm 0.03$  y C.I:  $-0.14 \pm 0.02$ ).

El agregado de Nb en el compuesto  $Zr_2Fe$  produce una transformación de fase estructural (de tetragonal a cúbica (fase  $\Lambda$ )), por lo tanto hay un cambio de volumen. Este está generado por el cambio en el espaciamiento interatómico y provoca una alteración en la densidad de electrones en el núcleo, por lo cual de acuerdo a lo visto en (3.4.3) el C.I se modifica (Tabla 4.1). Se aprecia un volumen mayor para la fase  $\Lambda$  observándose también un valor menos negativo para su C.I.

	$Zr_2Fe$	$\Lambda$
C.I (mm/s)	- 0.32	- 0.12
V (nm <sup>3</sup> )	0.228	1.793

**Tabla 4.1:** C.I y volumen de la celda unidad para las fases  $\Lambda$  y  $Zr_2Fe$ .

Estos cambios en la configuración electrónica, ocasionados por la presencia de Nb y la consecuente transformación estructural, traen aparejado un cambio en la simetría del

entorno del Fe, con lo cual se observa también una variación en el D.C ( $-0.70$  mm/s para la fase  $Zr_2Fe$  frente a  $0.28$  para la fase  $\Lambda$ ).

Se observa además una variación del D.C de la fase  $\Lambda$  que según se ve en la Tabla 3.4 oscila entre  $0.25$  y  $0.31$  mm/s. Para explicar este hecho recurriremos a los datos obtenidos por ME (Tabla 3.2):

Los átomos de Zr (radio atómico:  $0.1771$  nm [30]) pueden ser sustituidos fácilmente por los de Nb (radio atómico:  $0.1625$  nm [30]), que son considerablemente menores. De hecho esto se ve en la Tabla 3.2, la cantidad de Nb crece a expensas de la de Zr. Como se mencionó en 2.2.4.3 el D.C en los metales depende, además de la contribución de la red cristalina a la cual supondremos en este caso que no varía, de la contribución de los electrones de conducción, es decir, de la distribución de la densidad de los electrones  $d$  en el entorno del átomo de Fe. Esta contribución es muy importante. Igrushin y col. [31] proponen un mecanismo en el cual esta distribución de electrones  $3d$  está influida por la distancia entre los átomos de Fe más cercanos. Luego, al sustituir el Zr por el Nb, esta distancia decrece, al menos para átomos de Fe cercanos a los átomos de Nb. Esto resulta en un incremento de la densidad de electrones  $3d$  y en consecuencia en un incremento en el apantallamiento de los electrones de conducción, con lo cual se obtiene una magnitud cada vez menor para el D.C a medida que más átomos de Nb reemplazan a los de Zr.

También resulta interesante observar cómo la fase  $\Lambda$  tiende a ser mayoritaria a medida que en las muestras crece el porcentaje atómico de Nb.

Como se vio en (2.2.4.4), en la aproximación de absorbente delgado el área de la línea

Mössbauer, proporcional a la intensidad de la misma, permite distinguir las proporciones de cada una de las fases en las muestras estudiadas. Esta distinción es sólo **cualitativa** considerando que las fracciones libres de retroceso ( $f_i$ ) no difieren en las distintas fases, hecho que no es exacto. En realidad las  $f_i$  dependen de la temperatura de Debye ( $\Theta_D$ ) de la fase y este es un dato que, para las fases estudiadas en el presente trabajo, no figura en la literatura porque no está medido aún. De todos modos aporta una idea aproximada que determina cuál de las fases se encuentra en mayor y cuál en menor cantidad. Recordando entonces que estos porcentajes son estimativos para lograr una comprensión cualitativa, observemos la Tabla 4.2. En ella analizaremos sólo las muestras tratadas térmicamente ya que, como mencionamos anteriormente, en ellas las fases se encuentran más cerca del equilibrio termodinámico. La razón por la cual decimos **más** cerca y no **en** equilibrio se discutirá en 4.2.

MUESTRAS T.T a 800°C 30 días	% de fase $\Lambda$ estimativo
$Zr_{64.5}Nb_{0.5}Fe_{35}$	22
$Zr_{61}Nb_4Fe_{35}$	44
$Zr_{55}Nb_{10}Fe_{35}$	74
$Zr_{50}Nb_{15}Fe_{35}$	77

**Tabla 4.2** Porcentaje estimativo de fase  $\Lambda$  en las muestras tratadas térmicamente a 800°C

Se aprecia el cambio que sufre la cantidad de fase  $\Lambda$  a través de las distintas muestras. A medida que aumenta la cantidad de Nb la fase  $\Lambda$  tiende a ser mayoritaria hasta la muestra

con 10 % at. de Nb. De la muestra  $Zr_{64.5}Nb_{0.5}Fe_{35}$  a la muestra con 4% at. de Nb se duplica y casi vuelve a duplicarse para las muestras con 10 y 15% at. de Nb, en las cuales se mantiene del mismo orden.

#### 4.2 - Fase $Zr_3Fe$

La fase  $Zr_3Fe$ , con estructura cristalina ortorrómbica, fue hallada en todas las muestras mediante EM y sólo en algunas mediante DRX y ME. Para determinar por qué sucedía esto se analizaron las proporciones en que se hallaba esta fase en cada una de las muestras, integrando el área de los picos Mössbauer, y se detectó que en ninguno de los casos superaba el 14% del espectro. Teniendo en cuenta las consideraciones comentadas en el apartado anterior (4.1), sabemos que este porcentaje es sólo cualitativo y nos informa que esta fase es muy minoritaria en todos los casos estudiados (excepto en la muestra  $Zr_{64.5}Nb_{0.5}Fe_{35}$  de fundición que será analizada posteriormente). Ese porcentaje del espectro podría traducirse en un porcentaje aún menor en la realidad (2.2.4.4), con lo cual es probable que se esté por debajo del límite de detección de los rayos X cuyo umbral es de un 3% de fase. Tampoco hay que olvidar que la calidad de los difractogramas no fue óptima (ver 3.1). Al estar en escasa cantidad es todavía más probable que no se haya detectado por ME, método en el cual es de suma importancia la visualización para detectar una fase.

Sin embargo se cuenta con la ventaja que provee la EM que puede detectar una fase aún en el caso de hallarse en bajísima proporción (en algunos casos menores al 0.1% at.)

El hecho de encontrar a esta fase como minoritaria, en todas las muestras, puede estar diciendo una de dos cosas:

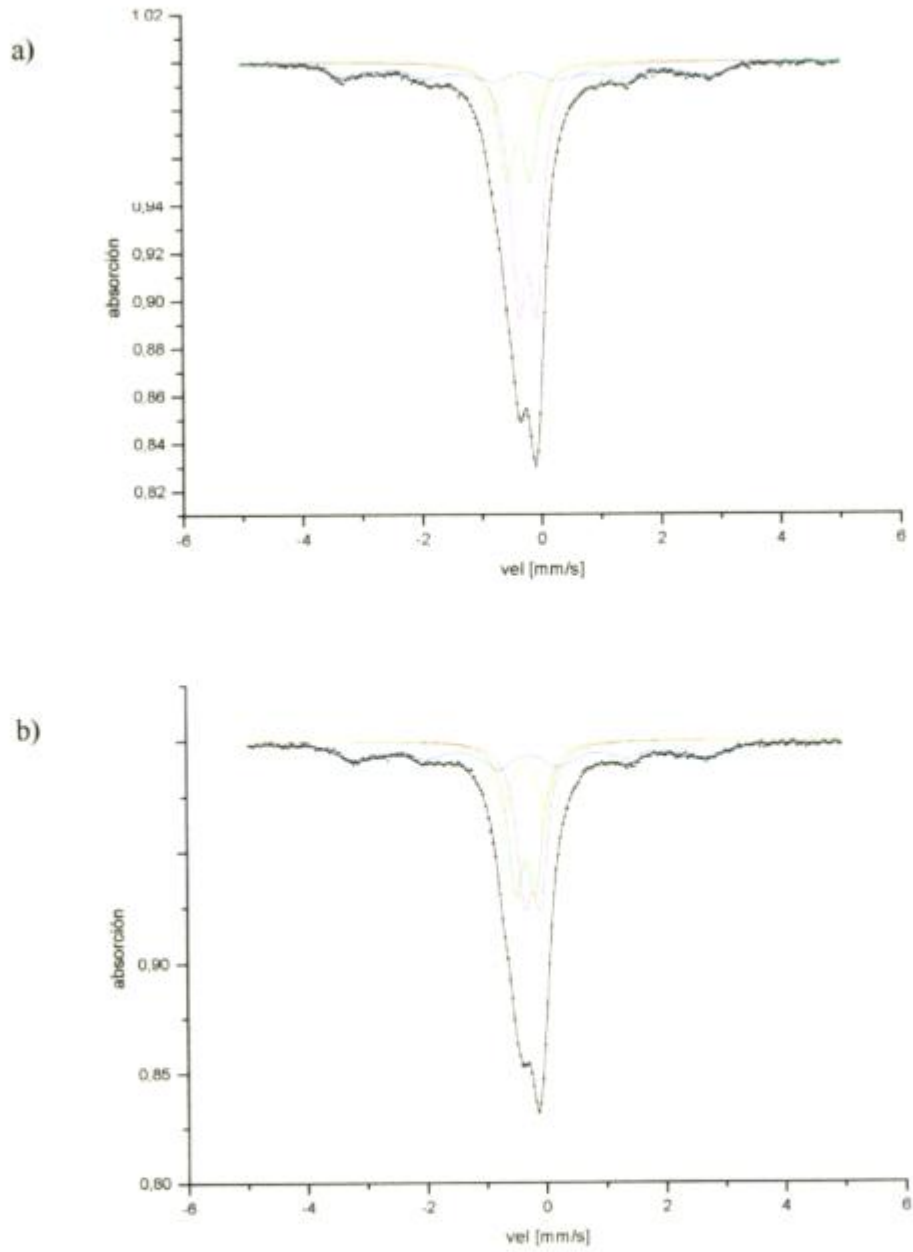
- En realidad se trata de trazas de la fase debidas a pequeñas inhomogeneidades en el material originadas durante la fundición. En este caso las trazas no habrían podido ser eliminadas con el tratamiento térmico realizado pero seguramente un tratamiento más prolongado, o a mayor temperatura, las diluiría. Si fuese este el caso las trazas no serían consideradas al proponer los campos de fases correspondientes en el diagrama.
- La fase aludida sería estable pero estaría presente en escasa proporción, sugiriendo que se estaría sobre un límite de dos campos.

Para dilucidar cuál de las dos posibilidades encuadraba con nuestros datos experimentales se procedió a realizar un tratamiento térmico a 900°C durante 30 días. Se escogieron para ver la tendencia las muestras  $Zr_{61}Nb_4Fe_{35}$  y  $Zr_{55}Nb_{10}Fe_{35}$ , ya que se observó que la muestra  $Zr_{50}Nb_{15}Fe_{35}$  presenta fases en proporciones que indican que pertenece al mismo campo de fases que la muestra con 10 % at. de Nb.

Los parámetros Mössbauer utilizados como valor inicial para la fase  $Zr_3Fe$  fueron tomados de nuestros trabajos anteriores [6], [7] y los informados por Gonser y col. [28] en el estudio del sistema binario Zr-Fe.

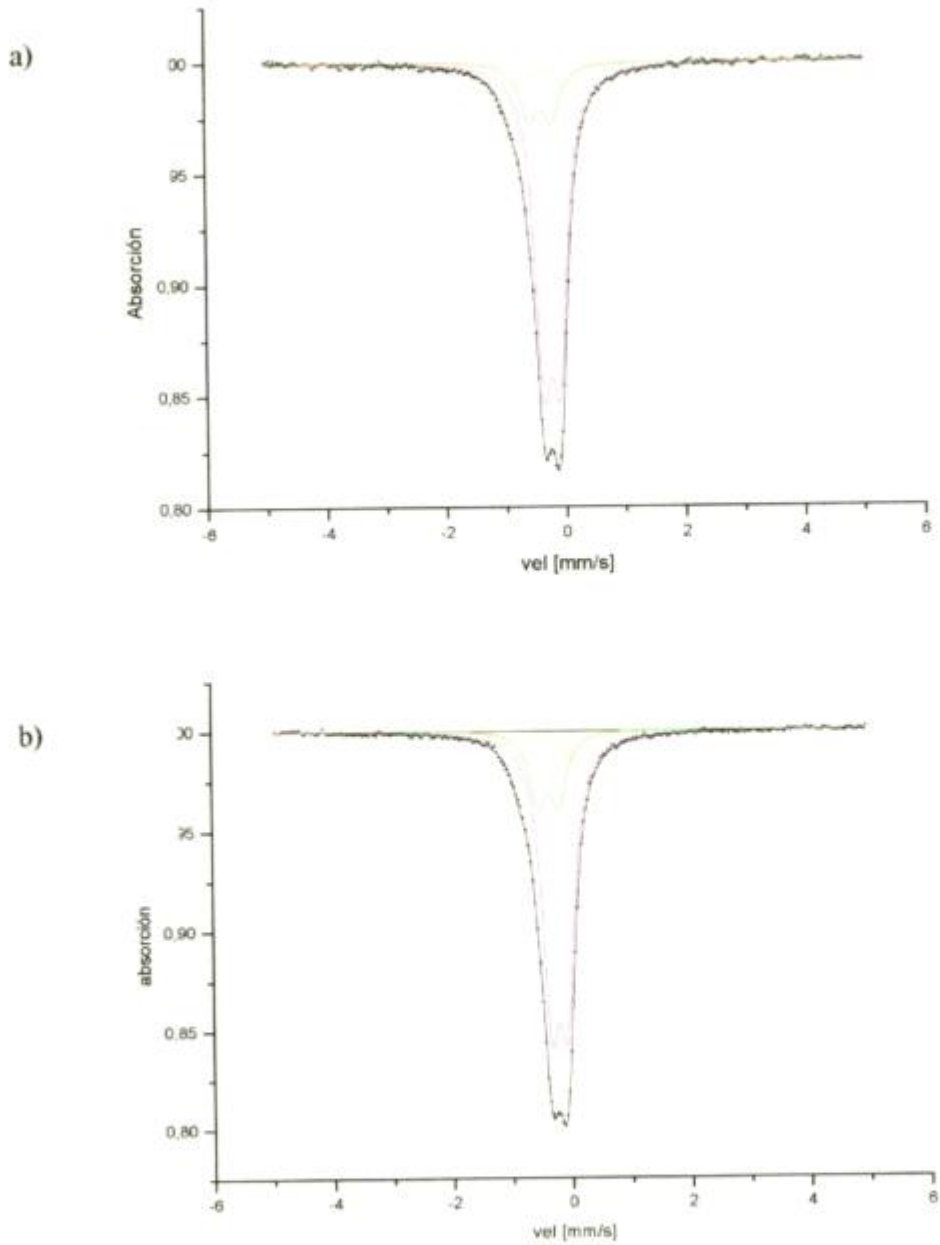
Los espectros obtenidos para las muestras tratadas térmicamente a 900°C se comparan con los obtenidos en las mismas muestras tratadas térmicamente a 800°C. (Ver Figuras 4.1 y 4.2).

Se ve claramente que en la muestra  $Zr_{61}Nb_4Fe_{35}$  la única diferencia es una redistribución de la cantidad de cada fase, lo que indica una mayor tendencia al equilibrio. En cambio se



**Figura 4.1:** Espectros correspondientes a la muestra  $Zr_{61}Nb_4Fe_{35}$  tratada térmicamente durante 30 días.

a) a  $800^{\circ}C$ , b) a  $900^{\circ}C$ . En ambos casos el sexteto corresponde a la fase  $ZrFe_2$ , el doblete anaranjado a la fase  $Zr_3Fe$ , el púrpura a la fase  $\Lambda$  y el verde a la fase X.



**Figura 4.2:** Espectros correspondientes a la muestra  $Zr_{55}Nb_{10}Fe_{35}$  tratada térmicamente durante 30 días. a) a  $800^{\circ}\text{C}$ , b) a  $900^{\circ}\text{C}$ . En ambos casos el doblete anaranjado corresponde a la fase  $Zr_3Fe$ , el púrpura a la fase  $\Lambda$  y el verde a la fase X.

observa que la muestra  $Zr_{50}Nb_{10}Fe_{35}$  no presenta diferencias significativas en la distribución de fases, por lo tanto ya con el tratamiento térmico a  $800^{\circ}C$  se encontraba casi en equilibrio. Esto también puede apreciarse analizando cualitativamente las proporciones de cada fase para los distintos tratamientos térmicos:

MUESTRA	FASES	% para t.t. a $800^{\circ}C$	% para t.t. a $900^{\circ}C$
	$ZrFe_2$	23	29
$Zr_{61}Nb_4Fe_{35}$	$\Lambda$	44	29
	X	22	28
	$Zr_3Fe$	11	14
	$\Lambda$	74	70
$Zr_{55}Nb_{10}Fe_{35}$	X	18	22
	$Zr_3Fe$	8	8

**Tabla 4.3:** Porcentajes estimativos de las áreas del espectro Mössbauer correspondientes a cada una de las fases en muestras con distintos tratamientos térmicos.

Mirando el porcentaje de fase  $Zr_3Fe$  se ve que permanece prácticamente constante a pesar del tratamiento térmico a mayor temperatura. La causa por la cual el tratamiento térmico a mayor temperatura no eliminó las trazas de esta fase podría ser la presencia de Nb en esta fase. Tal vez el Nb contribuya a su estabilización ya que la fase  $Zr_3Fe$  del sistema binario, Zr-Fe, cuando se encuentra fuera del equilibrio se disuelve fácilmente y tiende a desaparecer para tratamientos térmicos prolongados o a mayor temperatura.

También podría deberse a la necesidad de un tratamiento térmico más prolongado, ya que se hizo uno a mayor temperatura pero no se extendió el tiempo del mismo.

En el diagrama de fases propuesto en 4.5 no se considerarán entonces estas trazas.

Pasando ahora al análisis de los espectros Mössbauer observamos que los subespectros correspondientes a las fases  $Zr_2Fe$  y  $Zr_3Fe$  presentan valores de C.I idénticos y valores de D.C similares. Si nos remitimos a los valores que figuran en la literatura [28],

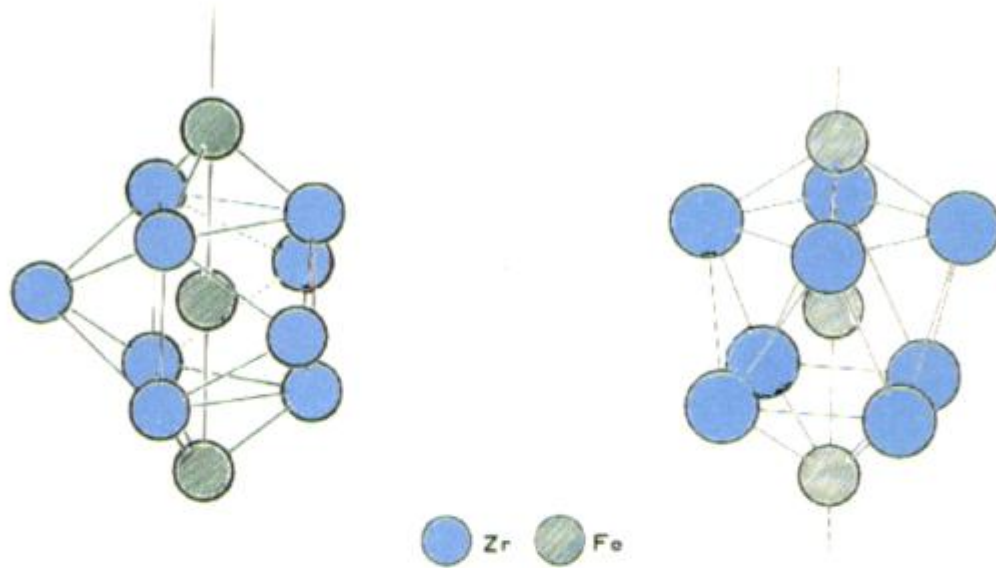
	$Zr_2Fe$	$Zr_3Fe$
C.I (mm/s)	- 0.32	- 0.32
D.C (mm/s)	0.72	0.86

**Tabla 4.4:** Valores de C.I y D.C para las fases  $Zr_2Fe$  y  $Zr_3Fe$ .

El hecho de que ambas fases presenten el mismo corrimiento isomérico indicaría que la contribución dada por la estructura de bandas es prácticamente igual en ambos casos.

Para el valor del D.C puede clarificar las ideas un gráfico de sus estructuras cristalinas (ver Figura 4.3).

En el caso del  $Zr_2Fe$  el arreglo tiene simetría axial a lo largo de la dirección  $z$ , con lo cual  $V_{xx} = V_{yy}$  (2.2.4.1.2) y el parámetro de asimetría  $\eta$  es igual a cero. En cambio para el  $Zr_3Fe$  este parámetro es distinto de cero, probablemente debido a una segunda capa de átomos de Zr alrededor del Fe, por lo tanto el valor de D.C será mayor para este último. El átomo de Fe ve un entorno más distorsionado con respecto a la simetría cúbica.



**Figura 4.3:** Primeros vecinos alrededor de un átomo de Fe en  $Zr_3Fe$  y  $Zr_2Fe$ , respectivamente.

En este trabajo el valor de C.I para la fase  $Zr_3Fe$  fue determinado en  $0.30 \pm 0.02$  mm/s, mientras que el D.C de la muestra  $Zr_{64.5}Nb_{0.5}Fe_{35}$  ( $\sim 0.75$  mm/s) y de la muestra  $Zr_{61}Nb_4Fe_{35}$  ( $\sim 0.79$  mm/s) resultaron menores que el de las muestras  $Zr_{55}Nb_{10}Fe_{35}$  y  $Zr_{50}Nb_{15}Fe_{35}$  ( $\sim 0.94$  mm/s). Este es el momento de explicar por qué puede suceder esto: La presencia de Nb modifica los valores de D.C en el caso del  $Zr_3Fe$ , que diferirán un poco del valor que figura en la Tabla 4.4 y al ser los C.I idénticos, los parámetros de  $Zr_2Fe$  y  $Zr_3Fe$  podrían confundirse.

Por lo tanto, en el caso de la coexistencia de ambas fases en una misma muestra, es difícil deconvolucionar el espectro. Considerando el D.C de la fase  $Zr_3Fe \sim 0.9$  mm/s y el de la fase  $Zr_2Fe \sim 0.7$  mm/s, un promedio de ambos daría  $\sim 0.8$  y como los C.I son idénticos, entonces es posible que en el caso de las muestra  $Zr_{64.5}Nb_{0.5}Fe_{35}$  se tuviera ambas fases

mezcladas (de ahí la nomenclatura de la Tabla 3.4, donde aparece  $Zr_2Fe$  y/o  $Zr_3Fe$ ). Es evidente que sucede esto observando los resultados obtenidos por ME de la muestra  $Zr_{64.5}Nb_{0.5}Fe_{35}$  de fundición que detecta ambas fases. Es probable entonces que se hubiese retenido una cantidad muy pequeña de ambas también después del recocido. Lo mismo podría haber sucedido en la muestra  $Zr_{61}Nb_4Fe_{35}$ .

Luego, para aclarar esta duda se procedió a hacer un ajuste Mössbauer de los espectros correspondientes utilizando una distribución de momentos cuadrupolares. Combinando estos resultados con los obtenidos por las demás técnicas se despejó la duda; efectivamente en la muestra  $Zr_{64.5}Nb_{0.5}Fe_{35}$  se encuentran ambas fases presentes ( $Zr_2Fe$  y  $Zr_3Fe$ ), ya que la distribución presenta dos máximos correspondientes a los valores de D.C de dichas fases. Lo que no puede determinarse por EM en este caso es en qué porcentaje se encuentra cada una de ellas. Analizando los resultados de todas las técnicas conjuntamente podemos afirmar que la fase  $Zr_2Fe$  es la mayoritaria y habría sólo una pequeña cantidad de  $Zr_3Fe$ . Por otra parte, en la muestra  $Zr_{61}Nb_4Fe_{35}$  sólo la fase  $Zr_3Fe$  está presente. La diferencia en el valor de D.C para esta fase en esta muestra (0.79 mm/s) comparándolo con las muestras  $Zr_{55}Nb_{10}Fe_{35}$  y  $Zr_{50}Nb_{15}Fe_{35}$  (0.94 mm/s) podría deberse a las distintas cantidades de Nb que acepta el  $Zr_3Fe$  en las distintas muestras.

Cabría la posibilidad de deconvolucionar ambos subspectros para una misma muestra mediante la aplicación de un campo magnético externo; pero desafortunadamente el laboratorio Mössbauer no dispone de esta facilidad.

Observando los resultados obtenidos por ME (Tabla 3.2) se advierte que el Nb sustituye mayoritariamente al Zr dentro de la red del  $Zr_3Fe$ , ya que el % at. de Fe permanece casi constante (~ 25 % at.).

### **4.3- Fases de Laves**

#### **4.3.1- Fase $ZrFe_2$**

El compuesto intermetálico  $ZrFe_2$ , caracterizado por la estructura cúbica de Laves tipo  $MgCu_2$  (C15), fue hallado en las muestras  $Zr_{64.5}Nb_{0.5}Fe_{35}$  y  $Zr_{61}Nb_4Fe_{35}$  por DRX y EM. Observando los resultados de ME (Tabla 3.2) advertimos que mediante esta técnica esta fase fue detectada sólo en las muestras  $Zr_{64.5}Nb_{0.5}Fe_{35}$  de fundición y  $Zr_{61}Nb_4Fe_{35}$  tratada térmicamente a  $800^\circ C$ . En el primer caso acepta  $\sim 0.2\%$  at. de Nb en solución y en el segundo  $\sim 1.9\%$  at. La medición cuantitativa no es precisa mediante esta técnica ya que esta fase aparece como precipitados demasiado pequeños, con lo cual puede ser que no se adviertan o que debido a su tamaño al realizar una medición sobre ellos se mida también parte de la matriz, ya que como se mencionó en 2.2.2, el haz de la microsonda cubre un volumen de  $1\ \mu m^3$ .

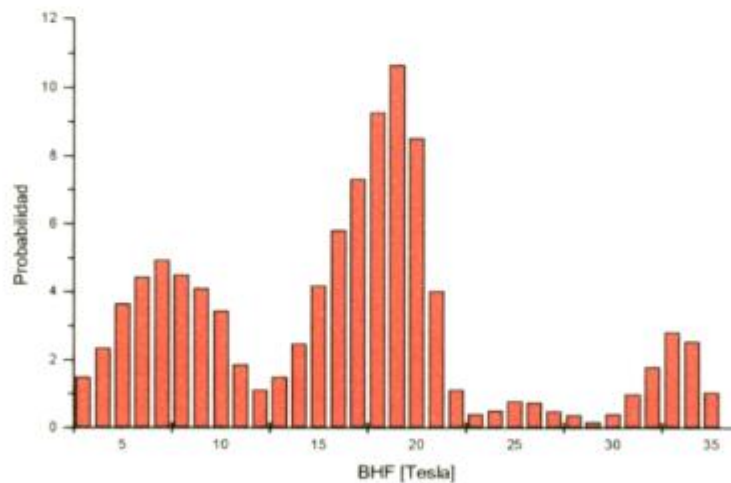
El análisis Mössbauer arroja un patrón de seis líneas debido a este compuesto, que es ferromagnético, el cual fue ajustado con una distribución de campos hiperfinos. El hecho de usar una distribución de campo es, como se mencionó en 2.2.4.5, porque el Fe tiene sitios levemente diferentes en su entorno. El que se encuentre presente más veces será el más probable, por eso para el valor de campo hiperfino en el caso de distribuciones se toma el valor de campo con máxima probabilidad.

El subespectro magnético correspondiente se identifica por sus seis líneas características, las cuales pueden observarse, por ejemplo, en la Figura 4.1.

A modo de ejemplo, la Figura 4.4 muestra la distribución de campo hiperfino para la

muestra  $Zr_{61}Nb_4Fe_{35}$  tratada térmicamente a  $800^{\circ}C$ . En esta distribución se utilizó un perfil de tipo histograma. Se observan tres máximos principales que corresponden a campos promedio de 7, 20 y 33 Tesla aproximadamente. Los valores de campo hiperfino que figuran en la literatura para el  $ZrFe_2$  rondan los 20 Tesla [28],[32], [33]. Nuestra máxima probabilidad está coincidentemente alrededor de los 20 Tesla, con lo cual estamos en presencia del compuesto  $ZrFe_2$ . Sin embargo, el núcleo de Fe en la estructura cúbica de Laves  $ZrFe_2$  posee distintos entornos debidos probablemente a la distribución al azar de los átomos de Zr y Nb en los sitios de la red. En el caso de contribuciones de un campo menor (7 Tesla) el Nb probablemente sustituya a sitios de Fe o de Zr; esto sucede porque el Nb es no magnético, por lo tanto el campo magnético hiperfino disminuye. En el caso de la contribución de campo mayor, el campo de 33 Tesla es característico del Fe  $\alpha$ , lo que sugiere entornos ricos en Fe.

El valor de D.C obtenido es prácticamente cero, lo que condice con una simetría cúbica.



**Figura 4.4:** Distribución de campo hiperfino para la muestra  $Zr_{61}Nb_4Fe_{35}$  t.t. a  $800^{\circ}C$ .

Calculando las áreas relativas de las Gaussianas correspondientes a cada uno de los máximos de la distribución se observa que:

Máximo de la distribución de campo hiperfino [Tesla]	Area relativa [%]
7	32
20	55
33	9

**Tabla 4.5:** Areas relativas de las Gaussianas correspondientes a cada uno de los máximos de la distribución de campo hiperfino.

Esta información sugiere que el entorno rico en Fe es el menos probable y que sería más significativa la contribución no magnética debida a átomos de Nb sustituyendo sitios de Fe o de Zr en la red.

La muestra  $Zr_{61}Nb_4Fe_{35}$  de fundición es tratada aparte porque en ella las fases están fuera del equilibrio termodinámico. La distribución tiene tres máximos (4, 19 y 24 Tesla) pero el más probable es el de menor campo hiperfino. Por esta razón el valor promedio que figura en la Tabla 3.3 para esta muestra no se asemeja a los valores asignados al  $ZrFe_2$ . De todas maneras hemos visto que la misma muestra, luego de ser tratada térmicamente, evolucionó hacia el equilibrio.

Cabe aclarar que en el programa de ajuste usamos distribuciones de campo hiperfino manteniendo los D.C y los C.I independientes.

#### 4.3.2- Fase X

En las muestras analizadas se ha detectado una fase en un amplio rango de composiciones:  $37 \leq \text{Fe} (\% \text{ at.}) \leq 56$ , que acepta tenores de Nb de hasta un 20 % at. Si bien la apariencia de la fase (morfológicamente hablando) es del tipo precipitados pequeños como en el caso del  $\text{ZrFe}_2$ , no se tuvo inconvenientes en detectarla por ME ya que los precipitados eran del orden de 4 o 5  $\mu\text{m}$ , o sea, mayores que el diámetro del haz de la microsonda.

No pudo determinarse su estructura cristalina mediante DRX. Sin embargo, suponemos que las líneas sin identificar que figuran en la Tabla 3.1, corresponderían a esta fase. En este caso la EM resultó muy útil. Habiendo fijado los parámetros correspondientes al resto de las fases se pudieron obtener los parámetros hiperfinos de esta fase a la que denominamos X. El amplio rango de composiciones que abarca produce distintos valores para los D.C correspondientes (entre 0.31 y 0.40 mm/s aproximadamente), mostrando estos valores que el Fe no tiene simetría cúbica puntual. El incremento de D.C cuando aumenta la concentración de Fe (ver Tablas 3.2 y 3.3) es consistente con el modelo de Watson y col. [34]. De acuerdo a ese modelo, la introducción de átomos de Fe en la red disminuye el efecto de apantallamiento que tienen los electrones de conducción sobre la contribución de G.C.E de la red, resultando en valores mayores de D.C.

El espectro a temperatura ambiente es un doblete paramagnético con C.I  $\sim -0.27$  mm/s. El valor de C.I sugiere una considerable transferencia electrónica de los átomos de Nb a los átomos de Fe, haciendo que la densidad de electrones  $s$  en el núcleo de Fe crezca y el C.I disminuya respecto del Fe  $\alpha$ .

Es importante notar que los parámetros hiperfinos característicos de esta fase son

coincidentes con los correspondientes a una fase de Laves hexagonal de tipo  $MgZn_2$  (C14) [35]. Este resultado no discreparía con otros autores [1], [2] que informaron sobre la presencia de precipitados de estructura cristalina hexagonal en un amplio rango de composiciones en la región central del diagrama Zr-Nb-Fe.

En el caso de la muestra  $Zr_{64.5}Nb_{0.5}Fe_{35}$  tratada térmicamente a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  esta fase se halla en muy escasa proporción, por eso no fue detectada por ME, con lo cual no será considerada al proponer el diagrama de fases (4.5).

#### 4.4 – Resumen

Se resumen en la Tabla 4.6 aquellas fases que los resultados indican como tendientes al equilibrio:

MUESTRA	FASES EN EQUILIBRIO
$Zr_{64.5}Nb_{0.5}Fe_{35}$	$ZrFe_2 - Zr_2Fe - \Lambda$
$Zr_{61}Nb_4Fe_{35}$	$ZrFe_2 - \Lambda - X$
$Zr_{55}Nb_{10}Fe_{35}$	$\Lambda - X$
$Zr_{50}Nb_{15}Fe_{35}$	$\Lambda - X$

**Tabla 4.6:** Fases presentes en cada una de las muestras.

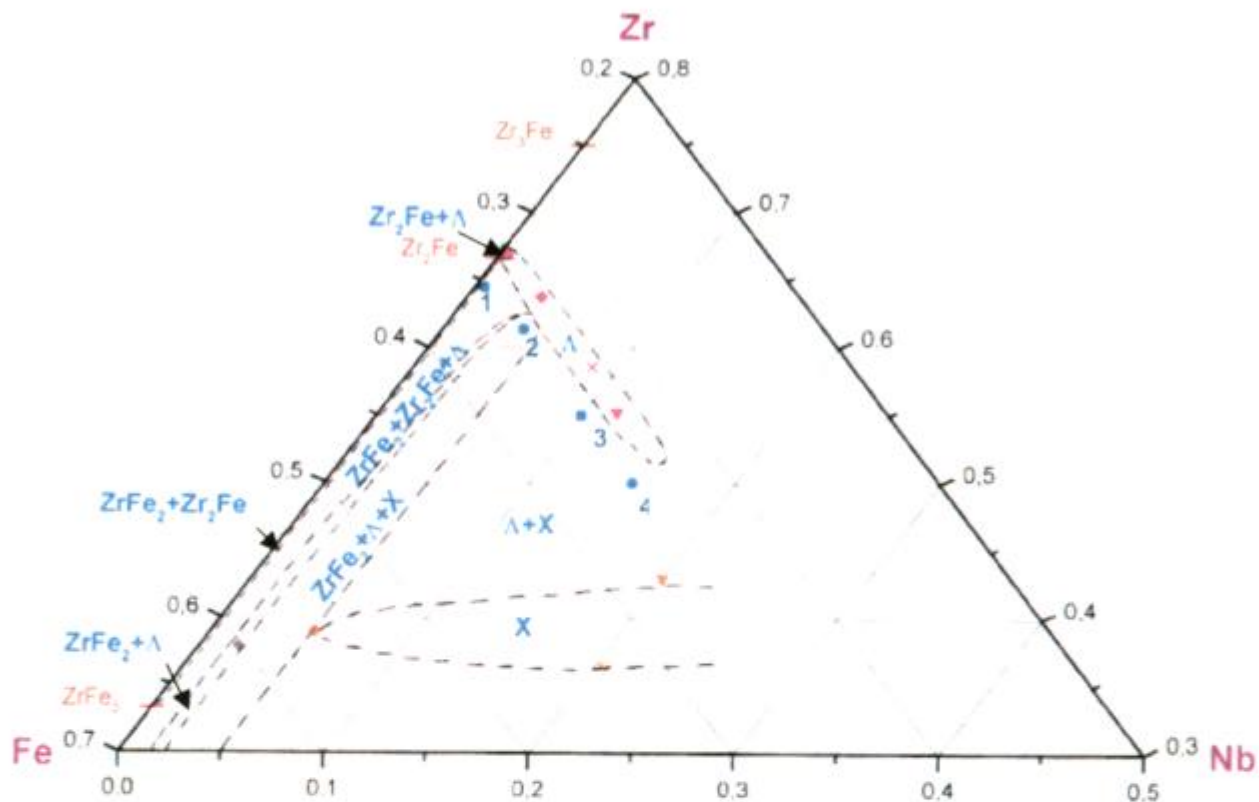
## CAPITULO 5: Conclusiones

---

- Se identificó la fase ternaria  $\Lambda$ , que presenta una estructura cristalina cúbica de tipo  $Ti_2Ni$  y que proviene de la transformación que ocurre en la fase tetragonal  $Zr_2Fe$  en presencia de Nb. Su rango de composición en las muestras estudiadas es:  
(55.2 - 66.8) % at. Zr, (0.5 - 11.6) % at. Nb, (32.6 - 33.2) % at. Fe.  
Esta fase tiende a ser mayoritaria a medida que en las muestras crece el contenido de Nb.
- Se encontró que la fase  $Zr_2Fe$  aceptaría en solución hasta aproximadamente un 0.5 % at. de Nb.
- De las dos primeras conclusiones se desprende que el campo bifásico  $Zr_2Fe+\Lambda$  sería estable en el rango (0.5 - 3.5) % at. Nb.
- Se identificó la fase X de composición (37 – 56) % at. Fe, y que acepta tenores de Nb de hasta un 20% at. en las muestras estudiadas.
- Se asignaron y justificaron valores para los parámetros Mössbauer correspondientes a la fase X, que hasta el momento no figuraban en la literatura (CI: -0.27 mm/s, QS: 0.31-0.40 mm/s).
- Se sugiere mediante el conocimiento de los parámetros hiperfinos característicos que la fase X tendría una estructura cristalina hexagonal de Laves del tipo  $MgZn_2$  (C14).

- En el compuesto  $(Zr+Nb)Fe_2$  la distribución de campos hiperfinos indica que el Fe tiene entornos distintos debido a la distribución al azar de los iones Nb y Zr, siendo muy probable que el Nb esté sustituyendo sitios de Fe o Zr en la red.
- Las diferencias en magnitud entre los C.I de las aleaciones metálicas presentes no son grandes. Esto se debería a que al pensar en una estructura de bandas el número efectivo de electrones  $s$  no se modifica demasiado, la deformación en presencia de electrones  $d$  sería pequeña en este caso.
- La Espectroscopía Mössbauer, debido a su gran sensibilidad, pudo detectar fases aún en casos en los que éstas se hallaban en escasa proporción en la muestra estudiada. Por ejemplo la fase X en el caso de la muestra  $Zr_{64.5}Nb_{0.5}Fe_{35}$  y la fase  $Zr_3Fe$  en las muestras  $Zr_{61}Nb_4Fe_{35}$  y  $Zr_{50}Nb_{15}Fe_{35}$  tratadas térmicamente a  $800^\circ C$ .
- Complementando las técnicas utilizadas se obtuvo la información necesaria para la caracterización y posterior análisis de las fases.
- Es probable que la presencia de Nb haga que el compuesto  $Zr_3Fe$  sea más difícil de disolver y por esta razón no se eliminan en su totalidad las trazas provenientes de inhomogeneidades durante la fundición.

A continuación se resumen las fases asignadas a cada una de las muestras en un esquema del diagrama de fases a  $800^\circ C$ :



Esquema del diagrama de fases Zr-Nb-Fe a 800°C.

- 1:  $Zr_{68.3} Nb_{1.7} Fe_{30}$
- 2:  $Zr_{87.8} Nb_{2.2} Fe_{10}$
- 3:  $Zr_{89.5} Nb_{0.9} Fe_{9.6}$
- 4:  $Zr_{97.0} Nb_{2.4} Fe_{0.6}$

Resultados obtenidos por microsonda electrónica:

Símbolo	Muestra	Color	Fase
▲	1	■	Λ
◆	2	■	X
×	3	■	ZrFe <sub>2</sub>
▼	4	■	Zr <sub>2</sub> Fe

## APENDICE

---

[21], [22], [23], [24] y [25]

### **A.1 - Introducción**

La espectroscopía Mössbauer es una herramienta sumamente útil y rica, que nos permite combinar dos disciplinas: la física nuclear y la física del estado sólido. Fue Rudolf Mössbauer quien en 1957, durante su trabajo de grado en Heidelberg descubrió la “emisión libre de retroceso” y la “absorción resonante” de los rayos gama en un sólido, siendo éstos los pilares para la construcción del denominado “efecto Mössbauer”. Sus trabajos mostraron que ciertas energías asociadas con el retroceso de un núcleo, debido a la emisión de un rayo gama de baja energía, no necesariamente eran mayores que las energías de unión química, que son del orden de 1-10 eV, o que las energías características de las vibraciones de la red, que están entre  $10^{-2}$  y  $10^{-1}$  eV.

### **A.2 - Líneas de emisión y absorción de rayos gama en el efecto de resonancia**

Se produce una resonancia nuclear gama cuando los rayos gama provenientes de la desexcitación de un núcleo emisor son absorbidos resonantemente por un núcleo idéntico que se encuentra en su estado fundamental.

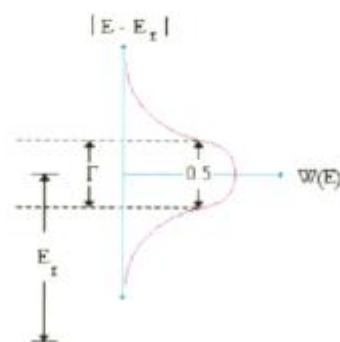
A las transiciones entre niveles de energía definidos se les asocia la presencia de un espectro de líneas característico. En el caso de las transiciones entre niveles de energía

nucleares para los rayos gama emitidos o absorbidos, el nivel excitado queda determinado por la energía de excitación resonante,  $E_r$ , y el ancho natural de la línea,  $\Gamma$ . Si el estado excitado puede decaer de diversas maneras, el nivel excitado total con ancho  $\Gamma$  será igual a la suma de todos los anchos parciales,

$$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \dots = \sum \Gamma_i$$

Consideremos un sistema con un solo nivel excitado y tomemos la probabilidad de excitación del nivel igual a 1 cuando el sistema tiene exactamente la energía de resonancia  $E_r$ . La forma de la línea espectral estará dada por la fórmula de dispersión de Breit-Wigner,

$$W(E) = [1 + (E - E_r / \Gamma/2)^2]^{-1} \quad (A.1)$$



**Figura A.1:** Transición cuántica, ancho natural y forma de la línea espectral.

De manera que tenemos una línea también llamada Lorentziana.

Algo análogo sucede con la absorción.

La absorción resonante es pues la convolución de la probabilidad de emisión con la de absorción.

La sección eficaz de absorción resonante depende de la energía,

$$\sigma(E) = \sigma_0 W(E) \quad (\text{A.2})$$

donde

$$\sigma_0 = \lambda^2 / 2\pi (1 + 2 I_e / 1 + 2 I_f) (1 / 1 + \alpha), \text{ es la sección eficaz máxima.} \quad (\text{A.3})$$

$I_e$  e  $I_f$  : espines nucleares de los estados excitado y fundamental respectivamente.

$\lambda$  : longitud de onda del rayo gama.

$\alpha$  : coeficiente de conversión interna, que es el cociente entre la cantidad de decaimientos por electrones de conversión y la cantidad de emisión gama.

Como la energía es inversamente proporcional a  $\lambda$ , la probabilidad de absorción resonante aumenta para energías bajas y valores pequeños de  $\alpha$ .

### **A.3 - Emisión de rayos gama**

Supongamos un átomo libre, de masa  $M$ , que está emitiendo y que se mueve con velocidad  $v$ . Debido a la conservación del momento lineal, después de la emisión del rayo gama en la dirección  $x$ , tendremos,

$$Mv_x = E/c + M(v_x + u) \quad (\text{A.4})$$

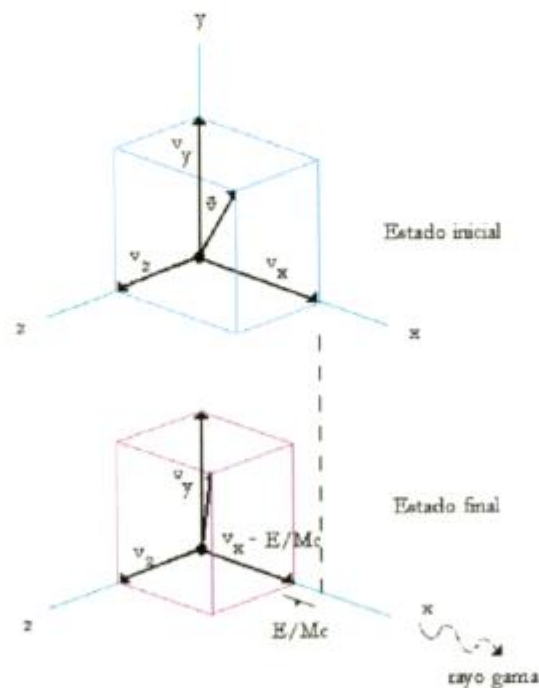
$$Mv_y = Mv_y$$

$$Mv_z = Mv_z$$

donde,

$E/c$  : momento lineal del rayo gama

$u$  : velocidad de retroceso, que se supone suficientemente pequeña como para hacer un tratamiento no relativista.



**Figura A.2:** Conservación del momento lineal para un átomo libre que emite radiación gama.

De la ecuación (A.4) vemos que

$$Mu = -E/c$$

$$u = -E/cM, \text{ independiente de la velocidad inicial del átomo.}$$

También se puede plantear la conservación de la energía,

$$E_0 + 1/2.M[v_x^2 + v_y^2 + v_z^2] = E + 1/2.M[(v_x + u)^2 + v_y^2 + v_z^2] \quad (\text{A.5})$$

donde  $E_0$  : energía del núcleo antes de la emisión del rayo gama

$E$  : energía del rayo gama.

De la ecuación (A.5)

$$E_0 - E = 1/2.Mu^2 + Mu.v_x$$

y asignando

$$\delta E = E_0 - E$$

$$E_R = 1/2.Mu^2 = E^2/2Mc^2 \quad (\text{A.6})$$

se obtiene

$$\delta E = E_R - Ev_x/c$$

donde  $E_R$  es la energía de retroceso del átomo libre, que es independiente de la velocidad inicial, y el término lineal en la velocidad es el efecto Doppler debido al movimiento del núcleo.

Para tener una idea de la magnitud de esta energía de retroceso, tomemos por ejemplo un rayo gama de 14 keV y un núcleo con número másico 100, entonces

$$E_R = (14 \times 10^3 \text{ eV})^2 \times 6.03 \times 10^{26} / 2 \times 100 \text{ kg} \times (3 \times 10^8 \text{ m/s})^2 \sim 10^{-3} \text{ ev},$$

recordando que  $1 \text{ Mev} = 1 \times 10^6 \text{ ev} = 1.6 \times 10^{-13} \text{ J}$  y calculando la masa en kg como el cociente entre el número másico y  $N_A$ .

$N_A$  : numero de Avogadro =  $6.03 \times 10^{26} \text{ (kg-mol)}^{-1}$ .

Luego, se observa que la pérdida de energía es muy pequeña, aunque es apreciable si se la compara con el ancho de línea natural del rayo gama,  $\Gamma$ , que se relaciona con la vida del estado excitado en el cual se encuentra el núcleo,  $\tau$ , a través del principio de incerteza

$$\Gamma \tau = h$$

donde  $\tau \approx \ln 2 \times \tau_{1/2}$

$\tau_{1/2}$  : tiempo hasta que la actividad se reduce a la mitad.

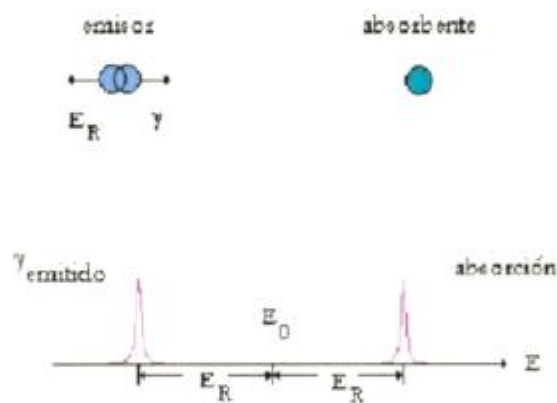
Para una vida media típica con  $\tau_{1/2} = 10^{-7} \text{ seg}$ , se puede estimar el valor de  $\Gamma$

$$\Gamma = 0.693 h/\tau_{1/2} = 4.6 \times 10^{-9} \text{ eV.}$$

Este valor es mucho menor que la energía de retroceso.

Sucede lo mismo en la absorción de radiación gama, sólo que el corrimiento en energía debido al retroceso,  $E_R$ , es en sentido contrario al sufrido en la emisión.

Como la absorción resonante consiste en la convolución de las líneas de emisión y absorción de radiación gama, se deduce que bajo estas condiciones no se observará.



**Figura A.3:** La absorción resonante no es posible si  $E_R$  excede al ancho de la línea.

Por lo tanto debe compensarse la pérdida por retroceso para lograr la coincidencia de las líneas de emisión y absorción y así poder ver el fenómeno de absorción resonante. En un sistema de átomos libres hay que considerar el ensanchamiento del rayo gama debido a la agitación térmica.

Los átomos se mueven con velocidad  $v$ , entonces la energía de radiación emitida se incrementará en una cantidad  $Ev/c$ , llamada energía Doppler  $E_D$ . Para un gas ideal a temperatura  $T$ , se sabe que la energía cinética estará dada por :

$$\frac{1}{2} kT = \frac{1}{2} M \langle v^2 \rangle$$

con  $k$  : constante de Boltzman =  $1.38 \times 10^{-23}$  J/K

J : Joules.

K : grados Kelvin.

Con lo cual

$$E_D = E/c (kT/M)^{1/2} = 2 (E_R kT)^{1/2}.$$

En el ejemplo citado con anterioridad para un rayo gama de 14 keV y un núcleo con número másico 100, a temperatura ambiente,

$$E_D = 2 (10^{-3} \text{ ev} \times 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \times 300 \text{ K})^{1/2} \approx 2 \times 10^{-2} \text{ ev},$$

Esta cantidad es mucho mayor que el ancho de línea natural del rayo gama. Luego, incrementando  $T$  podrán ensancharse las líneas de emisión y absorción y de esta manera se superpondrán, compensando el retroceso y produciéndose finalmente la absorción

resonante nuclear. Esto se da en la fluorescencia.

Si ahora se deja de lado la suposición de átomo libre y se considera un átomo ligado, con energía de unión  $E_u$ , que es lo que en realidad sucede cuando se estudia una red sólida, pueden presentarse tres casos:

- 1-  $E_R > E_u$  → el átomo será desalojado de su sitio, entonces se puede considerar como un átomo libre.
- 2-  $E_F < E_R < E_d$  → el átomo permanecerá en su sitio y disipará su  $E_R$  calentando la red.  
 $E_F$  : energía de las vibraciones de la red (de los fonones)  
 $E_d$  : energía de desplazamiento
- 3-  $E_R < E_F$  → se originará el **efecto Mössbauer**, que no es ni más ni menos que una **absorción resonante sin retroceso y sin ensanchamiento Doppler**.

Ahora nos concentraremos entonces, en este último caso.

#### **A.4 - Efecto Mössbauer**

Sea el caso de un sólido caracterizado por  $3N$  modos vibracionales con la misma frecuencia,  $\omega$ , donde  $N$  es el número de átomos en el sólido. Su estado sólo podrá cambiar mediante la absorción o emisión de cuantos de energía  $h\omega$  ( $\sim 10^{-2}$  eV). Entonces, además de la emisión de un rayo gama habrá una transferencia de energía fonónica a la

red. Si se hace un promedio para varios procesos de emisión se verá que la energía transferida en cada evento coincide con la energía de retroceso del átomo libre. Como  $E_R \ll \hbar\omega$ , de manera que a lo sumo puede transferirse un fonón, se puede escribir

$$E_R = (1-f)\hbar\omega$$

donde  $f$  es la fracción de eventos que sucede sin excitar la red, o sea, sin que haya intercambio de fonones con la red.

Luego,

$$f = 1 - E_R/\hbar\omega \quad (\text{A.7})$$

será la cantidad de eventos que darán lugar al efecto Mössbauer.

Si ahora se asimila esta situación al estudio de la dispersión de rayos x o neutrones, se debe tener en cuenta que la expresión equivalente para la fracción de eventos de cero fonones (no hay excitación en la red) corresponde a la fracción de procesos de dispersión elástica

$$f = \exp[-4\pi^2 \langle x^2 \rangle / \lambda^2] = \exp[-\kappa^2 \langle x^2 \rangle]$$

donde  $\lambda$  : longitud de onda del cuanto gama

$$\kappa = 2\pi/\lambda = E/\hbar c$$

$\langle x^2 \rangle$  : componente del valor medio de la amplitud vibracional del núcleo emisor en la dirección del rayo gama, característica asociada con la rigidez de la red.

Por lo tanto se ve que  $f$  será mayor cuando la energía del cuanto gama sea pequeña y también cuando  $\langle x^2 \rangle$  sea pequeño, de manera que haya rigidez en la unión del átomo a la red.

Para obtener un valor de  $f$  del orden de la unidad, se requiere que

$$\kappa^2 \langle x^2 \rangle \ll 1$$

Se pueden comparar las expresiones obtenidas en el caso del sólido y en el de dispersión elástica si para esta última expandimos la exponencial para  $\kappa^2 \langle x^2 \rangle \ll 1$ , entonces

$$f \approx 1 - \kappa^2 \langle x^2 \rangle = 1 - E^2 / h^2 c^2 \langle x^2 \rangle$$

y usando (A.6)

$$f \approx 1 - 2ME_R / h^2 \langle x^2 \rangle$$

Recordar que para un oscilador armónico

$$\Delta p \cdot \Delta x = (n+1/2)h = (\langle p^2 \rangle \langle x^2 \rangle)^{1/2}$$

y

$$\langle p^2 \rangle / 2M = 1/2 \cdot E_{\text{total}} = 1/2(n+1/2)h\omega.$$

Finalmente

$$f = 1 - E_R / h\omega(1+2n) \quad (\text{A.8})$$

que en el límite de bajas temperaturas, cuando  $n = 0$ , se reduce a (A.7).

También puede deducirse que la fracción sin retroceso decrece cuando crece la temperatura, ya que:  $E_{\text{total}} + 3/2kT = (n + 1/2) h\omega$ .

El interés en usar el efecto Mössbauer radica en su alta precisión, ya que los anchos de línea característicos de los espectros son pequeños. Por ello es útil en la determinación de las interacciones hiperfinas producidas por los electrones que rodean al núcleo. Se puede estimar una medida del ancho de línea considerando la relación entre el ancho y la energía total del rayo gama, por ejemplo para una energía de 14 keV y una vida media nuclear típica de  $10^{-7}$  segundos, este valor es  $10^{-13}$ . Esto hace que sea la radiación electromagnética más precisa que se pueda lograr para las experiencias.

La posibilidad de producir el efecto Mössbauer se da en varios isótopos estables que combinan vidas medias y energías adecuadas en su primer estado excitado. Algunos de ellos se listan en la Tabla A.1.

Tabla A.1: Tabla periódica de los isótopos Mössbauer.

De todos estos isótopos el más utilizado, debido a sus propiedades favorables, es el  $Fe^{57}$ .  
 Proviene del decaimiento del  $Co^{57}$

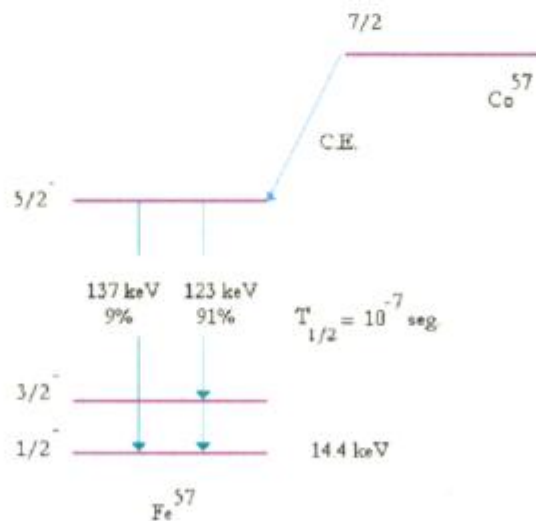


Figura A.4: Decaimiento del  $Co^{57}$  en  $Fe^{57}$ .

También hay que considerar la sección eficaz máxima de absorción del rayo gama, a la que en (A.3) denominamos  $\sigma_0$

$$\sigma_0 = \lambda^2 / 2\pi (1 + 2I_e / 1 + 2I_f) (1 / 1 + \alpha)$$

donde

$I_e, I_f$ : espín nuclear de los estados excitado y fundamental respectivamente

$\lambda$ : longitud de onda del rayo gama.

$\alpha$ : coeficiente de conversión interna de la transición gama, que para el  $\text{Fe}^{57}$  es 8.17.

En el  $\text{Fe}^{57}$  esta sección eficaz es de  $2.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$ , alrededor de 200 veces más grande que la del proceso de absorción fotoeléctrica, que es el que le sigue en importancia. Como resultado, el proceso de absorción resonante domina aún en los casos en los que el isótopo resonante se encuentre en pequeña cantidad en el absorbente.

Sin embargo también hay que tener en cuenta la sección eficaz de la radiación emitida. En la aproximación de absorbente delgado (ver 2.2.4.4), se sabe experimentalmente que ambas pueden representarse mediante una Lorentziana, que provee la forma de las líneas de absorción y emisión, a través de la fórmula de Breit-Wigner, ver ecuación (A.1).

En definitiva,

$$\sigma(E) = \sigma_0 [1 + 4(E - E_0 / \Gamma_F + \Gamma_A)^2]^{-1}$$

donde  $E_0$  : energía de la transición nuclear

$\Gamma_A$  : ancho del pico de resonancia para la absorción máxima (ancho de línea del absorbente).

$\Gamma_F$  : ancho del pico de resonancia para la emisión máxima (ancho de línea de la fuente).

Se ve que los anchos de línea de la fuente y del absorbente se suman, entonces si se logra el ancho de línea natural para ambos, el ancho de línea del efecto Mössbauer será justamente el doble del que tiene el rayo gama.

## Referencias

---

- [1] Markelov, V.A.; Ratikov, V.Z.; Nikulin, S.A.; Goncharev, V.I.; Shishov, V.N.; Gusev, A.Yu. and Chernokov, V. "Changes in the microstructure of the alloy of Zirconium with Tin, Niobium and Iron during deformation and heat treatment". *The Physics of Metals and Metallography*. Vol.77, N° 4, págs. 380-387 (1994).
- [2] Shishov, V.N.; Nikulina, A.V.; Markelov, V.A.; Peregud, M.M.; Kozlov, A.V.; Averin, S.A.; Kolbenkov, S.A.; and Novoselov, A.E., in: *Zirconium in the Nuclear Industry, 11<sup>th</sup> International Symposium, ASTM STP 1295*, eds.E.R. Bradley y G.P. Sabol, pág. 603 (1996).
- [3] Arias, D.; Granovsky M.S. and Abriata J. "Phase Diagrams of Binary Iron Alloys". H. Okamoto ed. *ASMI, Materials Park*. Págs. 467-472 (1993).
- [4] Nevitt, M.V.; Downey J.W.; Morris, R.A. "A further study of Ti<sub>2</sub>Ni-type phases containing Titanium, Zirconium or Hafnium". *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. Vol. 218, págs. 1019-1023 (1960).
- [5] Lena, E. Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales. Instituto de Tecnología. U.N.S.A.M - C.N.E.A.. Dirección : Dra. Delia Arias - Dra. Marta Granovsky (1998).

- [6] Ramos, C. Tesis de Licenciatura en Cs. Físicas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. Dirección: Dra Marta Granovsky – Dra. Celia Saragovi (1998).
- [7] Ramos, C.; Saragovi, C.; Granovsky, M. and Arias, D. "Mossbauer Spectroscopy of the Zr-rich region in Zr-Nb-Fe alloys with low Nb content". *Hyperfine Interactions*, 122 págs. 201-207 (1999).
- [8] Massalski, T.B. "Binary Alloy Phase Diagrams". American Society for Metals. Metals Park, OH (1986).
- [9] Villars, P. and Calvert, L.D. "Pearson's Handbook of Crystallographic Data - for intermetallic phases". ASM International, The Materials Information Society, Materials Park.
- [10] Okamoto, H. "Nb-Zr (Niobium-Zirconium)". *Journal of Phase Equilibria*. Vol.13, N°5, pág. 577 (1992).
- [11] Okamoto, H. "Fe-Nb (Iron-Niobium)". *Journal of Phase Equilibria*. Vol.14, N°5, págs. 650-652 (1993).
- [12] Alekseeva, Z.M.; Korotkova, N.V. "Isothermal sections of state diagram of Zr-Nb-Fe in the temperature range 1600-850°C". *Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Metally* N° 1, págs. 199-205 (1989).

- [13] Korotkova, N.V.; Alekseeva, Z.M. "Topology of the Zr-Nb-Fe phase diagram in the range 500-800°C". *Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Metally* N° 3, págs. 207-214 (1989).
- [14] Phase Diagrams of Ternary Fe Alloys. *Indian Inst. Met. Calcutta. Part 6*, pág. 1031 (1992).
- [15] Granovsky, M.S. "Fases precipitadas en Zircaloy – 4, Fases de Laves". Tesis doctoral UNLP (1993).
- [16] Cullity, B.D. "Elements of X Ray Diffraction". Addison-Wesley ed. (1959).
- [17] "International Centre for Diffraction Data"(1987).
- [18] Werner, K.; Gert, N. Powdercell 2.0 beta. BAM. Berlin, Alemania (1999).
- [19] Vigna, G. "Caracterización Puntual de los Materiales por Microsonda Electrónica". Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales. Instituto de Tecnología, Universidad Nacional de General San Martín (1995).
- [20] Ipohorsky, M. "Microscopía Electrónica de Barrido". Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales. Instituto de Tecnología, Universidad Nacional de General San Martín (1995).

[21] Wertheim, G.K. "Mössbauer Effect: Principles and Applications". Academic Press Inc. (1964).

[22] Greenwood, N.N.; Gibb, T. C. "Mössbauer Spectroscopy". Chapman & Hall Ltd. London (1971).

[23] Saragovi, C. "Estudio Mössbauer de los óxidos cerámicos  $(TR)Ba_2(Cu,Fe)_3O_{7+\delta}$ ". Tesis doctoral UBA (1990).

[24] Gonser U. "Mössbauer Spectroscopy". Microscopic Methods in Metals. Springer-Verlag. Cap. 13, Vol. 40 (1986).

[25] Preston, R.S.; Hanna, S.S. and Heberle J. "Mössbauer Effect Data Index 1958-1965". North America Aviation Science. Center Thousand Oaks. California.

[26] Long, G. "The ideal Mössbauer Effect absorber thickness". Mössbauer Effect Reference and Data Journal. Vol. 6, N°2, págs. 42-49 (1983).

[27] Brand, R. Programa Normos (1989).

[28] Aubertin, F.; Gonser, U.; Campbell, S.J. and Wagner, H.G. "An Appraisal of the Phases of the Zirconium-Iron System". Zeitschrift für Metallkunde. Vol. 76, N°4, págs. 237-244 (1985).

- [29] Ramos, C; Saragovi, C.; Granovsky, M. and Arias, D. "Mössbauer Spectroscopy studies of some intermetallics in the Zr-Nb-Fe system". International Symposium on the Industrial Applications of the Mössbauer Effect. Virginia, USA (2000).
- [30] "Atomic Size Parameters for the Elements". Bulletin of Alloy Phase Diagrams. Vol. 2, N°4, pág. 527 (1982).
- [31] Igrushin, V.V.; Kirichenko, V.G.; Petel'guzov, I.A. and Chekin, V.V. Phys. Met. Metallogr. Vol.55, N°6, págs. 92-98 (1983).
- [32] Labenski de Kanter, F.; Saragovi Badler, C.; Granovsky, M. and Arias, D. "Applications of the Mössbauer Effect". World Scientific, Singapore, págs. 246 - 253 (1992).
- [33] Paesano Jr., A.; Teixeira, S.R. and Amaral, L. Hyperfine Interactions 83, págs. 333 - 339 (1994).
- [34] Watson, R.E.; Gossard, A.C. and Iaffet, I. Phys. Rev. 140, pág. A375 (1965).
- [35] Smith, A.W. and Rawlings, R.D. "A Mössbauer Effect Study of the Laves Phase NbFe<sub>2</sub>". Phys. Stat. Sol. (a) 22, págs. 491-499 (1974).

## Agradecimientos

---

Quisiera agradecer a todas las personas que, de una manera u otra, han hecho su aporte a este trabajo:

- En primer lugar a las autoridades del Instituto de Tecnología “Jorge A. Sabato” por brindarnos la posibilidad de una beca para continuar nuestra formación. Muy especialmente a la Dra. Alicia Sarce quien además de dirigir la Maestría con total eficacia siempre se ha preocupado por nosotros a nivel humano con mucha calidez.
- A todos los profesores que han dictado sus módulos con dedicación y nos han enseñado la importancia de la investigación científica y tecnológica.
- A mis compañeros de curso: Joaquín, Javier, Requena, Rodolfo, Cristina, Natalia, Pablo, Lasorsa, Charlie, Rubén, Félix y Oscar. Durante un año hemos compartido buenas y malas, nos divertimos, estudiamos juntos y llegamos a constituir una especie de familia en la cual cada uno tenía su rol. Puede pasar el tiempo pero siempre nos vamos a querer y a recordar.
- A las Dras. Marta Granovsky y Celia Saragovi, quienes me dirigieron y me enseñaron la actitud de un verdadero profesional, confiando en mis aptitudes y apoyándome en todo momento. Después de tantos años de trabajo en conjunto también nos une mucho afecto.
- A Angel Carnero, por ser un extraordinario compañero a quien aprecio y valoro, con quien se puede contar en todo momento.

- Al personal administrativo del Instituto por ocuparse de nuestros asuntos, especialmente a Edith Laiker.
- A Ramón Castillo Guerra y Ricardo por enseñarme y ayudarme en todo lo que a metalografía se refiera y por su simpatía.
- A Víctor por su colaboración en las mediciones con microsonda y a Rubén González por haberme enseñado las bases para el manejo del equipo y ser tan buen compañero.
- A Adriana Domínguez y Sara Novas por la operación del microscopio electrónico de barrido y las charlas.
- A Claudio Di Grillo y Daniel Hermida por los diagramas de difracción de rayos X y por la amabilidad con que siempre me han tratado.
- A la Dra. Delia Arias por estar siempre que la necesité, por la experiencia que es capaz de transmitir a las generaciones que se están iniciando y, sobre todo, por su afecto.
- Quisiera recordar a mis compañeros que han levantado vuelo hacia otras tierras u horizontes pero que siempre estarán presentes: Ana Mijovilovich, Daniel Rodríguez Sierra, Alejandro Monastra y Andrés Arazi.
- A mis actuales compañeros de laboratorio, Hernán Causevic, Pablo Vázquez e Isabel Raspini, a quienes les deseo mucho éxito en sus respectivas tareas.