



**Universidad Nacional Mayor de San Marcos**

**Universidad del Perú. Decana de América**

Dirección General de Estudios de Posgrado

Facultad de Ciencias Físicas

Unidad de Posgrado

**Estudio de la influencia del proceso de nano-  
estructuración sobre las propiedades estructurales,  
magnéticas y mecánicas del intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$**

**TESIS**

Para optar el Grado Académico de Magíster en Física  
con mención en Física del Estado Sólido

**AUTOR**

Sarina Alfa GÁLVEZ BREÑA

**ASESOR**

Dr. Carlos Vladimir LANDAURO SÁENZ

Lima, Perú

2020



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

## Referencia bibliográfica

---

Gálvez, S. (2020). *Estudio de la influencia del proceso de nano-estructuración sobre las propiedades estructurales, magnéticas y mecánicas del intermetálico  $Al_5Fe_2$* . [Tesis de maestría, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ciencias Físicas, Unidad de Posgrado]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.

---

## Hoja de metadatos complementarios

Código ORCID del autor	<a href="https://orcid.org/0000-0003-1458-8151">https://orcid.org/0000-0003-1458-8151</a>
DNI o pasaporte del autor	70485422
Código ORCID del asesor	<a href="https://orcid.org/0000-0002-1361-7355">https://orcid.org/0000-0002-1361-7355</a>
DNI o pasaporte del asesor	09613168
Grupo de investigación	Grupo de investigación de Sistemas Complejos Funcionalizados
Agencia financiadora	Perú FONDECYT (CONCYTEC) Círculo de investigación e innovación de materiales avanzados para la industria y biomedicina #011-2014
Ubicación geográfica donde se desarrolló la investigación	Perú, Lima, Lima, Cercado de Lima, Calle Germán Amézaga 375. Latitud: -12.06 Longitud: -77.08
Año o rango de años en que se realizó la investigación	2015-2017
Disciplinas OCDE	Física de la materia condensada <a href="https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#1.03.02">https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#1.03.02</a>



UNMSM

Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Facultad de Ciencias Físicas

Vicedecanato de Investigación y Posgrado

Unidad de Posgrado

“Año de la Universalización de la Salud”

**ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS EN LA MODALIDAD VIRTUAL PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE MAGISTER EN FÍSICA CON MENCIÓN EN FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO**

Siendo las 17:00 horas del 06 de noviembre de 2020, en la Sala de Sesión Virtual de la Unidad de Posgrado de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, presidido por el señor Dr. Víctor Antonio Peña Rodríguez como presidente, y con la presencia de los siguientes miembros del Jurado Examinador:

Dr. Víctor Antonio Peña Rodríguez	(Presidente)
Dr. Francisco Rumiche Zapata	(Miembro integrante)
Dra. Laura Natalia Serkovic Loli	(Miembro integrante)
Dr. Arles Gil Rebaza	(Miembro integrante)
Dr. Luis Avilés Félix	(Miembro integrante)
Dr. Jesús Félix Sánchez Ortiz	(Miembro integrante)
Dr. Carlos Vladimir Landauro Sáenz	(Asesor)

Para la sustentación oral y pública de la tesis para optar el Grado Académico de Magister en Física con mención en Física del Estado Sólido, de la Bachiller Sarina Alfa Gálvez Breña con código de matrícula N°15137019.

Después de darse lectura al expediente de Grado, en el que consta haberse cumplido con todas las disposiciones reglamentarias, los señores miembros del Jurado Examinador, atendieron a la exposición de la tesis titulada:

**“Estudio de la Influencia del Proceso de Nano-estructuración sobre las Propiedades Estructurales, Magnéticas y Mecánicas del Intermetálico  $Al_5Fe_2$ ”**

Concluida la exposición de la candidata y luego de las preguntas de rigor por parte del Jurado Examinador, el presidente y los miembros del Jurado Examinador pasaron a otra sala virtual para la deliberación y calificación por parte del Jurado.

Al término de la deliberación del Jurado Examinador el Dr. Víctor Antonio Peña Rodríguez, invitó a los miembros del Jurado Examinador a pasar a la Sala de Sesión Virtual, para dar lectura al resultado de la deliberación. Obteniendo como resultado la calificación de:

<b>EXCELENTE</b>	<b>19</b>	<b>DIECINUEVE</b>
(MENCIÓN)	(NUMERO)	(LETRAS)

A continuación, el Presidente del Jurado Examinador entrega el Acta de Sustentación de Tesis a la Unidad de Posgrado para continuar el trámite correspondiente del Grado Académico de Magister en Física con mención en Física del Estado Sólido a la Bachiller Sarina Alfa Gálvez Breña.

Siendo las 19:11 horas, se levantó la sesión.

Los miembros del Jurado Examinador suscriben el Acta de sustentación de tesis en la Ciudad de Lima, a los 06 días del mes de noviembre de 2020.



**Universidad Nacional Mayor de San Marcos**  
Universidad del Perú. Decana de América  
**Facultad de Ciencias Físicas**  
**Vicedecanato de Investigación y Posgrado**  
**Unidad de Posgrado**  
“Año de la Universalización de la Salud”

---

**Dr. Víctor Antonio Peña Rodríguez**  
**PRESIDENTE**

**Dr. Francisco Rumiche Zapata**  
**MIEMBRO INTEGRANTE**

**Dra. Laura Nataña Sekovic Loli**  
**MIEMBRO INTEGRANTE**

**Dr. Arles Gil Rebaza**  
**MIEMBRO INTEGRANTE**

**Dr. Luis Avilés Félix**  
**MIEMBRO INTEGRANTE**

**Dra. Jesús Félix Sánchez Ortiz**  
**MIEMBRO INTEGRANTE**

**Dr. Carlos Vladimír Landauro Sáenz**  
**ASESOR**



**UNMSM**

**Universidad Nacional Mayor de San Marcos**

Universidad del Perú. Decana de América

**Facultad de Ciencias Físicas**

**Vicedecanato de Investigación y Posgrado**

**Unidad de Posgrado**

“Año de la Universalización de la Salud”

---

RECOMENDACIONES Y OBSERVACIONES:

**Datos de la plataforma virtual institucional del acto de sustentación:**

https:

<https://us02web.zoom.us/j/85662821351?pwd=UEpYVmswajhuM3B6dG52TFNxQk1GQT09>

ID: ID de reunión: 856

6282 1351 Código de

acceso: 216843

Móvil con un toque

+5117088312,,85662821351#,,,,,0#,,216843# Perú

+5117306777,,85662821351#,,,,,0#,,216843# Perú

Marcar según su  
ubicación

+51 1 708 8312

Perú

+51 1 730 6777

Perú

+51 1 707 5788

Perú

ID de reunión: 856

6282 1351 Código de

acceso: 216843

Encuentre su número local: <https://us02web.zoom.us/j/85662821351?pwd=UEpYVmswajhuM3B6dG52TFNxQk1GQT09>

Grabación archivada en:

**CALIFICACIÓN OBTENIDA:** En números: 19 en letras: diecinueve





# Agradecimientos

Primeramente quiero agradecer a mis padres, Lelia y Hermes, quienes me motivaron y apoyaron durante todo este proceso.

Agradecer también al profesor Víctor Peña Rodríguez quien me dio la oportunidad de realizar mi primer trabajo de investigación en las instalaciones que él dirige.

Del mismo modo, agradecer a mi asesor el profesor Carlos Landauro Sáenz por asignarme un tema de investigación tan interesante.

Agradecer a las personas que contribuyeron tanto directa como indirectamente a la realización de esta tesis y que concocí durante toda esta etapa de preparación y aprendizaje.

Finalmente agradecer al círculo de investigación e innovación de materiales avanzados para la industria y biomedicina del FONDECYT (CONCYTEC) bajo el acuerdo #011-2014 por la financiación brindada al presente trabajo. Además, a la UNMSM por el financiamiento parcial brindado a través del proyecto Nro. 151301011.



# Índice general

Resumen.....	XV
Abstract .....	XVI
1. Introducción .....	1
2. Sistemas intermetálicos .....	4
2.1 Sistemas intermetálicos complejos:.....	4
2.1.1 Propiedades interesantes de los intermetálicos:.....	7
2.1.2 Nano-estructuración de los intermetálicos:.....	11
2.2 La fase cristalina $Al_5Fe_2$ : .....	15
2.2.1 Región estequiométrica: .....	15
2.2.2 Propiedades estructurales: .....	17
2.2.3 Propiedades magnéticas: .....	19
2.2.4 Propiedades mecánicas:.....	19
3. Detalles experimentales.....	26
3.1 Técnicas de síntesis y nano-estructuración.....	26
3.1.1 Síntesis:.....	26
3.1.2 Nano-estructuración: .....	28
3.2 Técnicas de caracterización:.....	31
3.2.1 Difracción de rayos X:.....	31
3.2.2 Microscopía electrónica de barrido: .....	34
3.2.3 Fluorescencia de rayos X: .....	36
3.2.4 Espectroscopía Mössbauer de transmisión .....	39
3.2.5 Ensayo de dureza Vickers:.....	45
3.2.6 Magnetometría de muestra vibrante.....	49
4. Resultados y discusión .....	51
4.1 Caracterización de la muestra sólida .....	51
4.1.1 Difracción de rayos X:.....	51
4.1.2 Microscopía electrónica de barrido: .....	54
4.1.3 Fluorescencia de rayos X: .....	56
4.1.4 Espectroscopía Mössbauer de Transmisión:.....	57
4.1.5 Dureza Vickers:.....	63
4.1.6 Magnetometría de muestra vibrante:.....	63

4.2	Caracterización de la muestra nano-estructurada:.....	65
4.2.1	Difracción de rayos X:.....	65
4.2.2	Microscopía electrónica de barrido: .....	73
4.2.3	Fluorescencia de rayos X:.....	77
4.2.4	Espectroscopía Mössbauer de Transmisión:.....	84
4.2.5	Dureza Vickers:.....	93
4.2.6	Magnetometría de muestra vibrante:.....	97
4.3	Discusión de los resultados: .....	100
5.	Conclusiones y perspectivas.....	104
5.1	Conclusiones: .....	104
5.2	Perspectivas: .....	105
A.	Detalles del proceso de síntesis y nano-estructuración .....	108
A.1	Detalles de síntesis:.....	108
A.2	Detalles de la nano-estructuración:.....	108
B.	Aplicación del método estándar de ensayo E 92 para la dureza Vickers de materiales metálicos .....	109
C.	Nano-estructuración en vibratorio .....	110
C.1	Serie A .....	110
C.2	Serie B .....	120
D.	Nano-estructuración en planetario .....	129
	Bibliografía .....	134

## Índice de figuras

<b>Figura 2.1.</b> Existencia de defectos puntuales: $V_A$ (vacancia del sitio A) y $S_B$ (átomo anti-estructura A en el sitio B) para estructuras tipo B2 en donde la estequiometría 1:1 ha sido mantenida. Tomado de la referencia [13].	5
<b>Figura 2.2</b> Diagrama de fases magnéticas del sistema $Al_xFe_{1-x}$ en el rango $0 < x < 0.5$ de porcentaje atómico de aluminio. En este rango están incluidas las fases intermetálicas $AlFe_3$ y $AlFe$ . Tomado de la referencia [40].	11
<b>Figura 2.3.</b> Defectos generados por la molienda de sistemas intermetálicos. Tomado de la referencia [55].	14
<b>Figura 2.4.</b> Fronteras de grano en un material nano-estructurado. Tomado de la referencia [48].	14
<b>Figura 2.5.</b> Diagrama de fase Al-Fe tomado de la referencia [59].	16
<b>Figura 2.6.</b> Región del diagrama de fase Al-Fe tomado de la referencia [58].	16
<b>Figura 2.7.</b> (a) Modelo de Burkhart para el sistema ortorrómbico $Al_5Fe_2$ . (b) Vista en dirección frontal al plano $ab$ .	18
<b>Figura 3.1.</b> (a) Balanza analítica. (b) Hierro en polvo y aluminio en alambre. (c) Prensa hidráulica uniaxial. (d) Pellets de aluminio y hierro.	27
<b>Figura 3.2.</b> (a) Horno de arco. (b) Formación de aleación en forma de esfera. (c) Aleación $Al_5Fe_2$ .	28
<b>Figura 3.3.</b> (a) Horno tubular de resistencias. (b) Muestras encapsuladas para tratamiento térmico. (c) Diagrama del tratamiento térmico.	28
<b>Figura 3.4.</b> (a) Molino vibratorio Spex 8000. (b) Contenedor esférico de acero inoxidable. (c) Muestra nano-estructurada de $Al_5Fe_2$ . (d) Etanol utilizado durante el proceso.	29
<b>Figura 3.5.</b> (a) Molino planetario Retsch PM 400. (b) Contenedor cilíndrico y billas de óxido de zirconio. (c) polvo policristalino de $Al_5Fe_2$ antes de iniciar el proceso de nano-estructuración.	30
<b>Figura 3.6.</b> Diagrama de ley de Bragg. Tomado de la referencia [87].	32
<b>Figura 3.7.</b> Conos de difracción generados por polvo policristalino. Tomado de la referencia [90].	32
<b>Figura 3.8.</b> Anillos de Debye y obtención de un difractograma. Tomado de la referencia [88].	33
<b>Figura 3.9.</b> (a) Difractómetro BRUKER. (b) Portamuestra metálico.	34
<b>Figura 3.10.</b> Profundidad de penetración del haz incidente de electrones e información obtenida de esta interacción electrón-materia. Imagen tomada de la referencia [133].	35
<b>Figura 3.11</b> (a) Microscopio electrónico de barrido FEI modelo Quanta 650. (b) Muestras colocadas en portamuestras metálicos.	36
<b>Figura 3.12</b> Diagrama de la fluorescencia de rayos X en un átomo. Tomado de la referencia [93].	37
<b>Figura 3.13</b> Espectrómetro modelo BRUKER S2PICOFOX.	38
<b>Figura 3.14 .</b> (a) Muestras diluidas de $Al_5Fe_2$ . (b) Vortex para homogenizar muestras. (c) Muestras pipeteadas en portamuestra de acrílico. (d) Desecador con sílica.	39
<b>Figura 3.15</b> Absorción resonante de un fotón entre niveles nucleares. Tomado de la referencia [96].	40
<b>Figura 3.16</b> (a) Corrimiento isomérico de los niveles nucleares debido a la interacción monopolar eléctrica. (b) Corrimiento isomérico en un espectro Mössbauer. Figuras tomadas de la referencia [97]	41

<b>Figura 3.17</b> (a) Desdoblamiento del nivel nuclear del $^{57}\text{Fe}$ . (b) Desdoblamiento cuadrupolar en un espectro Mössbauer. Figuras tomadas de la referencia [97].	43
<b>Figura 3.18</b> (a) Desdoblamiento magnético de niveles de energía nuclear con espín $I=1/2$ y $I=3/2$ del átomo de $^{57}\text{Fe}$ . (b) Desdoblamiento magnético en un espectro Mössbauer se visualiza como un sexteto. Figuras tomadas de la referencia [97].	44
<b>Figura 3.19</b> Equipo de espectroscopía Mössbauer de transmisión con una fuente de radiación de $^{57}\text{Co}$ incrustada en una matriz de Rodio (Rh) utilizada para la medición de las muestras de $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ .	45
<b>Figura 3.20</b> (a) Indentador piramidal Vickers. (b) Diagrama de la geometría de la impronta piramidal para dureza Vickers. Tomado de la referencia [100].	46
<b>Figura 3.21</b> (a) Sinterizado de las muestras $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ . (b) Pellets de intermetálicos. (c) Diagrama del sinterizado realizado a las muestras.	47
<b>Figura 3.22</b> (a) Equipo de dureza modelo Zwick/Roell ZHV. (b) Muestras listas para indentar. (c) superficie de muestra de $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ luego de ser indentada.	48
<b>Figura 3.23</b> (a) Esquema del magnetómetro de muestra vibrante tomado de la referencia [127]. (b) Magnetómetro de muestra vibrante modelo VersaLab, marca Quantum Design.	49
<b>Figura 4.1.</b> Difractogramas de la fase $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ : Sin tratamiento térmico (ST) y con tratamiento térmico (CT).	52
<b>Figura 4.2.</b> Difractograma de la fase $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ identificada con la ficha 01-071-9849 tomada de la base de datos ICSD.	53
<b>Figura 4.3.</b> (a) Micrografía SEM del polvo policristalino $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ . (b) Espectro EDS de la región encerrada en color rojo del policristal $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ .	55
<b>Figura 4.4.</b> Espectrograma FRX de la muestra inicial $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ con los respectivos elementos identificados.	57
<b>Figura 4.5.</b> Espectro Mössbauer a temperatura ambiente del sistema intermetálico $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ inicial.	58
<b>Figura 4.6.</b> (a) Espectro Mössbauer del sistema intermetálico $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ inicial ajustado por distribución $P(\Delta)$ de cuadrupolos. (b) Distribución de desdoblamientos cuadrupolares $P(\Delta)$ .	61
<b>Figura 4.7.</b> Ajustes del espectro Mössbauer del sistema intermetálico $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ inicial: (a) Con un único sitio. (b) Con dos sitios de distinto $\langle \delta \rangle$ e igual $\langle \Delta \rangle$ , y (c) Con dos sitios de igual $\langle \delta \rangle$ y distinto $\langle \Delta \rangle$ .	62
<b>Figura 4.8.</b> Micrografía óptica de: (a) la superficie inicial del intermetálico $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ antes de ser indentada y, (b) la superficie luego de la indentación.	63
<b>Figura 4.9.</b> Curva de magnetización en función del campo aplicado $M=f(H)$ a temperatura ambiente $T=300\text{ K}$ del sistema intermetálico $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ .	64
<b>Figura 4.10.</b> Difractograma del intermetálico $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ molido en molino vibratorio a diferentes tiempos de molienda entre 0.5 y 5.0 horas para la serie A.	66
<b>Figura 4.11.</b> Difractograma del intermetálico $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ molido en molino planetario a diferentes tiempos de molienda entre 0.5 y 7.0 horas para la serie P.	67
<b>Figura 4.12.</b> Muestra nano-estructurada en molino planetario a distintos tiempos de molienda. Los índices de Miller de la fase óxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2\text{Y}$ ) se muestran en color morado. Los cuadros internos muestran la aparición progresiva de la intensidad de difracción principal correspondiente al índice de Miller (1 1 1).	68
<b>Figura 4.13.</b> Dependencia del tamaño de grano vs tiempo de molido de las series A y B sin tratamiento térmico. El gráfico interno representa los datos Log-Log de $\langle D \rangle$ vs $t$ ( $t>0$ ).	70
<b>Figura 4.14.</b> Dependencia del tamaño de grano vs tiempo de molido de las series A y B con tratamiento térmico. El gráfico interno representa los datos Log-Log de $\langle D \rangle$ vs $t$ ( $t>0$ ).	71

<b>Figura 4.15.</b> Dependencia del tamaño de grano vs tiempo de molido de las series A y B sin y con tratamiento térmico. El gráfico interno representa los datos Log-Log de $\langle D \rangle$ vs $t$ ( $t > 0$ ).....	73
<b>Figura 4.16.</b> Micrografía electrónica de barrido de las muestras: (a) inicial, (b) a 0.5 horas de molido, y (c) a 5 horas de molido de las muestras correspondiente a la serie A. ....	74
<b>Figura 4.17.</b> Regiones de medida de las muestras de policristal $Al_5Fe_2$ : (a) inicial y (c) molido a 5 horas con sus respectivos espectros EDS (b) inicial y (d) molido a 5 horas correspondientes a la serie A. ....	74
<b>Figura 4.18.</b> Micrografía electrónica de barrido de las muestras: (a) inicial. (b) a 0.5 horas de molido. Y (c) a 5 horas de molido correspondiente a la serie B.....	76
<b>Figura 4.19.</b> Región de medida de la muestra de policristal $Al_5Fe_2$ : (a) molido a 5 horas con sus respectivos espectros EDS (b) molido a 5 horas correspondiente a la serie B.....	77
<b>Figura 4.20.</b> Espectros de fluorescencia de rayos X del policristal $Al_5Fe_2$ inicial y molido a distintos tiempos: 0.5h, 1.0h, 1.5h, 2.0h, 3.0h, 4.0h y 5.0 horas correspondiente a la serie A. ..	79
<b>Figura 4.21.</b> Espectros de fluorescencia de rayos X del policristal $Al_5Fe_2$ inicial y molido a distintos tiempos: 0.5h, 1.0h, 1.5h, 2.0h, 3.0h y 5.0 horas correspondiente a la serie B. ....	80
<b>Figura 4.22.</b> Grado de contaminación del polvo policristalino $Al_5Fe_2$ con cromo (Cr) y níquel (Ni) durante la nano-estructuración correspondiente tanto a la serie A como a la serie B. Símbolo estrella (★) corresponde a la serie A y círculo (●) a la serie B.....	83
<b>Figura 4.23.</b> Espectros Mössbauer del intermetálico $Al_5Fe_2$ y sus respectivas contrapartes nano-estructuradas en el rango 0-5 horas: (a) Serie A y (b) Serie B. ....	84
<b>Figura 4.24.</b> Espectros Mössbauer del intermetálico $Al_5Fe_2$ inicial y a 5 horas: (a) Serie A y (b) Serie B.....	84
<b>Figura 4.25.</b> Espectros Mössbauer del intermetálico $Al_5Fe_2$ correspondiente a la serie A. Los paneles de la derecha corresponden a distribución de desdoblamiento cuadrupolares $P(\Delta)$ de las gráficas de la izquierda. ....	87
<b>Figura 4.26.</b> Espectros Mössbauer del intermetálico $Al_5Fe_2$ correspondiente a la serie B. Los paneles de la derecha corresponden a distribución de desdoblamiento cuadrupolares $P(\Delta)$ de las gráficas de la izquierda. ....	89
<b>Figura 4.27.</b> Evolución del corrimiento isomérico $\langle \delta \rangle$ en función del tamaño de grano $\langle D \rangle$ . El gráfico interno muestra el comportamiento siguiendo la siguiente ley de Potencia: $\langle \delta \rangle = b_1 \langle D \rangle^{\beta_1}$ en el rango de 10 nm hasta 325 nm (región comprendida entre 0 h y 5.0 h de molienda). ....	91
<b>Figura 4.28.</b> Evolución del desdoblamiento cuadrupolar $\langle \Delta \rangle$ en función del tamaño de grano $\langle D \rangle$ . El gráfico interno muestra el comportamiento siguiendo la siguiente ley de Potencia: $\langle \Delta \rangle = c_1 \langle D \rangle^{\gamma_1}$ en el rango de 10 nm hasta 325 nm (región comprendida entre 0 h y 5.0 h de molienda).....	92
<b>Figura 4.29.</b> Características morfológicas de las superficies indentadas de la muestra a 1 h de molido correspondiente a la serie A, observada con una lente de 10 aumentos (10x).....	94
<b>Figura 4.30.</b> Características morfológicas de las superficies indentadas de la muestra a 5 h de molido correspondiente a la serie B, observada con una lente de 10 aumentos (10x).....	94
<b>Figura 4.31.</b> Evolución de la dureza $\langle HV \rangle$ en función del tamaño de grano $\langle D \rangle$ ajustado con la siguiente ley de Potencia: $\langle HV \rangle = \langle HV_0 \rangle + 2624 \langle D \rangle^{-0.86}$ . ....	97
<b>Figura 4.32.</b> Magnetización en función del campo aplicado $M=f(H)$ medidas a temperatura ambiente $T=300$ K correspondiente a la Serie A.....	98
<b>Figura 4.33.</b> Magnetización en función del campo aplicado $M=f(H)$ medidas a temperatura ambiente $T=300$ K correspondiente a la Serie B.....	99

<b>Figura C 1</b> Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica $Al_5Fe_2$ después del tratamiento térmico a 847°C durante 48 h. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior.....	112
<b>Figura C 2</b> Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica $Al_5Fe_2$ después de ser molida durante 0.5 h correspondiente a la serie A. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. ....	112
<b>Figura C 3</b> Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica $Al_5Fe_2$ después de ser molida durante 1.0 h correspondiente a la serie A. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. ....	113
<b>Figura C 4</b> Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica $Al_5Fe_2$ después de ser molida durante 1.5 h correspondiente a la serie A. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. ....	113
<b>Figura C 5</b> Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica $Al_5Fe_2$ después de ser molida durante 2.0 h correspondiente a la serie A. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. ....	114
<b>Figura C 6</b> Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica $Al_5Fe_2$ después de ser molida durante 3.0 h correspondiente a la serie A. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. ....	114
<b>Figura C 7</b> Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica $Al_5Fe_2$ después de ser molida durante 4.0 h correspondiente a la serie A. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. ....	115
<b>Figura C 8</b> Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica $Al_5Fe_2$ después de ser molida durante 5.0 h correspondiente a la serie A. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. ....	115
<b>Figura C 9</b> Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica $Al_5Fe_2$ inicial después de ser compactada y sinterizada a 200 °C durante 3 h correspondiente a la serie A. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. ....	116
<b>Figura C 10</b> Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica $Al_5Fe_2$ molida durante 0.5h y luego de ser compactada y sinterizada a 200 °C durante 3 h correspondiente a la serie A. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. ....	116
<b>Figura C 11</b> Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica $Al_5Fe_2$ molida durante 1.0 h y luego de ser compactada y sinterizada a 200 °C durante 3 h correspondiente a la serie A. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. ....	117
<b>Figura C 12</b> Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica $Al_5Fe_2$ molida durante 1.5 h y luego de ser compactada y sinterizada a 200 °C durante 3 h correspondiente a la serie A. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. ....	117





<b>Figura C 25</b> Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica $Al_5Fe_2$ molida durante 1.5 h y luego de ser compactada y sinterizada a 200 °C durante 3 h correspondiente a la serie B. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. ....	126
<b>Figura C 26</b> Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica $Al_5Fe_2$ molida durante 2.0 h y luego de ser compactada y sinterizada a 200 °C durante 3 h correspondiente a la serie B. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. ....	126
<b>Figura C 27</b> Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica $Al_5Fe_2$ molida durante 3.0 h y luego de ser compactada y sinterizada a 200 °C durante 3 h correspondiente a la serie B. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. ....	127
<b>Figura C 28</b> Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica $Al_5Fe_2$ molida durante 5.0 h y luego de ser compactada y sinterizada a 200 °C durante 3 h correspondiente a la serie B. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. ....	127
<b>Figura C 29</b> Evolución estructural del sistema intermetálico $Al_5Fe_2$ correspondiente a la serie B. ....	128
<b>Figura D 1</b> Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica $Al_5Fe_2$ después de ser molida durante 0.5 h correspondiente a la serie P. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. ....	131
<b>Figura D 2</b> Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica $Al_5Fe_2$ después de ser molida durante 1.0 h correspondiente a la serie P. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. ....	131
<b>Figura D 3</b> Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica $Al_5Fe_2$ después de ser molida durante 3.0 h correspondiente a la serie P. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. ....	132
<b>Figura D 4</b> Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica $Al_5Fe_2$ después de ser molida durante 5.0 h correspondiente a la serie P. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. ....	132
<b>Figura D 5</b> Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica $Al_5Fe_2$ después de ser molida durante 7.0 h correspondiente a la serie P. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. ....	133

# Índice de cuadros

<b>Cuadro 4.1</b> Parámetros de la red para el intermetálico $Al_5Fe_2$ correspondiente a la muestra inicial (etiquetada como muestra a 0h). $R_{wp}$ es el factor R del perfil ponderado y $\chi^2$ es el chi-cuadrado del ajuste. ....	54
<b>Cuadro 4.2</b> Análisis semi-cuantitativo del polvo policristalino $Al_5Fe_2$ en porcentaje atómico (at. %) y porcentaje en peso (wt. %) .....	55
<b>Cuadro 4.3</b> Líneas características de los elementos identificados, sus energías y sus respectivas concentraciones (normalizadas) en porcentaje en peso (wt.%). Muestra 1 (M1), muestra 2 (M2), muestra 3 (M3), porcentaje en peso promedio (wt. % <sub>prom</sub> ) y desviación estándar ( $\sigma$ ). 56	
<b>Cuadro 4.4</b> Parámetros hiperfinos (Corrimiento isomérico $\langle\delta\rangle$ y desdoblamiento cuadrupolar $\langle\Delta\rangle$ ) para el intermetálico $Al_5Fe_2$ correspondiente a la muestra inicial (etiquetada como muestra a cero horas de molienda mecánica). Los $\langle\delta\rangle$ son dados con respecto al valor del $\alpha$ -Fe a temperatura ambiente. $\chi^2$ es la desviación estándar del ajuste. ....	59
<b>Cuadro 4.5</b> Parámetros magnéticos del sistema intermetálico $Al_5Fe_2$ inicial. Ms: Magnetización de Saturación incompleta. Hc: Campo Coercitivo. Mr: Magnetización remanente.....	64
<b>Cuadro 4.6</b> Parámetros estructurales del óxido de zirconio estabilizado con itrio ( $ZrO_2Y$ ) con estructura cúbica y grupo espacial Fm -3 m (225) y cuyos parámetros de la red son $a=b=c=5.139 \text{ \AA}$ .....	68
<b>Cuadro 4.7</b> Tamaño de grano promedio $\langle D \rangle$ de las series A y B del sistema $Al_5Fe_2$ .....	69
<b>Cuadro 4.8</b> Análisis semi-cuantitativo del polvo policristalino $Al_5Fe_2$ después de 5 horas de molido en porcentaje atómico (at. %) y Porcentaje en peso (wt. %) correspondiente a la serie A. ....	76
<b>Cuadro 4.9</b> Análisis semi-cuantitativo del polvo policristalino $Al_5Fe_2$ después de 5 horas de molido en porcentaje atómico (at.%) y porcentaje en peso(wt.%) correspondiente a la serie B. ....	77
<b>Cuadro 4.10</b> Principales contaminantes detectados durante el proceso de nano-estructuración del sistema $Al_5Fe_2$ correspondiente a la serie A. Líneas características de los elementos identificados, sus energías y sus respectivas concentraciones en porcentaje en peso (wt.%). Muestra 1 (M1), muestra 2 (M2), muestra 3 (M3), porcentaje en peso promedio ( wt. % <sub>prom</sub> ), desviación estándar ( $\sigma$ ) y error. 1 ppm = 1 mg/Kg = 0.0001 wt.%. Tiempo (t). ....	81
<b>Cuadro 4.11</b> Principales contaminantes detectados durante el proceso de nano-estructuración del sistema $Al_5Fe_2$ correspondiente a la serie B. Líneas características de los elementos identificados, sus energías y sus respectivas concentraciones en porcentaje en peso ( wt.%). Muestra 1 (M1), muestra 2 (M2), muestra 3 (M3), porcentaje en peso promedio (wt. % <sub>prom</sub> ), desviación estándar ( $\sigma$ ) y error. 1 ppm = 1 mg/Kg = 0.0001 wt.%. Tiempo (t). ....	82
<b>Cuadro 4.12</b> Parámetros hiperfinos (Corrimiento isomérico $\langle\delta\rangle$ y desdoblamiento cuadrupolar $\langle\Delta\rangle$ ) para el intermetálico $Al_5Fe_2$ correspondiente a la muestra inicial (etiquetada como muestra a 0h) y las muestras nano-estructuradas correspondientes a la serie A. Los $\langle\delta\rangle$ son dados con respecto al valor del $\alpha$ -Fe a temperatura ambiente. $\chi^2$ es la desviación estándar del ajuste. ....	88
<b>Cuadro 4.13</b> Parámetros hiperfinos (Corrimiento isomérico $\langle\delta\rangle$ y desdoblamiento cuadrupolar $\langle\Delta\rangle$ ) para el intermetálico $Al_5Fe_2$ correspondiente a la muestra inicial (etiquetada como muestra a 0h) y las nano-estructuradas correspondientes a la serie B. Los $\langle\delta\rangle$ son dados con respecto al valor del $\alpha$ -Fe a temperatura ambiente. $\chi^2$ es la desviación estándar del ajuste.....	90

<b>Cuadro 4.14</b> Ensayo de dureza de la serie A en función del tamaño de grano del sistema intermetálico $Al_5Fe_2$ . t: tiempo de molienda. <D>: tamaño de grano. <HV>: dureza Vickers. $\sigma$ : desviación estándar de la dureza. RSD: desviación estándar relativa. ....	95
<b>Cuadro 4.15</b> Ensayo de dureza de la serie B en función del tamaño de grano del sistema intermetálico $Al_5Fe_2$ . t: tiempo de molienda. <D>: tamaño de grano. <HV>: dureza Vickers. $\sigma$ : desviación estándar de la dureza. RSD: desviación estándar relativa. ....	95
<b>Cuadro 4.16</b> Medidas de magnetización en función del tamaño de grano del sistema intermetálico $Al_5Fe_2$ correspondiente a la serie A. t: Tiempo de molienda. <D>: tamaño de grano. Ms: Magnetización de saturación incompleta. Hc: Campo coercitivo. Mr: Magnetización remanente. ....	99
<b>Cuadro 4.17</b> Medidas de magnetización en función del tamaño de grano del sistema intermetálico $Al_5Fe_2$ correspondiente a la serie B. t: Tiempo de molienda. <D>: tamaño de grano. Ms: Magnetización de saturación incompleta. Hc: Campo coercitivo. Mr: Magnetización remanente. ....	100
<b>Cuadro B 1</b> Ensayo de dureza Vickers a una muestra del intermetálico $Al_5Fe_2$ previamente compactada y sinterizada. Se considera que 1 HV = 0.0098GPa. ....	109
<b>Cuadro C 1</b> Parámetros de la red correspondiente a la serie A del sistema intermetálico $Al_5Fe_2$ . ....	110
<b>Cuadro C 2</b> Parámetros correspondientes a la serie A luego de la compactación y el tratamiento térmico ....	111
<b>Cuadro C 3</b> Parámetros de la red correspondiente a la serie B del sistema intermetálico $Al_5Fe_2$ . ....	120
<b>Cuadro C 4</b> Parámetros de la red correspondiente a la serie B luego de la compactación y el tratamiento térmico. ....	121
<b>Cuadro D 1</b> Fases presentes en la molienda del sistema intermetálico $Al_5Fe_2$ usando molino planetario ....	129
<b>Cuadro D 2</b> Parámetros de la red correspondiente a la serie P del sistema intermetálico $Al_5Fe_2$ . ....	130

## Resumen

En el presente trabajo se realiza el estudio de la síntesis y la influencia de la nano-estructuración sobre las propiedades estructurales, magnéticas y mecánicas del sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  obtenido por la técnica de horno de arco y posterior tratamiento térmico, para finalmente ser nano-estructurado usando un molino vibratorio de alta energía. Las características morfológicas, micro-estructurales, estructurales, magnéticas y mecánicas de las muestras sintetizadas y nano-estructuradas fueron realizadas en los equipos de microscopía electrónica de barrido (MEB), fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Mössbauer de transmisión (EMT), magnetometría de muestra vibrante (MMV) y ensayo de dureza Vickers (HV).

Los resultados de microscopía y difracción muestran que es posible obtener el sistema intermetálico con alta calidad estructural. Además, mediante la nano-estructuración se muestra que el sistema intermetálico es muy estable y no se disocia en otras fases. Del mismo modo, los resultados de fluorescencia de rayos X muestran que existe una contaminación muy baja de cromo debido al desgaste de instrumentos durante la nano-estructuración. Por otro lado, los resultados de espectroscopía Mössbauer muestran una alta estabilidad de los parámetros hiperfinos lo cual indica que el orden local de los sitios de hierro no experimenta cambio apreciable luego de ser sometido a nano-estructuración. Adicional a ello, las medidas de magnetometría muestran un incremento de la magnetización de saturación conforme aumenta el tiempo de molienda. Finalmente, los ensayos de dureza muestran que existe un incremento de esta propiedad cuanto más nanométrico es el intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ .

Considerando lo arriba mencionado, se describe el rol importante que cumple la generación de regiones intersticiales desordenadas en el sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  a medida que se reduce el tamaño de grano de las muestras, y se propone un modelo de explicación del comportamiento magnético del sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ .

## Abstract

The synthesis and the influence of the nano-structuration on the structural, magnetic and mechanical properties of the intermetallic  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  system are studied in the present work. The samples have been obtained by the technique of arc furnace and subsequently heat treatment. The nano-structuration of the samples has been done using a high energy vibratory milling equipment. The morphological, microstructural, structural, magnetic and mechanical characteristics of the synthesized and nanostructured samples were obtained from scanning electron microscopy (SEM), X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), Transmission Mössbauer spectroscopy (TMS), vibrating sample magnetometry (VSM) and Vickers Hardness Test (HV).

The results of microscopy and diffraction experiments show that it is possible to obtain the intermetallic system with high structural quality. In addition, through the nano-structuration process the intermetallic system is very stable and does not dissociate in other phases. In the same way, X-ray fluorescence results show that there is very low chromium contamination due to the wear of the instruments during the nanostructuration process. On the other hand, the Mössbauer spectroscopy results show high stability of the hyperfine parameters which indicates that the local order of the iron sites does not undergo appreciable change after being subjected to nano-structuring, while the Magnetometry measurements show an increment of the magnetization of saturation as the milling time increases. Finally, the Hardness tests show that hardness increase when the  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  intermetallic reduces its average grain size (nanometric scale).

In the context indicated above, the important role of generating disordered interstitial regions in the  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  intermetallic system is described as the grain size of the samples is reduced, and a model of explanation of the magnetic behavior of the  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  intermetallic system is proposed.



# Capítulo 1

## 1. Introducción

El estudio de compuestos intermetálicos Al–Fe con elevado porcentaje de aluminio es de interés a nivel tecnológico e industrial, debido a que estos materiales poseen atractivas propiedades únicas tales como: baja densidad comparada con el acero inoxidable, excelentes propiedades mecánicas, como una remarcable dureza y resistencia a la tracción, y una buena resistencia a la corrosión a elevadas temperaturas, lo cual es útil para la fabricación de filtros de gases calientes o metales líquidos [1].

Dentro de este grupo de materiales, los compuestos intermetálicos en las composiciones  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  y  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  poseen estructuras atómicas complejas, conteniendo 14 y 105 átomos por celda unitaria, respectivamente [2][3]. Es decir, estos materiales presentan celdas unitarias de gran tamaño comparados con aquellos encontrados en metales simples y aleaciones que poseen 2 o 4 átomos por celda unitaria. Según K. Urban y colaboradores [4], en general la estructura de los intermetálicos con celda unitaria grande tiene muchas implicancias en las propiedades de los materiales, sobre todo en aquellas que tienen que ver con la periodicidad de la red, como las propiedades de transporte electrónico y de fonones. Esto es debido a que la periodicidad de la red es mucho más grande que la distancia promedio a los primeros vecinos, excediendo la distancia base que caracteriza las interacciones en un cristal. Además, los compuestos intermetálicos con celdas unitarias grandes poseen desorden inherente evidenciado en ocupancias de sitio fraccionales (menores a 1) y ocupancias parciales, es decir, sitios cercanos de la red son alternativamente ocupados. Estas peculiaridades de los intermetálicos nos motivan a estudiar cómo afectan las características estructurales de los sistemas intermetálicos, en particular con elevado porcentaje de aluminio ( $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  y  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ ), el comportamiento de las propiedades estructurales, magnéticas y mecánicas de los sistemas cuando son sometidos a nano-estructuración.

Por otro lado, el estudio de las propiedades magnéticas de estos intermetálicos es de mucho interés en la actualidad. Así, Z. Jagličić y colaboradores reportaron por primera vez la existencia de una fase “*spin glass*” [5] a una temperatura de enfriamiento  $T_f = 3$  K para el intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ . El origen de esta fase “*spin glass*” es debido al tipo de ordenamiento que presenta la sub red de átomos de Fe en dicho sistema [6].

Del mismo modo, U. Köster y colaboradores [7] realizaron un estudio comparativo entre las propiedades mecánicas del cuasicristal i-AlCuFe y algunos compuestos intermetálicos cristalinos. Los resultados muestran que la dureza Vickers del intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  es mucho mayor que la de  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ , y ésta a su vez mayor que la del cuasicristal i-AlCuFe. Vale la pena indicar que en ese trabajo no se especifica el tamaño de grano de las muestras.



Con todo lo mencionado anteriormente y sabiendo que aún no se presentan estudios sistemáticos de la evolución de las propiedades estructurales, magnéticas y mecánicas del sistema intermetálicos  $Al_5Fe_2$  en función del tamaño nanométrico del material, (como sí ha sido reportado para el proceso de nano-estructuración de las fases  $\eta$  - AlCuFe y  $\omega$  - AlCuFe [8]), es relevante entender el proceso físico del mismo, para así proponer un modelo que nos permita describir, predecir y controlar las propiedades físicas en función al tamaño de grano. Por tanto, el objetivo principal de este trabajo de tesis de maestría es el estudio de la influencia del proceso de nano-estructuración sobre las propiedades estructurales, magnéticas y mecánicas del compuesto intermetálico  $Al_5Fe_2$  sintetizado mediante la técnica de horno de arco y posteriormente nano-estructurado mediante la técnica de molienda mecánica en un molino vibratorio de alta energía (Spex 8000) en un rango de cero a cinco horas. Posteriormente, las características micro-estructurales, estructurales, magnéticas, mecánicas y elementales de las muestras sintetizadas y nano-estructuradas son analizadas empleando las técnicas de espectroscopía Mössbauer de transmisión (EMT), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), magnetometría de muestra vibrante (MMV), ensayo de dureza Vickers (HV) y Fluorescencia total de rayos X (FTRX). En el caso de este último, se realiza este estudio para determinar el grado de contaminación de las muestras durante el proceso de molienda mecánica.

Este trabajo se organiza de la siguiente manera: en el capítulo 2 se describen las características de los compuestos intermetálicos en general y de forma detallada se describen las propiedades estructurales, magnéticas y mecánicas del sistema intermetálico  $Al_5Fe_2$ . En el capítulo 3 se describen los detalles experimentales: (i) síntesis y nano-estructuración y (ii) técnicas de caracterización usadas. En el capítulo 4 se muestran los resultados y discusión de los mismos y, finalmente, las conclusiones y perspectivas se presentan en el capítulo 5. Además, se incluyen una serie de apéndices para aclarar conceptos y complementar ciertos detalles técnicos desarrollados en el presente estudio.



## Capítulo 2

### 2. Sistemas intermetálicos

El presente capítulo está dividido en dos partes: en la primera parte se presenta de manera general los sistemas intermetálicos complejos y sus propiedades más relevantes, mientras que en la siguiente parte se describe al sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ , en particular.

#### 2.1 Sistemas intermetálicos complejos:

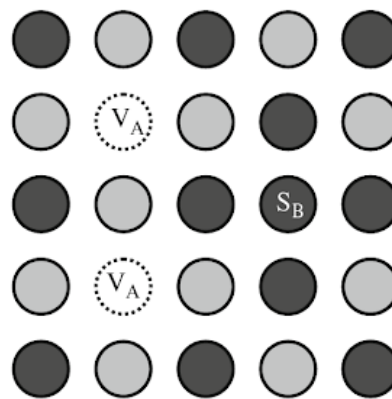
Los sistemas intermetálicos son sistemas complejos que poseen una estructura distinta a la de los elementos que lo constituyen. Estos sistemas intermetálicos son formados por elementos localizados en y a la izquierda de la línea *Zintl* en la tabla periódica [9], abarcando tanto elementos metálicos como semimetálicos e incluso tierras raras. Por ejemplo: El intermetálico  $\text{AlNi}$  posee la estructura tipo B2 (B2, estructura basada en la bcc, de composición estequiométrica AB donde un único átomo A esta en el centro y los átomos B en los vértices del cubo) mientras que Al y Ni poseen estructura fcc.

Los intermetálicos pueden ser clasificados en dos tipos: (i) compuestos estequiométricos, con proporción fija de los elementos que lo constituyen, ó (ii) compuestos no-estequiométricos, con un rango composicional permitido. Los primeros se conocen como: compuestos intermetálicos y los segundos como fases intermetálicas (ó aleaciones intermetálicas) [10]. Es importante tener en cuenta esto debido a que en los diagramas de fases no siempre encontraremos intermetálicos con una composición fija y representados por una línea vertical, como por ejemplo en los sistemas  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ ,  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  y  $\text{Al}_2\text{Fe}$  sino también otros intermetálicos con rangos composicionales medianamente extensos como  $\text{AlFe}$  y  $\text{AlFe}_3$ . Son los defectos estructurales (o constitucionales) los que originan que ciertas fases intermetálicas se desvíen de la estequiometría y provoquen que dichas fases existan sobre un cierto rango composicional donde se mantiene la misma estructura.

En el diagrama de fase Al-Fe podemos ver que la fase  $\text{FeAl}$  existe sobre el rango composicional entre 36 -50 at.% de aluminio. Del mismo modo, la fase  $\text{AlFe}_3$  existe en el rango composicional de 25-35 at.% de aluminio [11][12]. Los compuestos intermetálicos  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ ,  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  y  $\text{Al}_2\text{Fe}$  poseen estructuras cristalográficas complejas, mientras que  $\text{AlFe}_3$  y  $\text{AlFe}$  poseen estructuras cúbicas tipo  $\text{DO}_3$  y B2, respectivamente. Que existan rangos composicionales extensos en intermetálicos no-estequiométricos tiene su origen en los mecanismos de autodifusión de estos compuestos intermetálicos que poseen estructuras tipo B2,  $\text{L}_{12}$  y  $\text{DO}_3$  y que son influenciados por la presencia de defectos estructurales. Por ejemplo, para el caso de la estructura tipo B2, los rangos composicionales de existencia son de alrededor de 10% y para que se mantenga la proporción dada de diferentes sitios es necesario crear defectos estructurales como

vacancias y/o átomos anti-estructurales. Una manera de generarlos es usando la temperatura como se discute en el trabajo de S.V. Divinski y col.[13].

Para entender qué es un átomo anti-estructura consideremos el caso de la estructura tipo B2 en la cual idealmente deberían existir igual cantidad de átomos en la subred A y en la subred B. Por lo tanto, átomos anti-estructura son átomos A en la subred B o átomos B en la subred A. La ocurrencia de un átomo anti-estructura A adicional en un sitio de la subred de átomos B generará la formación de dos vacancias, uno en el sitio que ocupaba el átomo A que ahora ocupa el sitio B y otra para balancear la cantidad de átomos en la composición definida [14]. (Véase la **Figura 2. 1**).



**Figura 2.1.** Existencia de defectos puntuales:  $V_A$  (vacancia del sitio A) y  $S_B$  (átomo anti-estructura A en el sitio B) para estructuras tipo B2 en donde la estequiometría 1:1 ha sido mantenida. Tomado de la referencia [14].

Los defectos estructurales presentes en las estructuras atómicas ordenadas de compuestos intermetálicos ponen restricción a los mecanismos de difusión debido a que un simple salto de una vacancia entre vecinos más cercanos puede generar desorden. Por ejemplo, para mantener el orden atómico en compuestos intermetálicos con estructuras tipo B2 y  $DO_3$  son permitidos como mecanismos de difusión: (a) seis saltos cíclicos para el movimiento de una vacancia y (b) puentes anti-estructura, en donde los defectos anti-estructura actuarán como puentes que permitirán el libre paso de vacancias sin generar desorden en la estructura del compuesto intermetálico [13].

Ejemplos de compuestos intermetálicos con composiciones estequiométricas son:  $Au_2Pb$  en el diagrama Au-Pb,  $AlSb$  en el diagrama Al-Sb,  $Mg_2Pb$  en el diagrama Mg-Pb,  $MgNi_2$  en el diagrama Mg-Ni, etc. Para el caso de intermetálicos con composiciones no-estequiométricas tenemos:  $TiAl_3$  en el diagrama Ti-Al,  $Mg_2Al_3$  en el diagrama Mg-Al,  $CuAl_2$  en el diagrama Al-Cu, etc.

Los ejemplos mencionados en el párrafo anterior son respecto a compuestos intermetálicos binarios A-B aunque también hay ternarios A-B-C. Además, los sistemas intermetálicos abarcan estructuras cristalinas (discutidas líneas arriba) y estructuras cuasicristalinas. Debido a la gran cantidad de posibles intermetálicos, según la variedad de elementos permitidos existentes en la tabla periódica, en el siguiente párrafo nos

centraremos en los aspectos más relevantes que llevan a la formación de sistemas intermetálicos, y luego se hace una breve descripción de los intermetálicos más importantes los cuales son basados en Al-MT (MT= metal de transición como Fe, Ni, Cu, Pd, Mg, Ti, Ni).

Las reglas Hume-Rothery [15] para la formación de intermetálicos establecen las condiciones que deben cumplir los átomos precursores que formarán fases intermetálicas tipo AB. Las reglas son:

- (1) Metales con diferente tamaño atómico: es decir átomo A con radio atómico  $r_A$  y átomo B con radio atómico  $r_B$  los cuales deben satisfacer que la diferencia entre sus radios atómicos debe ser menor al 15%. Esto es conocido como factor de tamaño y garantiza la estabilidad de la estructura. Esto puede escribirse de la siguiente manera:

$$\left(\frac{r_A - r_B}{r_A}\right) \cdot 100 < 15\%$$

- (2) Diferencia en electronegatividades: la cual llevará a la transferencia electrónica, es decir los electrones fluirán desde regiones de baja electronegatividad hasta regiones con alta electronegatividad. Esto determina el tipo de enlace que tendrá la estructura formada, el cual puede ser parcialmente iónico o covalente. Esto es conocido como factor electroquímico. Mientras menos similares sean las electronegatividades se garantiza la formación de fases intermetálicas.
- (3) Concentración de electrones por átomo: Estructuras definidas de compuestos surgirán preferentemente en rangos característicos de concentración de electrones de valencia por átomo ( $e/a$ ). Esta cualidad indica el número total de electrones de valencia por átomo en la aleación.

Según A. P. Tsai [16], dentro de las reglas Hume-Rothery, la concentración de los electrones de valencia por átomo ( $e/a$ ) en aleaciones formadas por Aluminio-MT (metal de transición MT=Fe, Ru, Os) es muy importante ya que a valores definidos de  $e/a$  se encuentran estructuras específicas. El valor de  $e/a$  para cuasicristales Al-Cu-Fe es alrededor de 1.75, y cabe mencionar que cambios en la composición generan cambios grandes en la concentración de electrones por átomo cuando la diferencia entre las valencias es grande como es el caso del Aluminio y los metales de transición, y por ello, estas aleaciones tienen un ancho limitado o composición fija [17][18].

Por ejemplo: Al y Cu tienen radios atómicos 1.43 Å y 1.28 Å, por tanto la diferencia entre sus radios atómicos es de aproximadamente 10.5 %, además, sus electronegatividades son 1.5 y 1.9. Estas características promueven la formación de hasta 5 compuestos intermetálicos en el sistema binario Al-Cu, entre ellos tenemos:  $Cu_9Al_4$ ,  $Cu_3Al_2$ ,  $Cu_4Al_3$ ,  $CuAl$ , y  $CuAl_2$ . [19].

Existen muchos sistemas intermetálicos, alrededor de 20 000 según Yu. Grin y cols. [20] y cada uno de ellos tienen características propias de su estructura, es por ello que en el

presente trabajo sólo estudiaremos los sistemas intermetálicos formados por Al-MT (MT significa metal de transición). La importancia de estudiar este tipo de compuestos, basados en aluminio se fundamenta, primero debido a que el aluminio es un material ligero y abundante en la naturaleza y, segundo, que al formar aleaciones con otros metales de transición como Fe, Cu, Pd, Mn, Cu, Ni forman distintos materiales con potenciales aplicaciones los cuales se caracterizan por su alta estabilidad [21]. Adicional a ello, los sistemas intermetálicos con celda unitaria grande son de mucha importancia debido a la similitud que poseen en el arreglo atómico a corto alcance, dentro de su celda unitaria, al de los cuasicristales, lo cual ha permitido a partir del estudio de estos sistemas intermetálicos determinar la estructura de muchos cuasicristales [4].

### 2.1.1 Propiedades interesantes de los intermetálicos:

Los intermetálicos formados por Al-MT (MT=metal de transición) son de interés común porque poseen atractivas propiedades importantes para la industria tanto automotriz como aeronáutica. Cada propiedad está destinada a una potencial aplicación que será mencionada a continuación.

#### 2.1.1.1 Propiedades anticorrosivas de los sistemas intermetálicos:

Los sistemas intermetálicos más conocidos son los basados en aluminio: Al-Ni, Al-Ti y Al-Fe. Dentro de ellos, las estructuras AlNi, AlNi<sub>3</sub>, AlTi, AlTi<sub>3</sub>, AlFe y AlFe<sub>3</sub> son los más ampliamente estudiados. Estos sistemas tienen estructuras cristalinas parecidas, siendo: tipo B2 para AlNi y AlFe; tipo L1<sub>0</sub> para TiAl, tipo DO<sub>19</sub> para AlTi<sub>3</sub>, AlNi<sub>3</sub> tipo L1<sub>2</sub>, mientras que AlFe<sub>3</sub> posee estructura tipo DO<sub>3</sub> o B2. Dentro de estos sistemas, el intermetálico AlNi posee la temperatura de fusión más elevada (1638 °C) y luego sigue AlNi<sub>3</sub> (1395 °C) [22]. En el caso de AlFe (1330 °C) y AlFe<sub>3</sub> (1540 °C) [23][24], por último: AlTi (1440 °C) y AlTi<sub>3</sub>(1600 °C) [25].

Los sistemas intermetálicos AlNi, AlNi<sub>3</sub>, AlFe, AlFe<sub>3</sub>, AlTi y AlTi<sub>3</sub> sometidos a diversos ambientes, en aire y oxígeno, y en distintos rangos de temperatura, requieren la formación de una capa protectora de alúmina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esto será distinto dependiendo de los elementos presentes en el intermetálico: el oxígeno realiza un proceso selectivo y busca la afinidad del elemento con el cual puede oxidarse. En el caso de intermetálicos formados por Al-Ni y Al-Ti el oxígeno presenta igual afinidad para formar óxidos no solo con aluminio sino también con níquel y titanio, formando óxidos como: TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, etc. Sólo en el caso de intermetálicos formados por Al-Fe, el proceso selectivo del oxígeno es formar la alúmina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con una velocidad más alta que si reaccionara con hierro para formar óxidos de Hierro. Esto también ha sido reportado por M. Zamanzade y cols. [26] quienes indican que la formación de la alúmina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es termodinámicamente más estable que la formación de óxidos de Hierro como FeO. Vemos pues que se generan capas protectoras de alúmina, lo cual tiene potencial de aplicación para desarrollar recubrimientos antidesgaste de muchos materiales [27] [28].

La formación de una capa de alúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tiene la particularidad de existir en distintas estructuras metaestables ( $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$ ) y una fase estable  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La rápida formación de alúmina genera una capa protectora que actúa como un escudo que impide que la oxidación progrese hacia el interior del material. Adicionalmente, P. K. Datta y cols. [29] reportaron que los defectos presentes en las fronteras de grano permiten la entrada de oxígeno al límite de los granos y provoca oxidación intergranular de los sistemas en estudio, esta oxidación es formada por la alúmina en primera instancia y es protectora.

Como vemos, los intermetálicos basados en Al-Fe muestran una mayor tendencia a formar capas protectoras respecto a otros intermetálicos como Al-Ti y Al-Ni, y aunque esto ha sido reportado para sistemas con bajo porcentaje de Aluminio (<50% Al en peso atómico), lo que se esperaría es que sistemas intermetálicos Al-Fe con elevado porcentaje de aluminio presenten mucho mejor respuesta a ambientes oxidantes.

#### 2.1.1.2 Propiedades mecánicas de los compuestos intermetálicos:

Los sistemas intermetálicos son en general materiales frágiles; es decir, cuando son sometidos a una carga son divididos en muchas partes sin experimentar deformación, a diferencia de los materiales dúctiles. El modo de fractura de un material es diferente para materiales dúctiles y para materiales quebradizos, y se clasifican en la forma como se propagan las grietas. Es así que a escala micro podemos encontrar tres tipos de fractura: (1) La inter-granular, (2) La trans-granular dúctil (deslizamiento transgranular) y (3) La trans-granular quebradiza (*cleavage*). La primera ocurre cuando una grieta se propaga a través de las fronteras de grano. La segunda y tercera son caracterizadas porque la expansión de una grieta no sigue la dirección de la frontera de grano sino que trasciende de grano a grano. Adicional a ello, la grieta del segundo tipo presenta deformación generada por deslizamiento transgranular y/o *twinning* en las redes cristalinas dentro de los granos lo cual a nivel microscópico se observa como hoyuelos en la zona de fractura. Por último, el tercer tipo, propio de materiales cristalinos se caracteriza porque la grieta produce división a lo largo de determinados planos cristalográficos donde existe estrés normal máximo, dentro de los granos. A nivel microscópico se distingue por las huellas dejadas en forma de caudales de ríos [30].

Los tipos de intermetálicos más estudiados son: compuestos tipo  $\text{L}_{12}$  (Composición estequiométrica  $\text{A}_3\text{B}$  y con los átomos A localizados en las caras de los cubos y los átomos B localizados en las esquinas de este) y tipo B2 (composición estequiométrica AB donde un único átomo A está en el centro y los átomos B en los vértices del cubo). Los compuestos tipo  $\text{L}_{12}$  más estudiados son:  $\text{Ni}_3\text{Al}$  y otras aleaciones ricas en níquel  $\text{Ni}_3\text{B}$  (B = Ga, Ge, Si, Fe, Mn) y los intermetálicos tipo B2 más ampliamente estudiados son: NiAl y AlFe [31][32]. Estos compuestos intermetálicos tienden a ser frágiles a temperatura ambiente y el tipo de fractura que presentan es tipo *cleavage* e intergranular [33][34].

El reto de estudiar estos materiales quebradizos es ductilizarlos. Para ello lo que se realiza es agregar determinadas cantidades de otro material en cantidades adecuadas. Según la cantidad, pueden ser: aditivos de aleación mayor o aditivos de elementos traza. La concentración del elemento aditivo de aleación mayor es superior al 1% y su función es proporcionar cierta ductilidad a las fronteras de los granos con la finalidad de evitar que las grietas se propaguen y generen fracturas. La concentración del segundo aditivo es menor a 1% y frecuentemente más bajo que 0.05% o 0.1% y su función es mejorar la cohesión en las fronteras de los granos y prevenir la formación de grietas [35]. Entre los aditivos más usados se tiene: Ti, Fe, Mn, B, Zr, Be, C etc. Diversos trabajos han sido realizados agregando boro al intermetálico  $Ni_3Al$  y se han reportado mejoras en la ductibilidad hasta en un 53.8% cuando se adiciona 0.1% en peso de boro [36]. Además es importante tener en cuenta que los aditivos que mejoran la ductilidad en unos intermetálicos no funcionan para otros en general.

El creciente interés en el estudio de los compuestos intermetálicos es también darles alguna aplicación como materiales estructurales a altas temperaturas, esto debido a que muchos intermetálicos tienen puntos de fusión bastante altos. Por ejemplo  $NiAl$  ( $T=1638^{\circ}C$ ),  $Al_5Fe_2$  ( $T=1169^{\circ}C$ ),  $Al_{13}Fe_4$  ( $T=1180^{\circ}C$ ),  $Al_2Fe$  ( $T=1145^{\circ}C$ ), etc. La densidad es otro parámetro a tener en cuenta y, por ello, los intermetálicos que contienen elementos ligeros como Al, Ti, Si y Mg poseen menos densidad que otras aleaciones. La aplicación a altas temperaturas también requiere resistencia a la oxidación, y en este caso, las aleaciones que contienen aluminio son las candidatas debido a que tienden a formar capas de óxido protectivos tal y como se mostró en la subsección anterior. Es importante resaltar que las técnicas de procesamiento de estos materiales intermetálicos son limitadas debido a la baja ductibilidad que poseen y, por ello, los ensayos mecánicos se hacen en pequeñas cantidades. La dureza Vickers mide la resistencia que presenta un material a ser perforado y con esos resultados se estudia el comportamiento local del material. Por otro lado, el estudio de los mecanismos de deformación plástica dependiente del agente externo (*stress*, en inglés), la temperatura, ductibilidad del material, el medio en el cual se realiza, etc se obtienen en ensayos de compresión/tensión.

Jean-Marie Dubois y cols. [21] indican un potencial uso de las aleaciones Al-Metal de transición como refuerzo mecánico de compósitos con matriz metálica para aceros y herramientas quirúrgicas, además de navajas.

#### 2.1.1.3 Propiedades magnéticas de los compuestos intermetálicos:

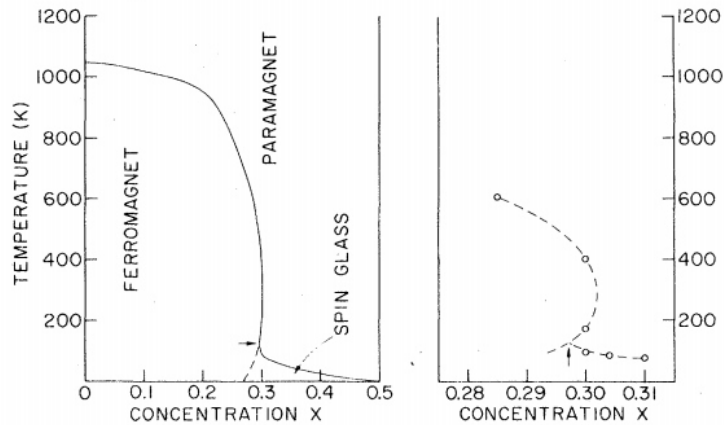
El estudio de los compuestos intermetálicos basados en tierras raras y elementos de transición interna 3d como  $ZCo_5$  ( $Z=Sm, Er, Tm$ ) han mostrado una interesante aplicación práctica para magnetos permanentes. Además, la posibilidad de mejorar la magnetorrestricción a temperatura ambiente de las tierras raras en si mismas al unirlas con metales 3d como los compuestos  $MFe_2$  ( $M=Sm, Tb, Tm, Er$ ) y la posible aplicación como transductores magnetorrestrictivos ha sido reportado por Buschow [37]. Del mismo modo, por P. Kumar y cols.[38] han reportado sobre el comportamiento



magnético de aleaciones intermetálicas tipo  $XM_n$  donde X es un elemento 4d ó 5d y M es Fe ó Co, con énfasis en fases Laves C14 tipo 1:2 o 1:5 , entre ellos:  $YCo_5$  y  $XFe_2$  ( X= Nb,Hf, Ta,W). En general en estos sistemas el magnetismo que poseen depende del llenado de las bandas y las distancias interatómicas.

En el presente trabajo, el estudio se centra en sistemas intermetálicos tipo Al-Fe, teniendo en cuenta que abarcar cada intermetálico es muy extenso y que cada sistema posee sus propiedades únicas y es difícil agruparlas en una sola categoría pues las posibilidades de comportamiento magnético y el origen del mismo depende de muchos factores tales como las distancias interatómicas, la estructura cristalina, los elementos que lo componen, etc.

El magnetismo de los sistemas intermetálicos del diagrama de fase Al-Fe en función de la cantidad de aluminio presente es complicado debido a que cada intermetálico tiene su estructura característica y su respuesta magnética es diferente. Por otro lado, el intermetálico  $AlFe_3$  a una composición atómica entre 27-31% de aluminio a temperaturas bajas  $< 100$  K posee un estado vidrio de espín( *spin glass*, en inglés) mientras que para composiciones atómicas menores a 30% de aluminio y a temperaturas intermedias entre 100 K - 600 K presenta comportamiento ferromagnético [39]. Además, el intermetálico  $AlFe_3$  presenta una transición magnética de ferromagnetismo a paramagnetismo en un rango de temperaturas intermedias mostrado en el diagrama de fases por F. Stein y col.[11]. De manera más general, las fases intermetálicas en el rango composicional entre 25-50 % atómico de aluminio ( incluyendo  $AlFe_3$  y  $AlFe$ ) muestran tener estados vidrios de espín a bajas temperaturas, en donde el estado vidrio de espín ha sido explicado debido a la competición entre las interacciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas llamada comúnmente "frustración" [40]. Además Shukla y col.[41] proponen un modelo para la descripción del magnetismo de los intermetálicos  $Al_xFe_{1-x}$  ( $0 < x < 50$ ) en la región rica de hierro. En la **figura 2.2** podemos observar que tanto la composición como la temperatura cumplen un papel importante a la hora de determinar el magnetismo de los intermetálicos Al-Fe.



**Figura 2.2** Diagrama de fases magnéticas del sistema  $Al_xFe_{1-x}$  en el rango  $0 < x < 0.5$  de porcentaje atómico de aluminio. En este rango están incluidas las fases intermetálicas  $AlFe_3$  y  $AlFe$ . Tomado de la referencia [41].

Por otro lado, también se ha reportado la existencia de fases vidrio de espín en los sistemas intermetálicos Al-Fe en la región de elevado porcentaje de aluminio. Así, la fase intermetálica  $FeAl_2$  presenta una transición de fase al estado vidrio de espín (*spin-glass*, en inglés) a la temperatura de 35 K [42]. Similarmente, se ha reportado en el sistema  $Al_5Fe_2$  una fase *spin-glass* para la temperatura de enfriamiento 3 K [6]. Además, en el caso del sistema intermetálico  $Al_{13}Fe_4$  no se ha reportado ninguna transición vidrio de espín y solo presenta comportamiento paramagnético [43].

### 2.1.2 Nano-estructuración de los intermetálicos:

La técnica más usada para la obtención de materiales nano-estructurados es la molienda mecánica, y los equipos más ampliamente usados son de tipo planetario y vibratorio, los cuales se distinguen por la forma en que mueven los viales en los cuales se coloca el polvo cristalino que se desea nanoestructurar. El primero mueve el vial a lo largo de un eje similar al de los planetas, y el segundo mueve el vial en distintas direcciones en forma de vibración [44]. Los parámetros de molido determinan las propiedades micro-estructurales y estructurales finales de los polvos a nano-estructurar, entre ellos tenemos:

- (1) Tipos de molino: Podemos encontrar principalmente a los molinos planetario, vibratorio y atritor.
- (2) Material del vial de molido: existen de acero inoxidable, acero endurecido, carburo de tungsteno, óxido de zirconio, etc. El acero inoxidable es el más ampliamente usado para aleaciones que contienen aluminio. La elección del medio en el cual se molerán los polvos cristalinos, que incluye al contenedor y las

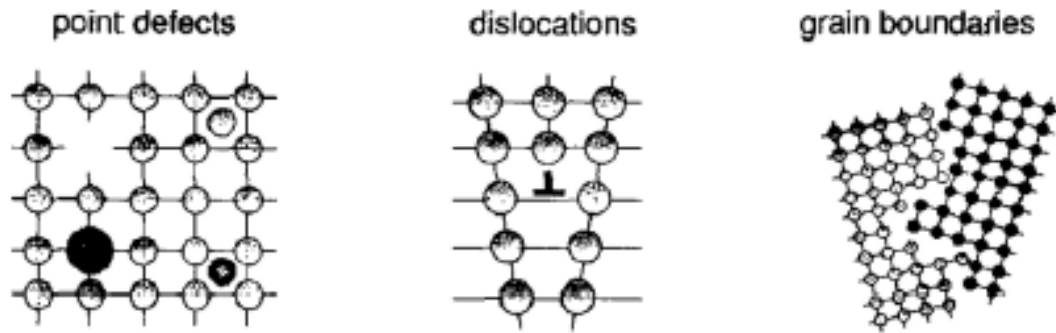
billas, es de suma importancia pues garantiza el grado de contaminación que puede darse por desgaste durante el impacto y, además, el tamaño de las billas y densidad proporcionará mayor o menor transferencia de energía durante los impactos llevados a cabo durante la nano-estructuración.

- (3) Agentes que controlan el proceso: son sustancias cuya función es disminuir el pegado del polvo molido a las paredes del contenedor y billas. Además de evitar la soldadura en frío de las partículas de la muestra entre sí. Entre los más ampliamente usados para aleaciones basadas en aluminio tenemos: Etanol, Tolueno, Metanol, Benzeno, etc [45] [46].
- (4) Medio de molido: si se realiza en aire o en atmósfera controlada, como por ejemplo el gas inerte argón, se evitará la presencia de óxidos en los polvos a nano-estructurar.
- (5) Razón de carga: es la relación entre la masa de las billas y la masa del polvo cristalino a moler, la cual afecta la intensidad del molido y determina la rapidez con la que se da el proceso debido a que genera más contacto entre billas y el polvo.
- (6) Velocidad de molido: está dada en revoluciones por minuto (rpm) y puede ser programado según las necesidades. Z. Wu y cols. [47] molieron molibdeno manteniendo la misma razón de carga, y misma cantidad de agente regulador variando sólo la velocidad de molido, usaron las siguientes velocidades 300 rpm, 500 rpm y 700 rpm para estudiar la eficacia del molido, y obtuvieron que a 700 rpm con un 8 % de agente regulador del proceso molido durante 60 horas se obtiene la distribución de partículas más uniformes, con menor aglomeración y alcanzando tamaños nanométricos entre 5-15 nm del dominio cristalino. La velocidad de molido expresada en revoluciones por minuto (rpm) determina cuanta energía se le está suministrando al proceso de molido [48]. Por ejemplo, si se desea un proceso lento se recomienda usar velocidades bajas, entre 100-300 rpm, mientras para procesos más rápidos se puede llegar a usar hasta velocidades de 1250 rpm.
- (7) Tiempo de molido: al igual que la velocidad de molido, este parámetro nos permite monitorear hasta qué punto deseamos nano-estructurar, ya que como se sabe en algunos materiales los tiempos prolongados de molido llevan al tamaño de grano crítico, y en otros casos, lleva a la aparición de la fase amorfa.

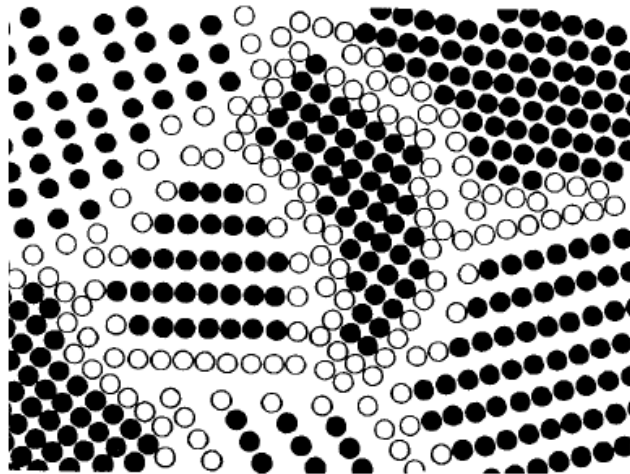
Los parámetros antes mencionados, son los más relevantes y deben ser tomados en cuenta para garantizar la calidad de la muestra molida. La idea de nano-estructurar un determinado material es brindar energía al sistema. La energía de la molienda mecánica (MM) suministrada a los sistemas intermetálicos ordenados ha sido usada para generar distintos resultados como: (1) generar desorden en la red, (2) Lograr la reducción del

tamaño de grano y con ello generar más fronteras de grano, y (3) modificar la estructura de la red en otra totalmente diferente [49]. Esto debido a que la molienda mecánica (MM) introduce progresivamente desorden en la estructura como dislocaciones, vacancias, desorden químico, *stacking faults*, fronteras de grano, entre otros. (Véase las **figuras 2.3** y **2.4**). Como se sabe estos cambios estructurales y microestructurales pueden producir importantes efectos en las propiedades de los sistemas intermetálicos, tal es el estudio reportado por Dinadra y col. [50] donde se muestra que el desorden a nivel atómico generado por la nano-estructuración del compuesto intermetálico ordenado  $\text{SmCo}_5$  genera una respuesta magnética distinta a la muestra inicial. Otro ejemplo es el reportado por S. K. Xia y cols. [51] donde muestran los cambios surgidos tanto a largo alcance como corto alcance a través de las técnicas de DRX y EMT en el compuesto intermetálico  $\text{Fe}_2\text{Sc}$  que ha sido nano-estructurado, evidencia que el proceso de molienda genera desorden químico que a su vez contribuye a un incremento en los momentos magnéticos de los átomos de Hierro comparado con su muestra inicial. Por otro lado, Bakker y cols. [52] estudiaron el rol que cumple la entalpía proveniente de la molienda mecánica en los cambios estructurales de compuestos intermetálicos.

Entre los intermetálicos molidos mecánicamente, tenemos desde cuasicristales hasta fases intermetálicas cristalinas. Además, de los beneficios mencionados anteriormente, el hecho de buscar generar desorden en la red es debido a que se sabe que las fases parcialmente ordenadas son más fuertes mecánicamente que aquellas totalmente desordenadas (fases amorfas) o fases completamente ordenadas como se observa en el trabajo reportado por J. Jang y col.[53] en donde se somete a molienda mecánica el compuesto intermetálico ordenado  $\text{Ni}_3\text{Al}$  y se observa que a medida que el orden determinado por el parámetro del orden a largo alcance (del inglés *long range order*) "S" disminuye, se consigue un aumento en la dureza del material, alcanzando un máximo valor y luego una posterior disminución a medida que se aumenta el tiempo de molido. Por otro lado, X. Amils y cols.[54] mostraron que el intermetálico Fe-Al40 también presenta un aumento de la dureza cuando el tiempo de molienda aumenta. Es importante mencionar que cuando los compuestos intermetálicos ordenados con estructuras tipo  $\text{A}_3\text{B}$  o  $\text{AB}$  son molidos mecánicamente, el tipo de desorden atómico generado puede ser de distinto tipo como: desorden anti-sitio, defectos triples, desorden de defecto cuádruple, redistribución de intersticiales, entre otros [55].



**Figura 2.3.** Defectos generados por la molienda de sistemas intermetálicos. Tomado de la referencia [56].



**Figura 2.4.** Fronteras de grano en un material nano-estructurado. Tomado de la referencia [49].

## 2.2 La fase cristalina $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ :

Las aleaciones intermetálicas Al – Fe comprenden desde fases con estructuras de alta simetría como AlFe y  $\text{AlFe}_2$  hasta fases con estructuras de baja simetría como  $\text{Al}_2\text{Fe}$ ,  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  y  $\text{Al}_3\text{Fe}$  (más conocido como  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ ). Las estructuras cristalinas que poseen las mencionadas aleaciones intermetálicas AlFe,  $\text{AlFe}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{Fe}$ ,  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  y  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  son  $Pm\bar{3}m$ ,  $Fd\bar{3}m$ ,  $P1(\bar{1})$ ,  $Cmcm$  y  $C2/m$ , respectivamente [57]. Así, las dos primeras poseen estructura cristalina cúbica mientras que los tres últimos poseen estructuras triclinica, ortorrómbica y monoclinica.

### 2.2.1 Región estequiométrica:

En el diagrama de fase binario Al-Fe mostrado en la **figura 2.5** se muestran los rangos composicionales de existencia de todas las fases en función del contenido de aluminio, dentro del cual la región de interés del presente trabajo es la región estequiométrica estrecha en la cual se encuentra el sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ , conocido como fase  $\eta$ . En función del contenido de aluminio que posee, el sistema intermetálico  $\eta\text{-Al}_5\text{Fe}_2$  se encuentra entre los sistemas intermetálicos  $\text{Al}_2\text{Fe}$  y  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ . Muestras preparadas de  $\text{Al}_2\text{Fe}$ ,  $\eta\text{-Al}_5\text{Fe}_2$  y  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ , luego de ser tratados térmicamente a una temperatura de 1050 °C durante 100 h mostraron los porcentajes atómicos 68 at.% Al, 72 at.% Al y 77.5 at.% Al, respectivamente según P. Matysik y *colaboradores* [58]. Estos valores coinciden con los reportados en un estudio más completo del diagrama de fases del Al-Fe en la región de elevado porcentaje de aluminio reportado por X. Li y *colaboradores* [59], como se puede ver en la **figura 2.6**. Ellos reportan además los rangos de existencia de las fases y la influencia de cada cambio en el porcentaje atómico del aluminio sobre el volumen de la celda unitaria obtenida a partir de los parámetros de la red luego del refinamiento de los datos obtenidos de medidas de difracción de rayos X. Así, ellos reportan el aumento del volumen de la celda unitaria de una cierta fase con el incremento del contenido de aluminio (dentro del rango de existencia de la fase), atribuyendo como origen de esto al gran tamaño atómico del aluminio comparado con el hierro.

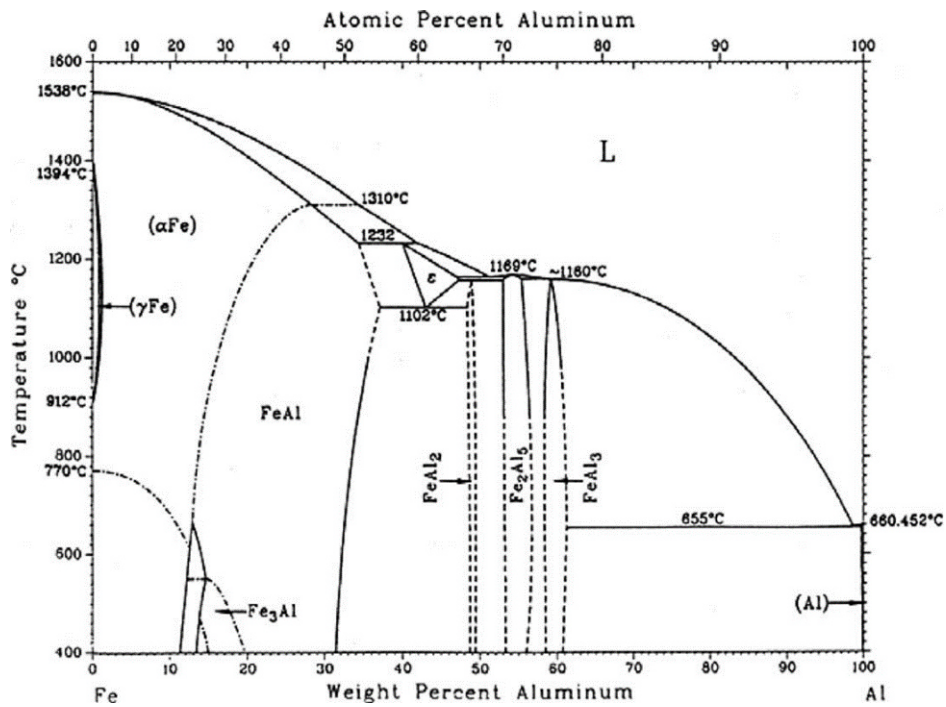


Figura 2.5. Diagrama de fase Al-Fe tomado de la referencia [60].

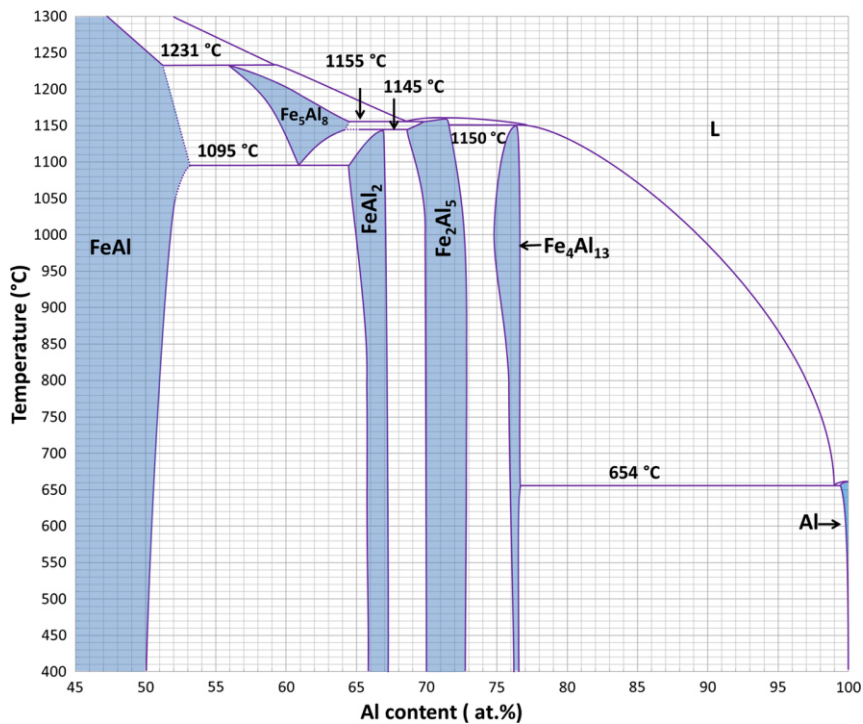


Figura 2.6. Región del diagrama de fase Al-Fe tomado de la referencia [59].

Dentro del rango composicional de existencia de la fase  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  a  $T=800\text{ °C}$  que se extiende desde 70.3(1) at.% Al hasta 72.8(2) at.% Al, X. Li y colaboradores [59] reportaron que el volumen de la celda varía desde:  $V=206.4\text{ Å}^3$  (límite inferior de

Aluminio) hasta  $V=207.39 \text{ \AA}^3$  (límite superior de Aluminio). También determinaron que el rango composicional de existencia de la fase  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  a la temperatura  $T=1000 \text{ }^\circ\text{C}$  presenta un ancho de 2.5 % at. Al. Además, consiguen determinar que si el porcentaje atómico de aluminio es 71.4 % y la temperatura es  $1159 \text{ }^\circ\text{C}$ , el sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  se forma congruentemente ( $L \leftrightarrow \text{Al}_5\text{Fe}_2$ ) desde el líquido. Por otro lado, H. Becker y colaboradores [61] mostraron que el rango de existencia de la fase  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  a la temperatura  $T=750^\circ\text{C}$  se encuentra entre 70.6 at.%Al – 73.0 at.%Al.

Es importante mencionar que si uno desea obtener una fase homogénea dentro de un rango determinado en el diagrama de fase del sistema Al-Fe, no sólo basta proporcionar el contenido de aluminio necesario para la formación de la fase sino también debemos elegir una temperatura apropiada de tratamiento térmico para poder así evitar que la fase buscada coexista con otras fases y, por ende, no se obtenga la fase buscada. Esto es mucho más crítico cuando se trabaja con sistemas intermetálicos como la fase  $\eta\text{-Al}_5\text{Fe}_2$  debido al limitado rango de homogeneidad de la fase.

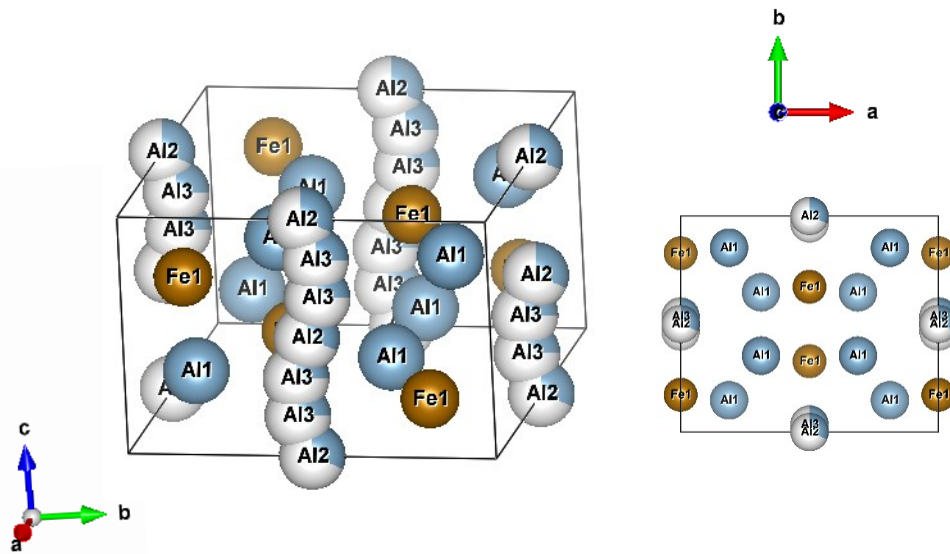
### 2.2.2 Propiedades estructurales:

El primer modelo estructural del sistema intermetálico  $\eta\text{-Al}_5\text{Fe}_2$  fue propuesto en 1994 por Burkhardt y cols. [2], en el cual se considera que este sistema presenta una estructura ortorrómbica con grupo espacial  $Cmcm$  luego de ser tratado térmicamente a una temperatura de  $847 \text{ }^\circ\text{C}$  durante dos días<sup>1</sup>. El modelo estructural de Burkhardt considera que existen 3 sitios de aluminio y un sitio de hierro, dentro del cual, los átomos que le dan su estructura característica son los sitios del hierro, etiquetados como Fe1 y los sitios del átomo de aluminio, etiquetado como Al1; ambos sitios de ocupancia completa 1. Los otros dos sitios de aluminio, etiquetados como Al2 y Al3, se encuentran formando cadenas y poseen ocupancias fraccionales, véase *la figura 2.7*.

---

<sup>1</sup> Es precisamente esta temperatura de tratamiento térmico la cual será utilizada en el presente trabajo para los sistemas intermetálicos en estudio.





**Figura 2.7.** (a) Modelo de Burkhardt para el sistema ortorrómbico  $Al_5Fe_2$ . (b) Vista en dirección frontal al plano  $ab$ .

El modelo estructural de Burkhardt y cols. [3] tiene la siguiente forma:  $Al_2Fe(Al)_{\delta(Al(2))}(Al)_{2\delta(Al(3))}$ , en donde  $\delta(Al(2))$  y  $\delta(Al(3))$  representan las ocupancias de los sitios de aluminio que forman las cadenas. Cuando se refinaban dichas ocupancias para obtener el porcentaje de aluminio ( $X_{Al}$ ) se llegaba a una composición un poco más elevada del valor real de la composición aproximadamente en un 3.3 % más si era la menor composición de aluminio para formar la fase  $\eta-Al_5Fe_2$ , y tan solo un 0.4 % más si se trataba de la mayor composición de aluminio para formar la fase  $\eta-Al_5Fe_2$  siguiendo los diagramas de fase mostrados en la sección anterior. Ellos al no mostrar análisis químicos, propusieron que la discrepancia entre el valor real y el obtenido del refinamiento se debía posiblemente a la ocupación de átomos de hierro en las cadenas de aluminio. Además indicaron que sólo con medidas de difracción de rayos X era imposible diferenciar en estos sitios de baja ocupación si eran ocupados por átomos de hierro o aluminio.

En 2018, H. Becker y cols. [62] propusieron un nuevo modelo estructural teniendo como punto de partida el modelo estructural de Burkhardt y cols. [3]. El modelo que propusieron, tiene como variable inicial fija la composición atómica de la aleación ( $X_{Al}$ ) y mantiene ese valor constante durante el refinamiento de Rietveld, obteniendo para cada composición conocida una única terna de valores:  $\delta(Al(2))$ ,  $\delta(Al(3))$  y  $\alpha_1$ . El modelo estructural de H. Becker y cols.[62] tiene la siguiente forma:  $Al_2Fe(Al_{1-\alpha_1}Fe_{\alpha_1})_{\delta(Al(2))}(Al_{1-\alpha_1}Fe_{\alpha_1})_{2\delta(Al(3))}$ , donde tiene incorporado el factor  $\alpha_1$  que incorpora la cantidad de átomos de hierro que ocupan sitios de las cadenas de aluminio. Siguiendo este modelo, en el lado de bajo contenido de aluminio (70.6 %) ellos obtienen que muchos átomos de hierro existen en los sitios de aluminios Al(2) y Al(3) (4.5 % y 3 % respectivamente). Mientras que en la región de alto contenido de aluminio

(73.0 %) se muestra que muy pocos átomos de hierro ocupan sitios de aluminios Al(2) y Al(3) (0.47 % y 0.4 % respectivamente). Este modelo tiene la desventaja que es necesario conocer la composición real de la muestra antes de realizar el refinamiento Rietveld, lo cual es un poco difícil debido a la pérdida de material durante el proceso de síntesis lo que generaría variaciones en la composición real de la muestra.

### 2.2.3 Propiedades magnéticas:

El espectro Mössbauer del sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  consiste de dos líneas muy anchas, muy similar a la de los compuestos paramagnéticos. El doblete reportado para este sistema intermetálico se caracteriza por poseer un ancho de línea muy grande, lo cual está relacionado al desorden estructural que posee de manera intrínseca este material debido a las ocupancias parciales de los átomos de aluminios en las cadenas de aluminio de su estructura. Este ancho es a la vez muy similar al del espectro Mössbauer reportado para cuasicritales como  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  [8]. Detalles de los parámetros hiperfinos reportados serán mostrados en la sección de discusión de los resultados.

Respecto a las medidas magnéticas, J. Chi y colaboradores [63] reportaron medidas de magnetización realizadas a  $T = 150$  K y en un campo de hasta 8 Teslas en las muestras policristalinas del sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ , mostrando un comportamiento lineal, lo cual es esperado para sistemas paramagnéticos. Además, los autores realizan medidas a temperaturas más bajas de  $T = 2$  K y campos altos de hasta 8 T encontrando una tendencia hacia la saturación, aunque sin alcanzarla. Un año después, en el 2011, Z. Jagličić y colaboradores [6] reportaron por primera vez la existencia de una fase vidrio de espín (*spin glass*, del inglés) a una temperatura de enfriamiento  $T_f = 3$  K para el intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ , siendo el origen de esta fase vidrio de espín el tipo de ordenamiento que presenta la sub red de átomos de Fe en dicho sistema.

Como ya se mencionó, las propiedades magnéticas del sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  han sido muy poco estudiados y por ello en el presente trabajo se discutirán también medidas de magnetización.

### 2.2.4 Propiedades mecánicas:

A temperatura ambiente, el sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  presenta la desventaja de ser un material quebradizo y poco dúctil aunque bastante duro y muy resistente a ambientes corrosivos y oxidantes [64]. Esta particularidad es propia de la mayoría de los intermetálicos conocidos en la actualidad. Es así que para poder darle una aplicación mecánica es necesario buscar mecanismos que nos permitan aprovechar la propiedad de alta dureza de estos materiales. Como es conocido, diversas investigaciones sobre materiales nanocristalinos han demostrado que existe una mejora de la dureza en

función de la disminución del tamaño de grano en materiales policristalinos, los cuales experimentalmente se describen mediante la relación de Hall-Petch [65][66]. El modelo para explicar el comportamiento de la dureza descrito por Hall-Petch se basa en considerar a las fronteras de grano como barreras que impiden el movimiento de las dislocaciones dentro de los cristales, cuando el tamaño de grano va disminuyendo se generan más fronteras de grano y, por ende, se crean más barreras que impiden la propagación de las dislocaciones formadas. Ello, provoca en el material una resistencia a ser deformado, lo que conocemos como dureza [67]. La ecuación de Hall-Petch [65][66] se puede describir como:

$$H_V = H_0 + k d^{-1/2},$$

donde  $k$  y  $H_0$  son constantes,  $d$  es el diámetro del grano y  $H_V$  es la dureza del material.  $H_0$  es la dureza intrínseca del material en versión monocristal (sin fronteras de grano) y  $k$  es un coeficiente de fortalecimiento específico del material, el cual es grande cuando a valores pequeños de deformación (*strain*, del inglés) el material muestra un límite de elasticidad (*yield point*, del inglés) alto, lo cual indica que la transmisión de las dislocaciones que cruzan las fronteras de grano es cada vez más difícil.

Hall [65], en 1951, propuso el término  $-1/2$  como exponente de la ecuación que describe el aumento de la dureza en función del tamaño de grano del material. Posteriormente, Christman [68], en 1993, demostró que las gráficas de los comportamientos de la dureza en función del tamaño de grano pueden ser igualmente bien descritas si el exponente toma otros valores como:  $-1$ ,  $-1/2$ ,  $-1/3$  y  $-1/4$ . Lo que diferencia un caso del otro es el tipo de mecanismo de interacción entre las dislocaciones y las fronteras de grano. Las fronteras de grano son los elementos micro-estructurales más importantes de los materiales y particularmente su efecto sobre el endurecimiento cuando disminuye el tamaño de grano de los materiales es descrito con la relación de Hall-Petch.

Cada material tiene un tamaño de grano crítico " $d_c$ " luego del cual la disminución del tamaño de grano no genera un aumento de dureza, sino una disminución. En la primera región el comportamiento del material cumple la relación de Hall-Petch directa con valor de  $k$  positivo, mientras que en la segunda región, conocida como Hall-Petch inversa,  $k$  toma valores negativos.

Como se indicó líneas arriba, el comportamiento Hall-Petch se basa en el modelo de acumulación de dislocaciones (*pile-up model*, en inglés), el cual se explica considerando a las fronteras de grano como barreras que impiden el movimiento de las dislocaciones de un grano a otro, generando de este modo una acumulación de dislocaciones en los granos y dando lugar a un aumento de la dureza del material [69]. Por el contrario, el comportamiento Hall-Petch inverso es un tema aún abierto y diversos modelos se han planteado para explicar ese "ablandamiento" del material luego de alcanzar la máxima dureza a un tamaño de grano crítico " $d_c$ ", el cual se ha reportado a tamaños de grano muy pequeños, entre 10-30 nm para metales puros (ejemplo: Ni [70], Zn [71], Cu y Pd

[72]) e intermetálicos cristalinos. Además, se ha reportado tamaños de grano críticos de 40 nm para materiales cuasicristalinos como Al-Cu-Fe [73]. Entre los modelos que se han propuesto para explicar el Hall-Petch inverso podemos encontrar: modelo basado en dislocaciones, modelo basado en difusión, modelo de corte de frontera de grano y modelo basado en dos fases [74].

La evolución estructural sistemática de los sistemas intermetálicos  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  sometidos a nano-estructuración usando molienda mecánica ha sido reportada en algunos trabajos relativamente actuales, entre ellos tenemos los reportados por J. Romero y cols. [75], M.Raviathul y cols. [76][77]. En 2013, J. Romero realizó un estudio de la evolución estructural de los sistemas intermetálicos  $\text{Al}_2\text{Fe}$  y  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  usando un molino vibratorio de alta energía (~1000 rpm) y una razón de carga (masa de billas a masa de muestra) de 6:1, reportando que  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  posee una mayor estabilidad estructural bajo este proceso de molienda de alta energía reduciendo su tamaño de grano hasta 5-10 nm a 10 h de molido, según sus medidas de alta resolución de microscopía electrónica de transmisión (HRTEM, por sus siglas en inglés). Por el contrario, a 10 h de molido, la fase  $\text{Al}_2\text{Fe}$  se transforma completamente a la fase  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ , esto se justifica teniendo en cuenta que sistemas intermetálicos con baja simetría de red sólo necesitarán poca energía mecánica para lograr la transición de fase a una estructura de mayor simetría, en este caso el intermetálico  $\text{Al}_2\text{Fe}$  de estructura triclinica posee menos simetría que la estructura ortorrómbica del intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ .

En 2015, M. Raviathul y colaboradores [76] estudiaron los sistemas intermetálicos Al-Fe en las composiciones  $\text{Al}_2\text{Fe}$  y  $\text{Al}_3\text{Fe}$ , sometiéndolos a molienda mecánica de baja energía (300 rpm) en un molino planetario y manteniendo la razón de carga de 1:10. Como resultado obtuvieron que ambas estructuras triclinica y monoclinica correspondientes a las fases  $\text{Al}_2\text{Fe}$  y  $\text{Al}_3\text{Fe}$ , respectivamente, son inducidas (bajo molienda mecánica de baja energía) a una fase más estable y de composición intermedia a estas fases iniciales en el diagrama de fase Al-Fe: la estructura ortorrómbica  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ . En el caso del  $\text{Al}_2\text{Fe}$  se encuentra con una fase de  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  remanente de la síntesis y a 20 horas de molienda desaparecen los picos correspondientes a la fase  $\text{Al}_2\text{Fe}$ . Por otro lado, luego de 20 horas de molienda ocurre la transformación de fase de  $\text{Al}_3\text{Fe}$  a  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ . Adicional a ello, los autores realizaron medidas de dureza en esas muestras y reportaron transiciones desde endurecimiento a ablandamiento en el valor de máxima dureza de 8.8 GPa, obtenido a 20 horas, y en un rango 8.3-9.2 GPa, entre 20-30 horas de molienda, para los sistemas  $\text{Al}_2\text{Fe}$  y  $\text{Al}_3\text{Fe}$ , respectivamente. Para la composición  $\text{Al}_3\text{Fe}$ , luego de la molienda mecánica se obtuvo (entre 20-30 horas de molienda) un máximo valor de la dureza correspondiente a un tamaño de grano  $d_c = 42$  nm. Sin embargo, usando el modelo de Nieh y Wadsworth [78] expresado como

$$d_c = \frac{Gb}{[(1 - \nu)H]}$$

donde  $b$  es el vector de Burgers,  $G$  es el módulo de corte,  $\nu$  es el radio de Poisson el cual tiene el valor constante para la mayoría de los materiales igual a  $1/3$  o  $0.333$ ,  $H$  es la dureza del material con tamaño de grano crítico  $d_c$ . Tomando los valores conocidos del material:  $b = 0.422$  nm [79],  $G = 55$  GPa, y  $H = 8.8$  GPa, se obtiene el valor teórico del tamaño de grano crítico  $d_c = 4$  nm para el sistema  $Al_5Fe_2$ .

M. Raviathul y colaboradores dan como origen a la discrepancia entre el valor del tamaño de grano crítico  $d_c$  teórico y experimental a una competición entre dos contribuciones de las fases nanocristalina y amorfa de los polvos molidos. Como se indicó líneas arriba, las fronteras de grano son elementos microestructurales muy importantes en los materiales, cuya principal propiedad termodinámica a medir es su energía en exceso (relacionada al volumen en exceso en la interface). La disminución de la energía en exceso de las fronteras de grano físicamente está relacionada a cambios estructurales en la frontera de grano tales como concentración de vacancias, átomos de coordinación, etc. Esto se entiende comparando en cuánto disminuyó la cantidad de vecinos cercanos en una frontera de grano correspondiente a un material nanoestructurado respecto a la frontera de grano de la contraparte sólida; es decir, un monocristal. Si el número de vecinos más cercanos disminuye, la densidad de la frontera de grano disminuye [80]. Cuando la frontera de grano es menos densa, el coeficiente de expansión térmica aumenta; es decir, aumenta el volumen si se eleva su temperatura, de ese modo el volumen en exceso de la frontera de grano del material nanoestructurado es más pequeño comparado a su contraparte monocristalina [81].

Cuando disminuye el tamaño de grano se generan más fronteras de grano y cuando el espesor de estas aumenta, el volumen en exceso de la interface disminuye. A tamaños de pocos nanómetros se genera un volumen en exceso crítico, luego del cual la frontera de grano deja de ser estable mecánicamente [82] y ya no cumplirá el papel de impedir el movimiento de las dislocaciones de los cristalitos. Cuando el volumen de las fronteras de grano aumenta llegan a un punto en el que son comparables al tamaño de grano del material y cuando se realice una medida de dureza existirá una respuesta de esta parte también, y como se encuentra llena de defectos si se realiza un ensayo mecánico dará una deformación no homogénea [83].

En 2016, M. Raviathul y cols.[77] reportaron la existencia de un comportamiento Hall-Petch inverso de la fase  $Al_5Fe_2$  luego de haberlo molido durante 50 horas en un molino planetario de baja energía. Hasta 30 horas de molido se observa un incremento de dureza en función de la disminución del tamaño de grano siendo el máximo valor alcanzado igual a  $8.8 \pm 0.4$  GPa. Luego se reporta una disminución de la dureza cuando se continúa nanoestructurando. El tamaño de grano crítico experimental es de 32 nm; es decir desde 100 nm hasta 32 nm existe comportamiento Hall-Petch y entre 32 nm-10 nm existe un comportamiento Hall-Petch inverso. Este valor es bastante alto respecto al calculado teóricamente (4 nm), lo cual va en concordancia con su trabajo anterior.

Los polvos policristalinos molidos mecánicamente tienen la ventaja frente a otras técnicas para producir estructuras nanocristalinas, como condensación de gas inerte (*Inert Gas deposition*, en inglés), que los polvos nanocristalinos obtenidos son endurecidos debido a la alta densidad de dislocaciones que se generan en la red. Una vez obtenidos los polvos policristalinos, el reto es la elección de un buen método de procesamiento de compactación del material para evitar generar la presencia de defectos y porosidad en el material, y así obtener valores de dureza correctos en los ensayos mecánicos y evitar dar un erróneo comportamiento Hall-Petch inverso.

Matysik y cols. [58] reportan dureza Vickers de  $903 \pm 7$  HV (8.85 GPa) para el sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ , superior a otras fases  $\text{Al}_2\text{Fe}$  y  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  cuyos valores son  $892 \pm 6$  HV (8.74 GPa) y  $691 \pm 5$  HV (6.77 GPa), respectivamente. Adicional a las medidas de dureza, medidas de módulo de elasticidad indican un módulo de Young (E) de  $475 \pm 22$  GPa, un valor más elevado en comparación a los valores:  $E = 328 \pm 20$  GPa y  $284 \pm 10$  GPa correspondientes a las fases  $\text{Al}_2\text{Fe}$  y  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ , respectivamente. El módulo de Young alto en el caso del intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  va en concordancia con el comportamiento de materiales quebradizos; es decir, poco dúctiles, los cuales se deforman muy poco con fuerzas aplicadas bastante altas pero luego pasan a quebrarse sin haber experimentado deformación elástica. Asimismo, trabajos como los de Krasnowski y cols. [64] reportan valores de límite elástico  $E = 453$  MPa y dureza Vickers de  $\text{HV} = 8.35$  GPa a un tamaño de grano de 20 nm.

Del mismo modo, U. Köster y cols. [7] realizaron un estudio comparativo entre las propiedades mecánicas del cuasicristal i-AlCuFe y algunos compuestos intermetálicos cristalinos. Los resultados muestran que la dureza Vickers del intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  es mucho mayor que la de  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ , y ésta, es a su vez mayor que la del cuasicristal i-AlCuFe, aunque en ese trabajo no se especifica el tamaño de grano de las muestras. Los valores de dureza reportados son los siguientes:  $\text{HV} = 10.78$  GPa, 10.49 GPa, 9.75 GPa y sus correspondientes módulos de elasticidad son:  $E = 110 \pm 10$  GPa, 130 GPa y 110 GPa para las fases  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ ,  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  y Al-Cu-Fe, respectivamente. Estos valores son muy altos comparados a otros trabajos presentados en esta sección.

En resumen, como se ha visto en los trabajos mencionados en esta sección, el sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  posee las siguientes características mecánicas resaltantes:

- (1) Sometido a molienda mecánica es mucho más estable estructuralmente que otros sistemas intermetálicos en composiciones cercanas en el diagrama de fase Al-Fe tales como  $\text{Al}_2\text{Fe}$  y  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ .
- (2) En base a los distintos trabajos reportados, los valores de la dureza Vickers del sistema  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  están alrededor de 8.58 GPa.
- (3) En orden decreciente, los valores de la dureza Vickers:  $\text{HV}(\text{Al}_5\text{Fe}_2) > \text{HV}(\text{Al}_{13}\text{Fe}_4) > \text{HV}(\text{i-AlCuFe})$ .

- (4) Presenta un tamaño de grano crítico  $d_c = 32$  nm obtenido experimentalmente que divide la región de comportamiento Hall-Petch directo de la región de comportamiento inverso.





## Capítulo 3

### 3. Detalles experimentales

En el presente capítulo se detallan los procesos de síntesis y nanoestructuración del sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ . Además, se describen las técnicas utilizadas para la caracterización de la muestra. Dichas técnicas fueron: difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), fluorescencia total de rayos X (FTRX), espectroscopía Mössbauer de transmisión (EMT), ensayo de dureza Vickers (HV) y magnetometría de muestra vibrante (MMV).

#### 3.1 Técnicas de síntesis y nano-estructuración

El compuesto intermetálico en la composición  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  posee una estructura atómica compleja, conteniendo 14 átomos por celda unitaria [2], donde la calidad estructural del cristal dependerá del tipo de técnica que se utilice para sintetizarlos. Entre las diversas técnicas que existen para la síntesis de este compuesto intermetálico policristalino tenemos molienda mecánica, horno de arco, horno de inducción, entre otros. Estas técnicas serán descritas en la siguiente subsección de este capítulo. Posteriormente, y con el fin de obtener muestras nano-estructuradas, se describirán los sistemas más conocidos de molienda mecánica, en alta y en baja energía.

##### 3.1.1 Síntesis:

Diversos artículos científicos muestran distintas técnicas para sintetizar el sistema  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ , cada una de ellas posee sus respectivas ventajas y desventajas, y de los cuidados que tengamos en cada una de ellas dependerá la calidad estructural final del policristal en estudio.

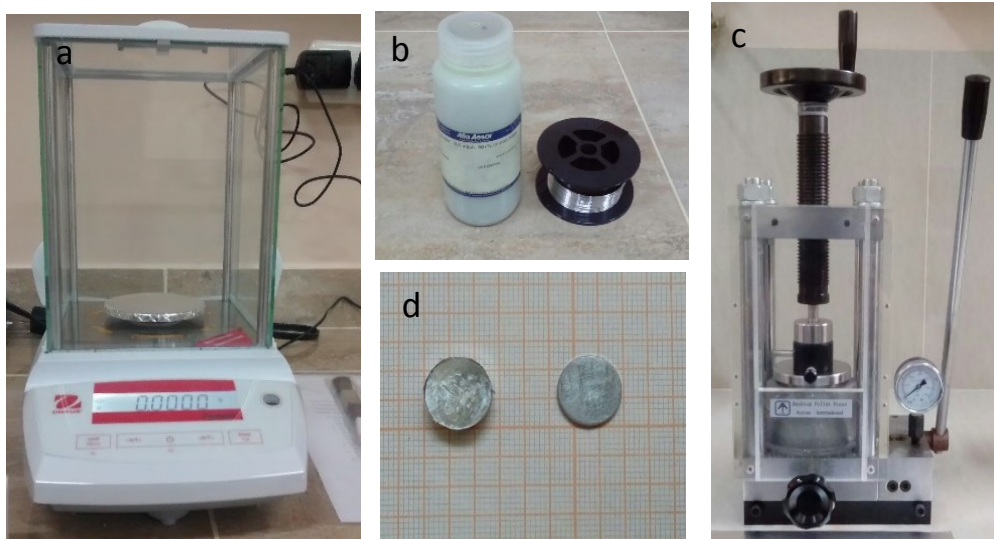
Comenzamos por la técnica de molienda mecánica, la cual es un proceso de no - equilibrio que maneja varios parámetros, el cual tiene la particularidad de que incluso partiendo de las mismas composiciones de polvos Al-Fe, pueden obtenerse diferentes estructuras dependiendo de los parámetros, tales como el tipo de molido, su intensidad, tiempo, etc. Esta es una de las técnicas más usadas actualmente, como se reporta en diversos artículos científicos [64][84].

Por la técnica de horno de arco, la cual consiste en fundir elementos a alear mediante una descarga eléctrica que atraviesa y calienta los metales hasta llevarlos a su punto de fusión respectivo y luego mezclarlos durante algunos segundos, se ha conseguido sintetizar  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  [2][63][85], siendo la técnica más usada para este tipo de materiales.

Por último, mediante la técnica de horno de inducción, que es una técnica muy parecida a la anterior, con la diferencia de que aquí el calentamiento de los elementos a alear no se dá por descarga eléctrica, sino por el calor generado debido al calentamiento de un medio conductor alrededor del cual se encuentran enrolladas bobinas magnéticas, este

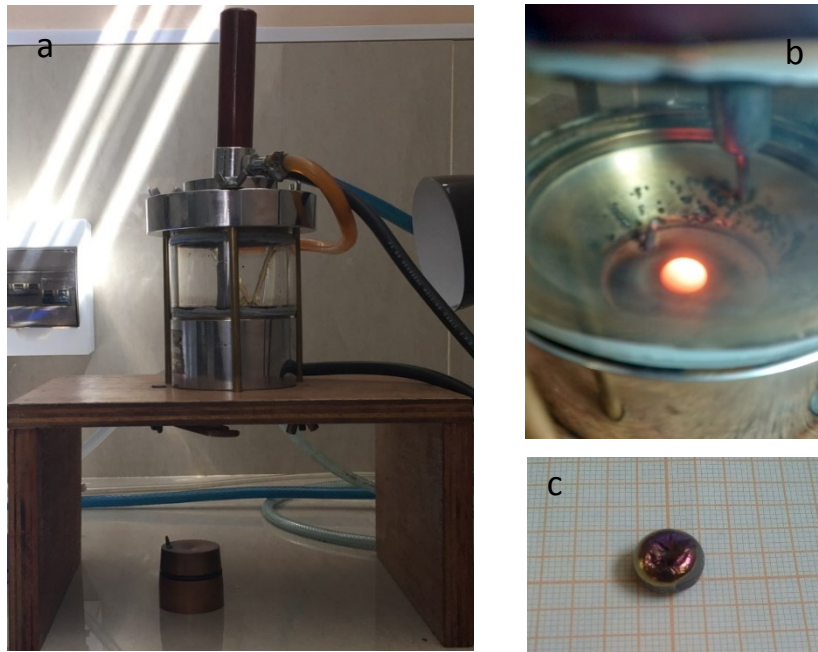
fenómeno se conoce como inducción eléctrica. Con este método se ha reportado la obtención de la estructura  $Al_5Fe_2$  [86].

En el presente trabajo, la técnica de horno de arco es la elegida para la síntesis del sistema intermetálico  $Al_5Fe_2$ . Como composiciones iniciales se parte de los valores teóricos de porcentaje en peso del aluminio y hierro,  $\%W_{Al} = 54.71\%$  y  $\%W_{Fe} = 45.29\%$ , respectivamente, siendo altamente puros los elementos metálicos usados aluminio (Al, 99.999 %, Sigma Aldrich) y hierro (99+%, Alfa Aesar)<sup>2</sup>. Se realizó el respectivo pesado en una balanza analítica, empastillado por separado en una prensa uniaxial de *pellets* y posterior fundición de los elementos usados, véase las figuras 3.1a - 3.1d. Las pastillas de Al y Fe fueron sometidas a una descarga voltaica de 90 A que va desde un cátodo de tungsteno hasta un ánodo de cobre atravesando los elementos a fundir, este proceso dura 60 segundos y se realiza en una atmósfera controlada de Argón para evitar la oxidación de la aleación deseada en el equipo de horno de arco, obteniéndose la aleación buscada en forma de esferas, véase las figuras 3.2a-3.2c. Luego, se realiza el encapsulado de las muestras en un tubo de cuarzo con flujo constante de argón y procedemos a realizar el tratamiento térmico en un horno tubular con resistencias, véase las figuras 3.3a-3.3c. La rampa de calentamiento fue de 5 °C/min y las muestras fueron mantenidas a 847 °C durante 48 horas para luego realizarle *water quenching*. Las muestras obtenidas fueron pulverizadas para su posterior caracterización con las técnicas que serán mencionadas más adelante.

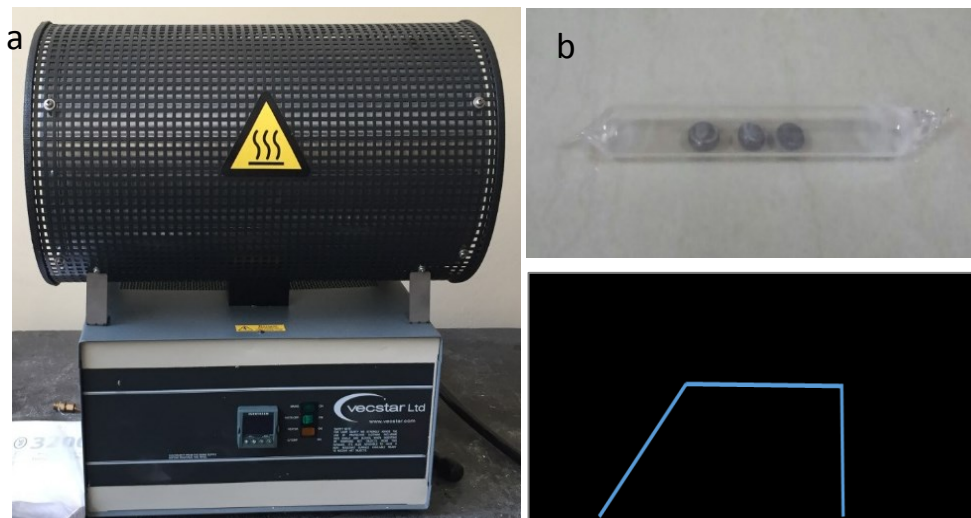


**Figura 3.1.** (a) Balanza analítica. (b) Hierro en polvo y aluminio en alambre. (c) Prensa hidráulica uniaxial. (d) Pellets de aluminio y hierro.

<sup>2</sup> mayores detalles ver en el anexo A.



**Figura 3.2.** (a) Horno de arco. (b) Formación de aleación en forma de esfera. (c) Aleación  $Al_5Fe_2$ .



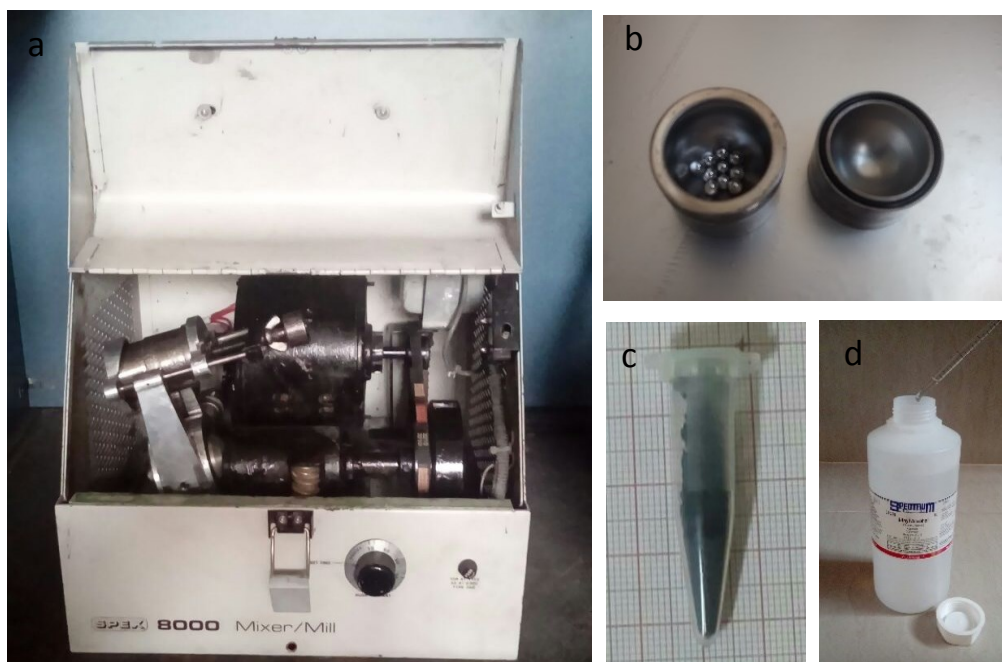
**Figura 3.3.** (a) Horno tubular de resistencias. (b) Muestras encapsuladas para tratamiento térmico. (c) Diagrama del tratamiento térmico.

### 3.1.2 Nano-estructuración:

Como se vió en el capítulo 2, el método de molienda mecánica es ampliamente utilizado debido a que nos permite, según la elección adecuada de una serie de variables como

tipo de molido, tiempo de molido e intensidad de molino, realizar modificaciones estructurales y microestructurales que a su vez se ven reflejados en las distintas propiedades finales de los sistemas intermetálicos [87]. Dentro de tipos de molido, existen dos ampliamente conocidos: molienda de baja energía y de alta energía. La energía que es suministrada al material que está siendo molido mecánicamente, genera una serie de defectos y desorden químico tales como: fronteras de grano, dislocaciones, interfaces, etc, rompiendo la periodicidad del cristal inicial, afectando fuertemente las propiedades físicas y la funcionalización de los sistemas intermetálicos en estudio [88]. Es por ello que realizar la nanoestructuración del sistema intermetálico  $Al_5Fe_2$  bajo distintas condiciones energéticas de molido nos permitirá estudiar mejor el comportamiento estructural de dicho intermetálico.

En el presente trabajo, el proceso de nano-estructuración fue llevado a cabo en un molino vibratorio de alta energía (1250 rpm) modelo SPEX 8000. Se utilizó un contenedor esférico de acero inoxidable y volumen de 45 mL, además billas de acero inoxidable 440C *grade G100* con un diámetro de 6.35 mm cada una, véase las **Figuras 3.4a - 3.4c**. La razón de carga (relación de masa a billas) utilizada durante la molienda mecánica fue de 1:7, es decir 1461 mg de muestra intermetálica cristalina y 10227 mg de billas (equivalente a 10 billas).



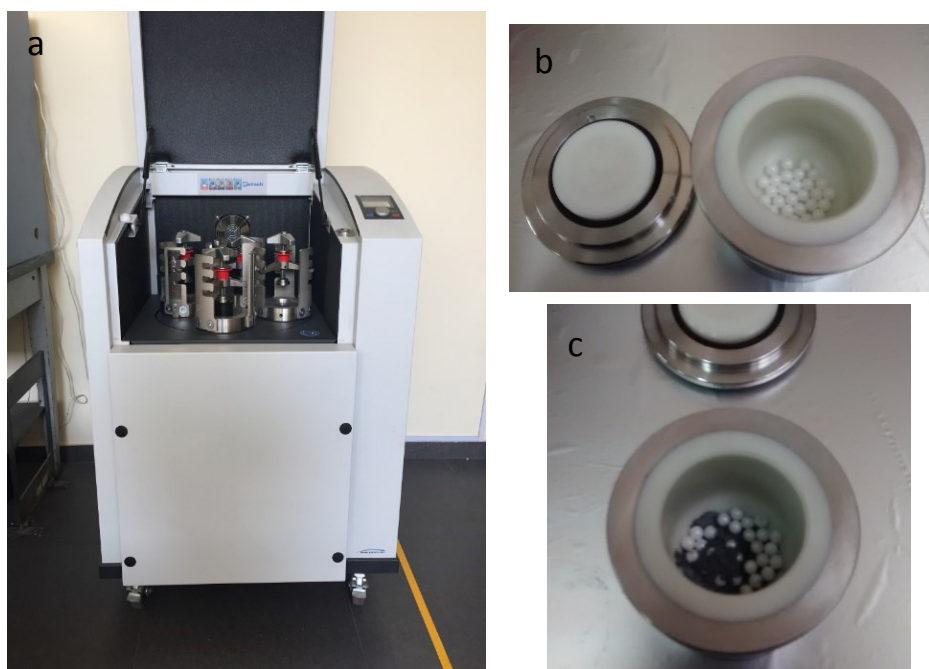
**Figura 3.4.** (a) Molino vibratorio Spex 8000. (b) Contenedor esférico de acero inoxidable. (c) Muestra nano-estructurada de  $Al_5Fe_2$ . (d) Etanol utilizado durante el proceso.

Se retiró muestra en los intervalos siguientes de medida: 0.5 h, 1.0 h, 1.5 h, 2.0 h, 3.0 h, 4.0 h y 5.0 h de molido, todo el proceso fue llevado a cabo en una atmósfera de argón. Además, al inicio de la molienda y cada 30 min de molienda se agregaron 5 gotas de

etanol  $C_2H_5OH$  (0.25 mL) para reducir la adherencia del polvo policristalino  $Al_5Fe_2$  con los medios de molienda (contenedor y billas), véase la **Figura 3.4d**. A la finalización de cada tiempo de molienda, todo el material policristalino  $Al_5Fe_2$  nano-estructurado era retirado del contenedor para dar inicio al siguiente tiempo de molienda.

Este proceso se ha repetido dos veces (para cada tiempo de molienda) con la finalidad de verificar la reproducibilidad de los resultados obtenidos. Las muestras fueron agrupadas en dos series A y B.

Adicionalmente a esto, y teniendo en cuenta que la elección del material de las billas para la molienda es importante para evitar posibles contaminantes debido al desgaste de las billas[10][87], se ha realizado una serie adicional, llamada serie P, utilizando el material de óxido de Zirconio ( $YZrO_2$ ) tanto en billas como en contenedor. La nano-estructuración de polvos policristalinos  $Al_5Fe_2$  correspondientes a la serie P, se realizó en un molino planetario de baja energía (300 rpm) modelo Retsch PM 400. El contenedor es de forma cilíndrica y volumen 50 mL, el diámetro de las billas es de 4.5 mm, véase las figuras 3.5a-3.5c, la cantidad a moler para los siguientes intervalos de molienda: 0.5 h, 1.0 h, 3.0 h, 5.0 h y 7.0 h fue de 1632.54 mg y se utilizó 11427.8 mg de billas (equivalente a 28 billas), manteniendo la misma razón de carga 1:7 similar al caso de la molienda en el molino vibratorio.



**Figura 3.5.** (a) Molino planetario Retsch PM 400. (b) Contenedor cilíndrico y billas de óxido de zirconio. (c) polvo policristalino de  $Al_5Fe_2$  antes de iniciar el proceso de nano-estructuración.

## 3.2 Técnicas de caracterización:

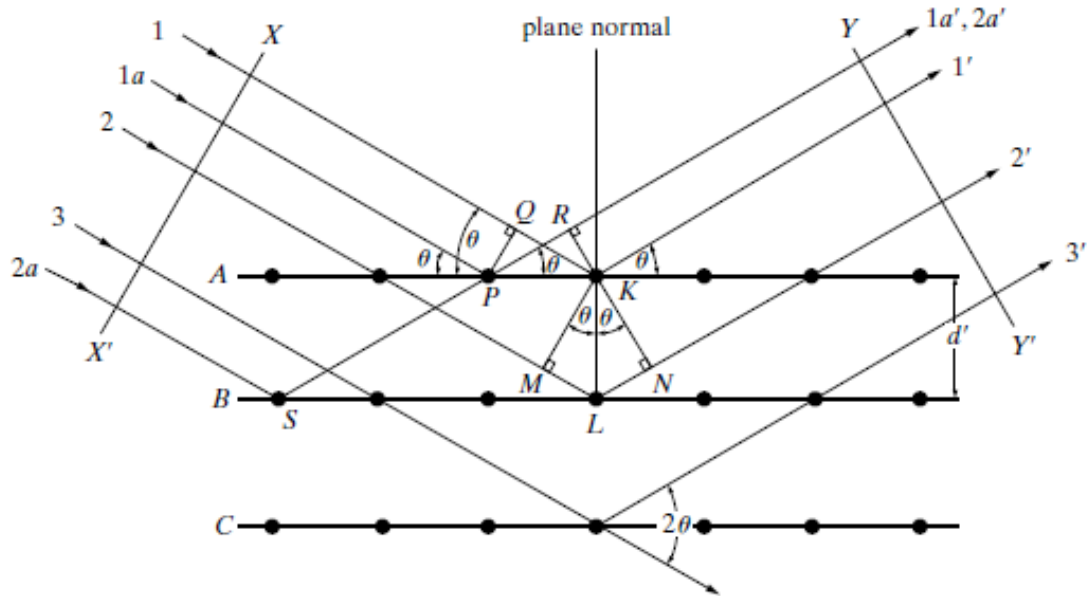
En esta sección se describen las técnicas usadas para la caracterización estructural, magnética y mecánica de la muestra policristalina  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  sintetizada, y luego nanoestructurada.

### 3.2.1 Difracción de rayos X:

La técnica de difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas más usadas para obtener información estructural (parámetros de la red, posiciones atómicas, etc.) de los sólidos (amorfos, cristales y cuasicristales). Siendo exclusiva de los materiales sólidos, la difracción de rayos X es esencialmente un fenómeno de dispersión por los átomos del material, bajo ciertas condiciones. Cuando los rayos X inciden sobre átomos, estos los dispersan en todas las direcciones. En muchas de estas direcciones los rayos X dispersados están en fase, se refuerzan mutuamente (interferencia constructiva) y forman los llamados rayos X difractados [89]. Los átomos deben estar ubicados en arreglos periódicos, en donde, para ciertos ángulos de incidencia  $\theta_B$  se producen los rayos X difractados. Véase la figura 3.6. La condición necesaria para que un conjunto de átomos ubicados en planos espaciados una distancia constante " $d_{hkl}$ " difracten los rayos X, es que la diferencia de caminos de los rayos X incidentes y rayos X dispersados sea un número entero de longitudes de onda del haz incidente, conocida como Ley de Bragg, la cual se puede escribir de la siguiente manera:

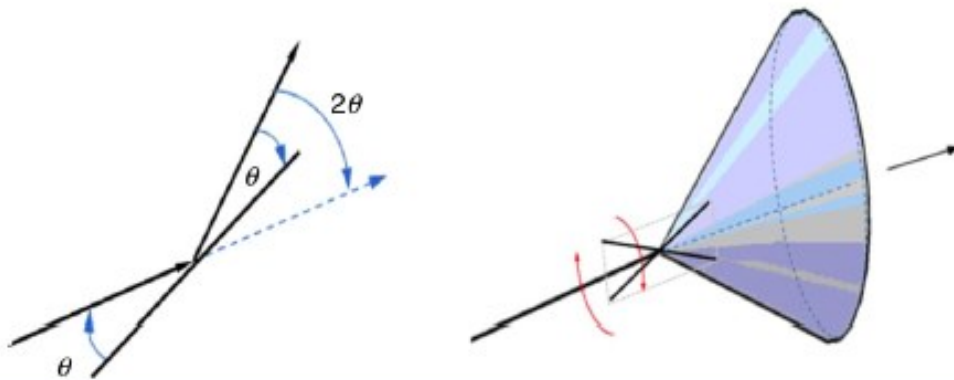
$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{Sen}\theta_B,$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente,  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar de un conjunto de planos con índice de Miller hkl,  $\theta_B$  es el ángulo de incidencia de la radiación y  $n$  es un número entero que representa el orden de la reflexión [89].

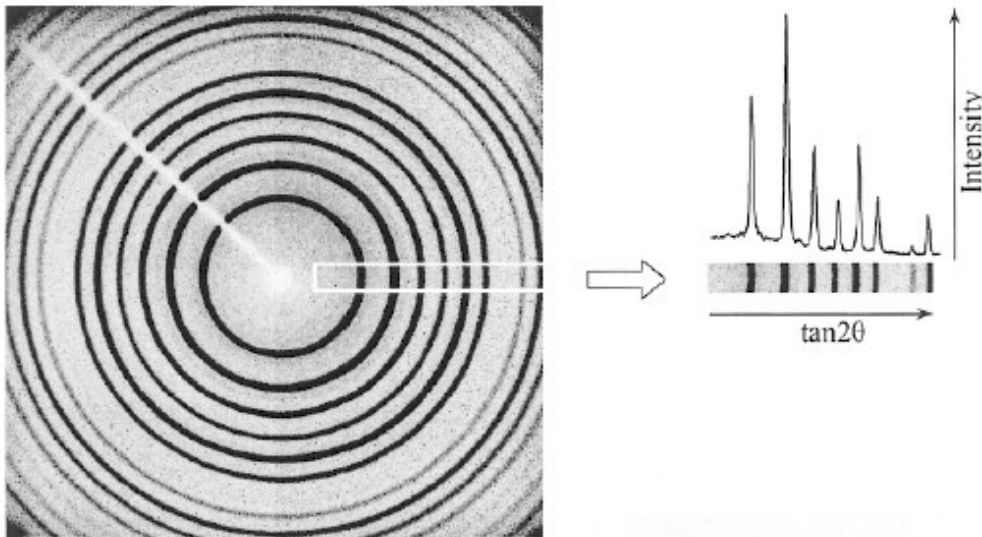


**Figura 3.6.** Diagrama de ley de Bragg. Tomado de la referencia [89].

Cuando se inciden rayos X sobre un material sólido policristalino (compuesto de varios cristalitas o granos) en polvo, cada distancia interplanar  $d_{hkl}$  genera un cono de difracción con una abertura de  $4\theta$ . Véase figura 3.7. Cuando los conos de difracción intersectan un detector plano ubicado perpendicularmente a los rayos X incidentes, se crea un conjunto de anillos de Debye concéntricos. Véase figura 3.8. Los ángulos de Bragg  $2\theta$  y las intensidades de la difracción de cada plano ( $hkl$ ) se obtienen a partir de estos anillos, formando lo que se conoce como difractograma o patrón de difracción en polvo [90][91].



**Figura 3.7.** Conos de difracción generados por polvo policristalino. Tomado de la referencia [92].



**Figura 3.8.** Anillos de Debye y obtención de un difractograma. Tomado de la referencia [90].

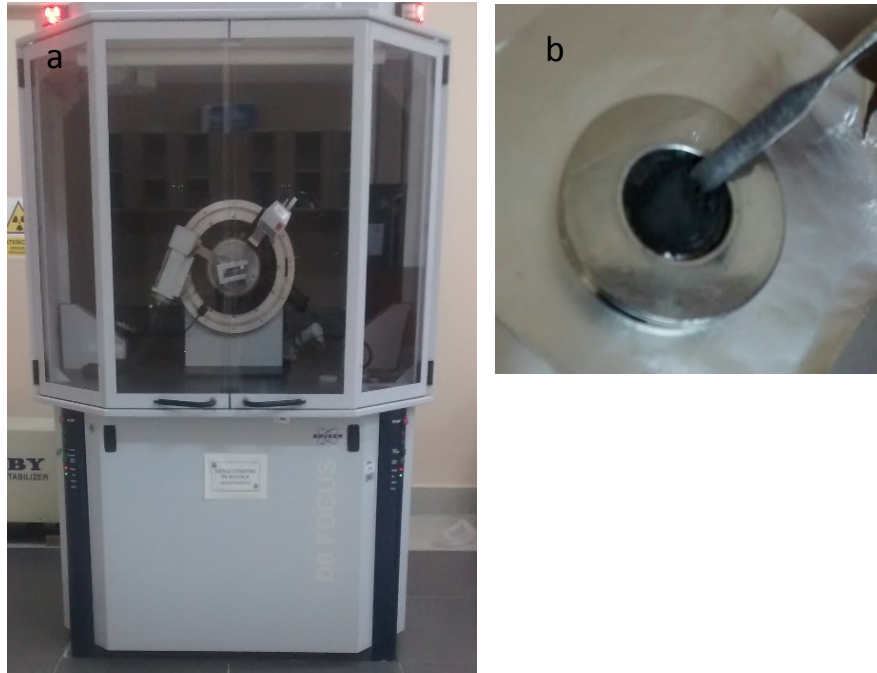
La medida de la intensidad en cada paso  $2\theta$  constituye un dato puntual de medición y el conjunto completo de todos los puntos constituye el difractograma. A partir de la posición, intensidad, ancho y forma de los picos de difracción que forman el difractograma obtenido mediante el método de difracción de rayos X en polvo, se obtiene información estructural y micro-estructural del material en estudio. El método de Refinamiento Rietveld nos permite comparar un patrón de difracción experimental con un patrón de difracción simulado. Variando una serie de parámetros estructurales (parámetros de la celda, posiciones atómicas, factor de ocupación, etc) y experimentales (instrumentales, de la muestra y de la medida) [90][92] se sigue un procedimiento de mínimos cuadrados hasta que el patrón de difracción simulado coincide con el patrón experimental [93]. Para lograr el éxito en el refinamiento Rietveld se necesita partir de una estructura apropiada que contenga información cristalográfica necesaria, y además seguir una serie de pasos que nos permitan obtener la mejor correlación entre el perfil experimental y el perfil simulado [93][94]. Durante el proceso de refinamiento Rietveld se monitorea el progreso del refinamiento a través de la medida de cantidades estadísticas llamadas como  $R_{wp}$  y  $\chi^2$  [94]. Cabe señalar que existen muchos softwares que han incorporado el método de Rietveld dentro de sus procedimientos de análisis, entre ellos tenemos: TOPAS, Fullprof, GSAS, entre otros. En el presente trabajo se empleó el software TOPAS para realizar el refinamiento Rietveld.

#### **Condiciones de medida:**

Las medidas de DRX se realizaron en el Laboratorio de Difracción de rayos X de la Facultad de Ciencias Físicas de UNMSM. Se utilizó un difractómetro modelo BRUKER D8 FOCUS, véase la **Figura 3.9a**, el cual consta de una fuente de rayos X con un ánodo de Cobre y el tipo de detector utilizado fue Lynxeye. La geometría utilizada fue Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$ . El ánodo de Cobre sometido a una corriente de 40 mA y voltaje 40 KV



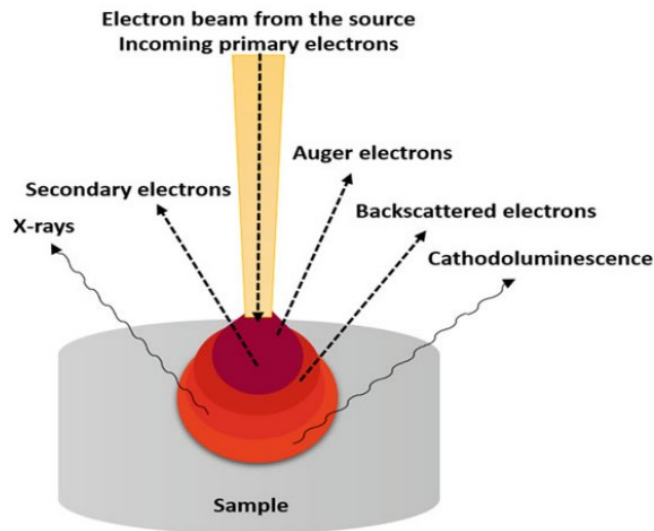
genera una radiación  $K\alpha_1$  de longitud  $1.5406 \text{ \AA}$ . Se utilizó un portamuestra metálico de  $2.5 \text{ cm}$  de diámetro, véase la **Figura 3.9b**. Las muestras fueron previamente tamizadas con malla de 325 Mesh, y fueron medidas en el rango angular  $2\theta$  de  $10^\circ$ - $90^\circ$ , con un paso de  $0.01^\circ$  y un tiempo por paso de un segundo, siendo el tiempo total de medida 2 horas 13 minutos por muestra.



**Figura 3.9.** (a) Difractómetro BRUKER. (b) Portamuestra metálico.

### 3.2.2 Microscopía electrónica de barrido:

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica que nos permite estudiar la morfología de los materiales a escala micro y nano debido a que posee resolución mínima de  $3 \text{ nm}$  y cuenta con magnificación de la imagen, conocida como aumentos, entre  $6 - 1\,000\,000$ . La técnica MEB consiste en bombardear con un haz de electrones (acelerados con voltajes que pueden ser entre  $200 \text{ V}$  hasta  $30 \text{ KV}$ ) la superficie de los materiales y generar una interacción electrón-átomos de la muestra, la cual dará como resultado distintos tipos de señales: electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X y electrones de Auger [95]. Altos voltajes como  $20 \text{ KV}$  provocan que los electrones ingresen profundamente a la muestra donde interactuarán con los átomos de la muestra (Véase **Figura 3.10**).



**Figura 3.10** .Profundidad de penetración del haz incidente de electrones e información obtenida de esta interacción electrón-materia. Imagen tomada de la referencia [96].

En el presente trabajo se detectaron: electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X característicos, los cuales se indican a continuación:

(i) Los electrones secundarios tienen las energías más bajas (<50 eV) emitidas por los átomos de la muestra más cercanos a la superficie como resultado de la colisión con el haz de electrones incidente acelerado, y son útiles para imaginar la superficie topográfica y morfológica del material a analizar. Para ser detectados es necesario un detector Everhart-Thornley (ETD por sus siglas en inglés).

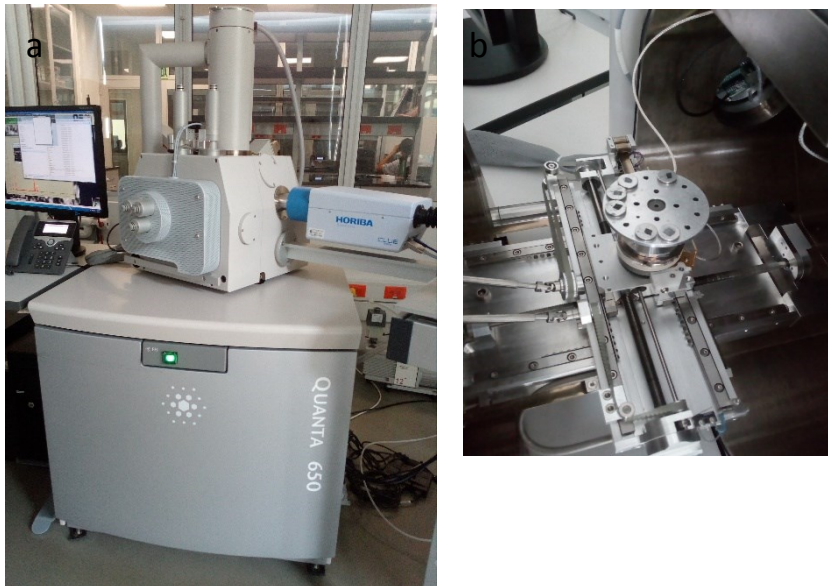
(ii) Los electrones retrodispersados tienen energía >50 eV y surgen de la interacción del haz de electrones incidente acelerado con los núcleos de los átomos presentes en el material, brindando información acerca de la composición elemental de la muestra en escala de grises: donde colores oscuros corresponden a átomos más ligeros y colores claros a átomos pesados. Para poder ser detectados es necesario un detector de retrodispersión circular (CBS por sus siglas en inglés).

(iii) Los rayos X tienen energías de 0.2 KeV – 20 KeV y brindan información acerca de la composición de la muestra. Para poder detectar estos rayos X característicos, es necesario un detector de energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés).

#### **Condiciones de medida:**

Las medidas de MEB se realizaron en el Laboratorio de Caracterización de Materiales de la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP). Se utilizó un microscopio electrónico de barrido FEI modelo Quanta 650, véase la **Figura 3.11a**, el cual consta de una fuente de haz de electrones con un ánodo de tungsteno (W) y 3 tipos de detectores: ETD, CBS y EDS, principalmente. El haz de electrones fue acelerado mediante un voltaje de 20 KV para la detección de rayos X y acelerado con un voltaje de 30 KV para la detección de electrones secundarios y retrodispersados. Se utilizó 25 mg de muestra en polvo

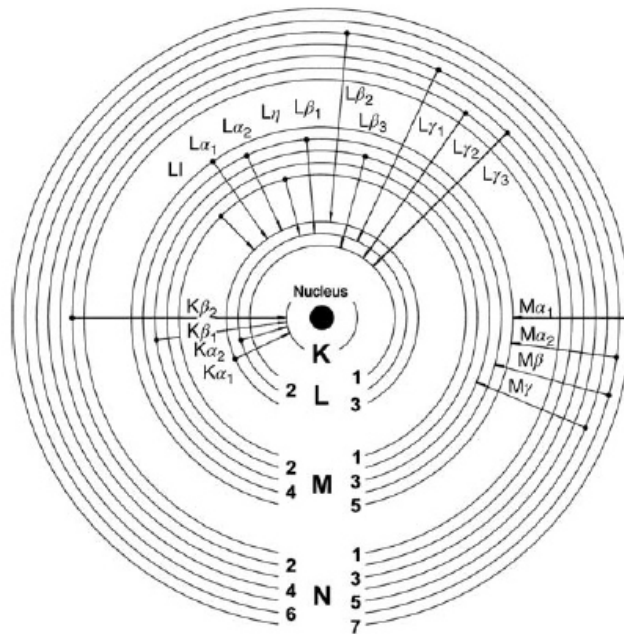
previamente tamizada en una malla de 325 Mesh, la cual se depositó sobre una cinta de carbono y se tuvo el cuidado de retirar el excedente. Se colocaron las muestras en los portamuestras metálicos, se llevaron a la cámara y se procedió a realizar el alto vacío. El tiempo total de detección fue de 100 segundos (Véase la **Figura 3.11b**).



**Figura 3.11** (a) Microscopio electrónico de barrido FEI modelo Quanta 650. (b) Muestras colocadas en portamuestras metálicos.

### 3.2.3 Fluorescencia de rayos X:

La fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica de análisis elemental basada en la interacción de los rayos X primarios (provenientes de átomos del ánodo del tubo de rayos X) con electrones internos de los átomos del material a analizar, la cual genera transiciones de electrones desde niveles atómicos externos a internos dando lugar a la emisión de rayos X secundarios característicos de cada elemento presente en la muestra, esto es como la huella digital de cada elemento. Así, dependiendo entre que capas se da la transición electrónica, tenemos las siguientes radiaciones: K, L, M, N, O, etc. La radiación característica  $K\alpha$  se produce por una transición desde la capa L hasta la capa K, la radiación  $K\beta$  se produce entre las capas M y K. Asimismo, la radiación  $L\alpha$  se produce desde L hasta M, y desde N hasta M se produce la radiación  $L\beta$ , estas son las radiaciones características más utilizadas para la identificación de los elementos presentes en las muestras. Además hay que tener en cuenta que cada capa está dividida en dos subcapas y por ende existen dos radiaciones para cada capa. Por ejemplo, la radiación  $K\alpha$  se puede dividir en  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$ , y la diferencia de energía producida por la transición ocurrida entre dos subcapas de una misma capa y la capa final es muy pequeña, es decir, en un espectro, se encuentran cercanas una de otra, siendo  $K\alpha_1$  de menor energía que la transición  $K\alpha_2$  (Véase la **Figura 3.12**).



**Figura 3.12** Diagrama de la fluorescencia de rayos X en un átomo. Tomado de la referencia [97].

Los rayos X primarios se producen en un tubo de rayos X el cual consiste de un cátodo de Tungsteno el cual es calentado hasta que emita electrones, los cuales son luego acelerados mediante una elevada diferencia de potencial entre 20-60 KeV, e incluso 100 KeV y una corriente entre 10-50 mA hacia un ánodo de metal puro (ejemplos: Cr, Mo, Cu, Rh). El material del ánodo es tal que genera haces de rayos X elevadamente energéticos y esto es precisamente lo que necesitamos para poder analizar un amplio rango de elementos químicos presentes en la muestra.

Entre las ventajas de este método tenemos la rapidez de medida y la aplicabilidad a una gran variedad de muestras tanto de la industria, para analizar composición química de diversos materiales, como para realizar monitoreos medioambientales.

La fluorescencia de rayos X es una técnica de análisis elemental que nos permite identificar, de manera cualitativa, los elementos presentes en una muestra. Además, se puede realizar un análisis cuantitativo agregando un estándar de concentración ya establecida teniendo en cuenta que no esté presente en la muestra que queremos analizar. De esta manera es posible obtener la concentración en porcentajes en peso de cada elemento presente en la muestra a analizar.

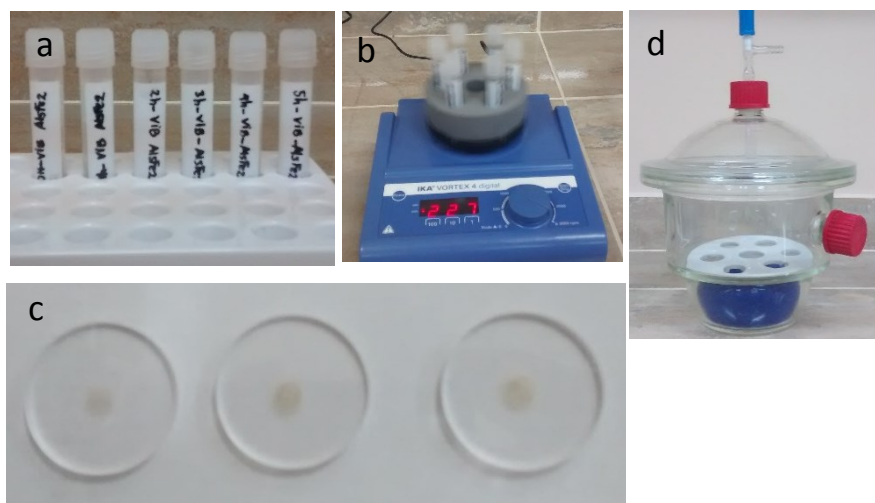
En el presente trabajo se realizaron medidas de fluorescencia total de rayos X (FTRX) para obtener la composición elemental del intermetálico Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub> y para cuantificar el grado de contaminación debido a las billas durante el proceso de nanoestructuración.

### Condiciones de medida:

Las medidas de FRX se realizaron en el Laboratorio de Difracción de rayos X de la Facultad de Ciencias Físicas de UNMSM. Se utilizó un espectrómetro modelo BRUKER S2PICOFOX (véase la **Figura 3.13**), el cual consta de una fuente de rayos X con un ánodo de Molibdeno y el tipo de detector es un SDD (Silicon Drift Detector). La corriente fue de 600  $\mu$ A para un voltaje del tubo de rayos X de 50 KeV. Se utilizó 25 mg de muestra previamente tamizada en una malla de 325 Mesh, ésta se disolvió en una solución con 250  $\mu$ L de Tritón, 2.25 mL de agua destilada y se agregó 5  $\mu$ L del estándar interno Galio en la concentración 1g/L. Se procedió a homogenizar la muestra en un agitador a 3000 rpm durante 15 minutos, para luego proceder a pipetear 10  $\mu$ L de la solución en un portamuestra acrílico y secarlo en un desecador con una bomba mecánica durante 10 minutos. Se pipetearon en tres portamuestras diferentes la misma muestra, esto para obtener una mejor estadística de la medida. El tiempo total de medida por portamuestra fue de 2000 segundos (véase la **Figura 3.14a-3.14d**).



**Figura 3.13** Espectrómetro modelo BRUKER S2PICOFOX.



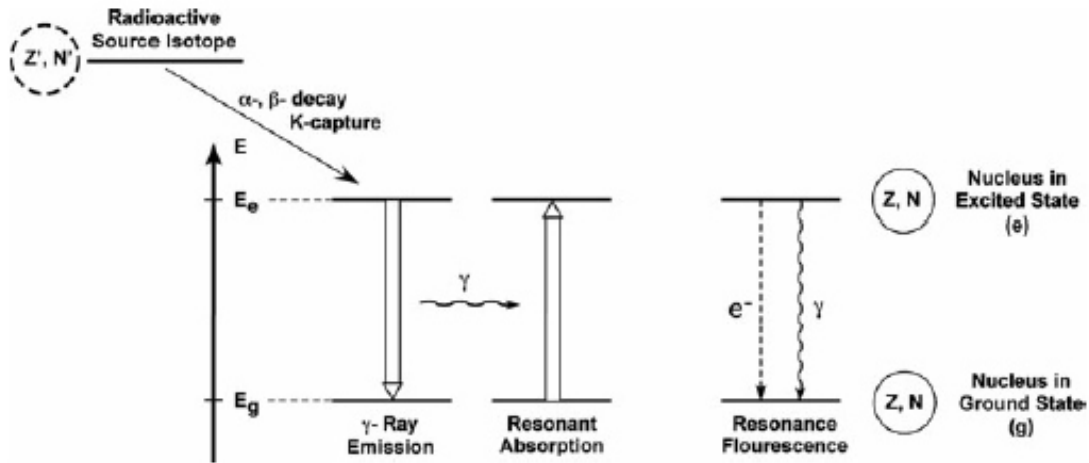
**Figura 3.14 .** (a) Muestras diluidas de  $Al_5Fe_2$ . (b) Vortex para homogenizar muestras. (c) Muestras pipeteadas en portamuestra de acrílico. (d) Desecador con silica.

### 3.2.4 Espectroscopía Mössbauer de transmisión

La espectroscopia Mössbauer de transmisión (EMT) es una técnica de caracterización de orden atómico local basado en el efecto Mössbauer [98] que nos permite estudiar las propiedades de los materiales a través de las **interacciones hiperfinas**, las cuales son interacciones entre el núcleo y los electrones circundantes más próximos. Debido a que es una técnica muy sensible a los cambios en los alrededores del núcleo, nos permite obtener información de la estructura de un cristal, del ordenamiento magnético, etc. Además estas propiedades dependerán de las condiciones externas tales como temperatura, presión y campo magnético.

El efecto Mössbauer consiste en la emisión y absorción resonante de rayos  $\gamma$ , libre de retroceso, por los núcleos atómicos. Dos núcleos, uno llamado emisor y otro llamado absorbedor, e isótopos del mismo elemento son necesarios para observar el efecto Mössbauer. Durante el proceso de emisión y absorción de rayos  $\gamma$ , las leyes de conservación de la energía y del momentum requieren usualmente el retroceso del núcleo, sin embargo cuando la energía de la transición Mössbauer es baja ( 14.4 KeV para el  $^{57}Fe$ , con lo que se garantiza que la energía de retroceso no exceda la energía requerida para desplazar los átomos desde su sitio de la red) y el núcleo emisor se encuentra dentro de un sólido, la probabilidad de tener energía de retroceso es nula y del mismo modo ocurre durante el proceso de absorción. La formación de un espectro de absorción resonante (espectro Mössbauer) requiere variaciones de las condiciones de resonancia y esto se consigue modulando la energía de los rayos  $\gamma$  dentro de un pequeño rango de energía mediante el efecto Doppler, para ello lo que se hace es mover con cierta velocidad la fuente con núcleos Mössbauer (empotrada en el transductor) respecto al absorbedor, generando que los rayos  $\gamma$  emitidos por la fuente se desplacen más hacia a un lado u otro si la fuente se aleja o se acerca al absorbedor, debido al

cambio de energía del fotón  $E_0$  en  $\Delta E = \frac{v}{c} E_0 \cos \theta$  donde  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío,  $v$  es la velocidad de la fuente en relación al absorbedor y  $\theta$  es el ángulo entre la dirección del movimiento de la fuente y la dirección de emisión del rayo  $\gamma$  [99][100][101]. (Véase la **Figura 3.15**).



**Figura 3.15** Absorción resonante de un fotón entre niveles nucleares. Tomado de la referencia [100].

En el efecto Mössbauer existen las siguientes interacciones hiperfinas principales: interacción monopolar eléctrica, interacción cuadrupolar eléctrica e interacción dipolar magnética. Cada una de estas interacciones genera respectivos corrimientos y/o desdoblamientos de los niveles nucleares los cuales serán caracterizados por los parámetros hiperfinos respectivos: corrimiento isomérico ( $\delta$ ), desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta_Q$ ) y desdoblamiento magnético ( $\Delta_M$ ), los cuales serán obtenidos experimentalmente a partir de las posiciones, áreas y anchos de línea de las líneas espectrales en un espectro Mössbauer.

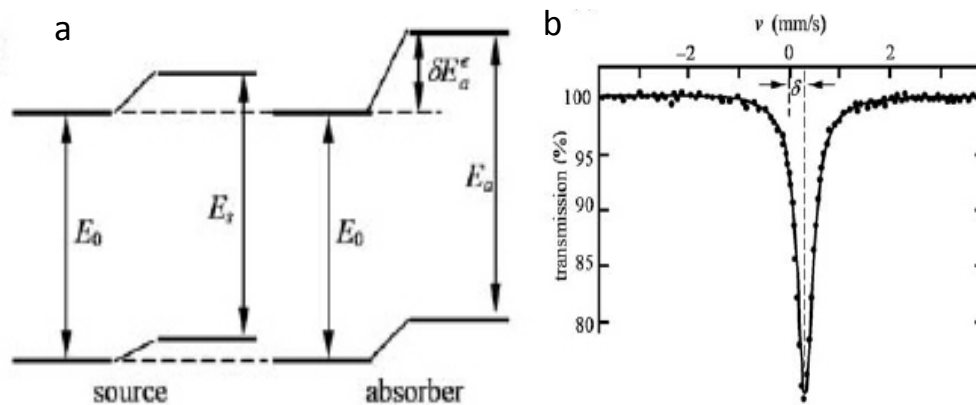
A continuación se describirá brevemente los parámetros hiperfinos:

- (a) Corrimiento Isomérico ( $\delta$ ): Producido por la interacción monopolar eléctrica entre la carga uniformemente distribuida del núcleo y las cargas de los electrones "s". Esta interacción genera un corrimiento de los niveles de energía nuclear. Matemáticamente se expresa como:

$$\delta = \frac{4\pi}{5} Z e^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} \{ |\varphi_A|^2 - |\varphi_E|^2 \} ,$$

donde  $Ze$  es la carga nuclear,  $R$  es el radio nuclear considerando el núcleo como una esfera de distribución de carga uniforme,  $\frac{\Delta R}{R}$  es el cambio relativo del radio

nuclear cuando ocurre una transición entre los estados excitado y fundamental y  $\{|\varphi|_A^2 - |\varphi|_E^2\}$  es la diferencia total de las densidades electrónicas en los núcleos Mössbauer entre el absorbedor y el emisor. Cabe indicar que, en general, las densidades electrónicas son diferentes  $|\varphi|_A^2 \neq |\varphi|_E^2$  ya que los entornos químicos son distintos tanto en el emisor como el absorbedor. Esto se verá reflejado en el espectro Mössbauer como un desplazamiento en la cantidad  $\delta$  respecto al valor de la velocidad  $v=0$  mm/s (véanse las **Figuras 3.16(a)** y **3.16 (b)**). Vemos que el corrimiento isomérico  $\delta$  depende de la densidad de electrones en los núcleos Mössbauer, el cual depende de tres factores: los electrones "s" de las capas internas (Los núcleos no sienten cambios en el ambiente químico de los átomos), los electrones de valencia de las capas externas y de los ligandos (Los cuales forman los enlaces químicos). Por ejemplo, cambios en los estados de oxidación están generalmente asociados a extracción o adición de uno o más electrones de valencia de los átomos, lo cual influye en la densidad electrónica en el núcleo provocando cambios en el corrimiento  $\delta$ . En general, del corrimiento isomérico  $\delta$  se puede obtener información de estados de oxidación, electronegatividad de los ligandos, carácter del enlace y estados de espín.



**Figura 3.16** (a) Corrimiento isomérico de los niveles nucleares debido a la interacción monopolar eléctrica. (b) Corrimiento isomérico en un espectro Mössbauer. Figuras tomadas de la referencia [101]

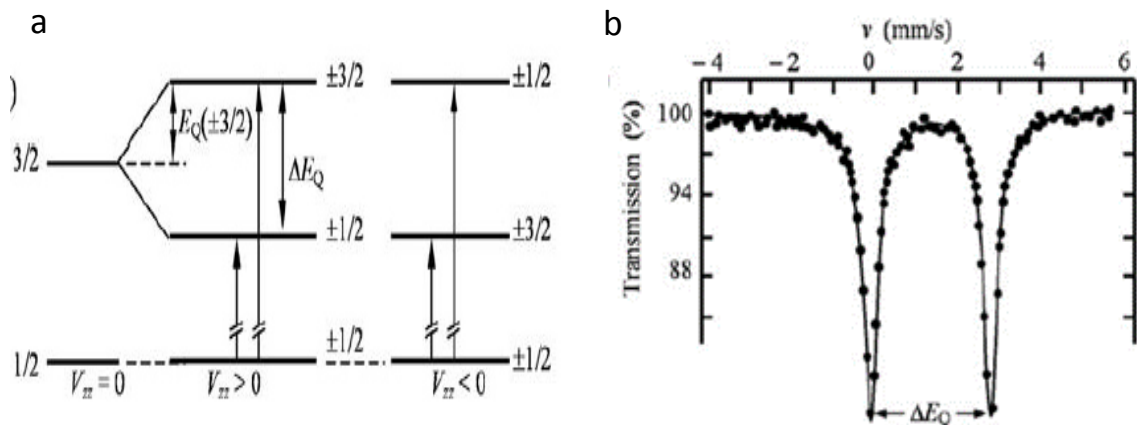
- (b) Desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta_Q$ ): Originado por la interacción cuadrupolar eléctrica entre el momento cuadrupolar del núcleo,  $eQ$ , producido por la diferencia entre la distribución de carga del núcleo paralela y transversal al eje z (tomado como eje de simetría) y el gradiente del campo eléctrico en el núcleo, producido por asimetría de cargas alrededor del núcleo, que pueden ser debidos a los electrones vecinos de orbitales de valencia parcialmente llenos (principalmente los electrones  $p$  y  $d$ ), o el resto de las cargas de la red (iones, ligandos). Esta interacción genera un desdoblamiento de los niveles de energía nuclear cuyo espín  $I > 1/2$ . Matemáticamente se expresa como:



$$\Delta_Q = \frac{eQV_{ZZ}}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} ,$$

donde  $eQV_{ZZ}$  es la constante de acoplamiento cuadrupolar nuclear, siendo Q una constante nuclear que se utiliza para describir el momento cuadrupolar del núcleo, el cual refleja la desviación del núcleo desde su simetría esférica. Es así que el tipo de deformación del núcleo se verá reflejado en el signo de Q. Por ejemplo, si  $Q > 0$  el núcleo es alargado (alargado a lo largo del eje z y corto a lo largo del eje x o eje y),  $Q < 0$  si es oblado y  $Q = 0$  si la distribución de carga nuclear es esférica. Es importante recalcar que para un determinado isótopo Mössbauer existe un valor constante de Q, es decir que cambios en la constante  $eQV_{ZZ}$  se deberá a cambios en  $V_{ZZ}$ . Algunos valores de Q para distintos isótopos Mössbauer se muestran a continuación:  $^{57}\text{Fe}$  en el estado excitado con  $I_e=3/2$  tiene  $Q_e = 160(1)$  mb (donde  $1 \text{ mb}=10^{-31}\text{m}^2$ ),  $^{127}\text{I}$  en el estado excitado con  $I_e= 7/2$  tiene  $Q_e = -636(9)$  mb ,  $^{119}\text{Sn}$  en el estado excitado con  $I_e= 3/2$  tiene  $Q_e = 94(4)$  mb [102]. De este último caso se sabe que si el núcleo tiene espín  $I = 0$  ó  $1/2$  es esféricamente simétrico y tiene  $Q=0$ , como ejemplo tenemos el nivel nuclear del estado fundamental del  $^{57}\text{Fe}$  con  $I_g=1/2$  el cual no presenta desdoblamiento cuadrupolar. Por el contrario, el nivel nuclear del  $^{57}\text{Fe}$  con espín nuclear  $I=3/2$  presenta desdoblamiento de ese nivel en dos subniveles ( $m=\pm 3/2$  y  $m=\pm 1/2$ ), véanse las **Figuras 3.17a-3.17b**.

El gradiente del campo eléctrico es un tensor de orden 3 el cual mediante un adecuado sistema de coordenadas, cuyo origen coincida con el centro de la carga nuclear, se reduce a una matriz diagonal de componentes  $\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}$ ,  $\frac{\partial^2 V}{\partial y^2}$  y  $\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ , generalmente escritas como  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  y  $V_{zz}$ , los cuales satisfacen la ecuación de Laplace:  $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$  (debido a que el gradiente del campo eléctrico en el núcleo se genera debido a otros electrones distintos a los electrones tipo "s" o iones los cuales tienen densidad de electrones cero en el núcleo). Como resultado de esto, sólo dos componentes independientes serán necesarias para describir el gradiente del campo eléctrico:  $V_{zz}$ , llamada componente principal del gradiente del Campo eléctrico (EFG, del inglés Electric Field Gradient), y  $\eta$ , definido como parámetro de asimetría del gradiente del campo eléctrico:  $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ . Usualmente las componentes se eligen de tal manera que satisfagan:  $|V_{zz}| > |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$  y  $0 \leq \eta \leq 1$ . Tenemos pues dos casos: si el EFG es axialmente simétrico:  $V_{xx} = V_{yy}$  y por tanto  $\eta = 0$ , por el contrario si carece de simetría axial  $\eta \neq 0$ .

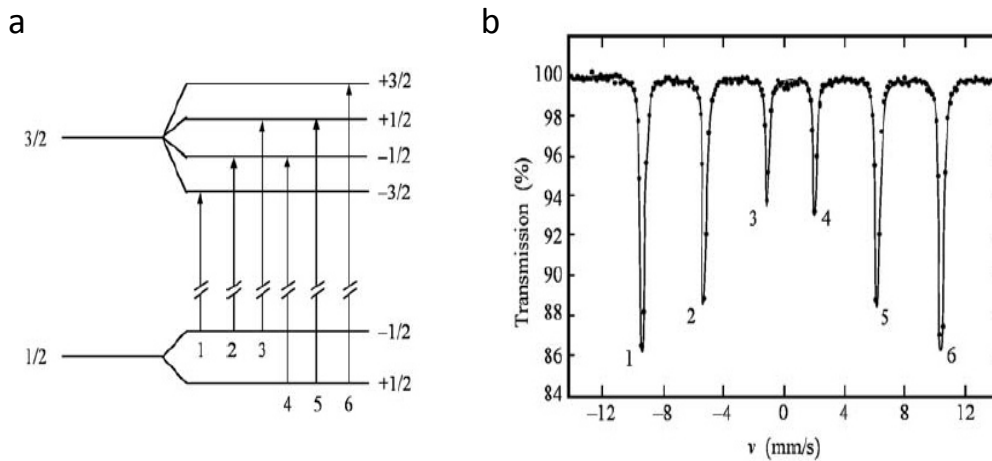


**Figura 3.17** (a) Desdoblamiento del nivel nuclear del  $^{57}\text{Fe}$ . (b) Desdoblamiento cuadrupolar en un espectro Mössbauer. Figuras tomadas de la referencia [101].

En general, del desdoblamiento cuadrupolar se puede obtener información acerca de las propiedades de enlace y la simetría local de los sitios de Fe. Experimentalmente los valores de  $\Delta_Q$  para compuestos inorgánicos que contienen  $^{57}\text{Fe}$  varían entre 0 y  $6 \text{ mms}^{-1}$ .

- (c) Desdoblamiento magnético ( $\Delta_M$ ): Producido por la interacción entre el momento magnético del núcleo  $\mu$  y el campo magnético al cual está sometido. De manera intrínseca, existe un campo generado, únicamente, por los espines de los electrones del átomo el cual se conoce como campo magnético hiperfino ( $B_{hf}$ ), y puede ser expresado como la suma vectorial de tres componentes:  $B_D$ , un término dipolo que surge debido a la distribución no esférica de densidad electrónica de espines,  $B_L$ , un término angular producido debido al movimiento orbital de electrones de valencia con momento angular orbital  $L$  alrededor del núcleo (equivale a una corriente circular) el cual genera un campo magnético en el núcleo, y  $B_C$ , el término de contacto de Fermi, debido a la diferencia en la densidad de electrones "s" con espín *up* ( $\uparrow$ ) y espín *down* ( $\downarrow$ ) dentro del volumen del núcleo generado por la polarización de espines de los electrones "s" internos (1s, 2s, 3s) y electrones de conducción (4s, 4p) producidos debido a la interacción de intercambio con los electrones de valencia (3d) polarizados. Es importante mencionar que para aleaciones y compuestos de Fe, el término  $B_L$  es pequeño debido a que el valor medio del momento angular  $\langle L \rangle$  es reprimido por el campo cristalino. Además,  $B_D$  es del orden de 2T, vemos que  $B_L$  y  $B_D$  son muy pequeños comparados con el  $B_{hf} = 33 \text{ T}$  (valor correspondiente al hierro metálico a temperatura ambiente) y por tanto  $B_C$  da la mayor contribución al  $B_{hf}$  [103]. Como ejemplo:  $\text{Fe}^{3+}$  ( $3d^5$ ) tiene el número de electrones "d" desapareados más alto. Por ello, genera el máximo de polarización de espín de los electrones "s" y el  $B_C$  se hace tan alto como 50-60 T, mientras que  $\text{Fe}^{2+}$  ( $3d^6$ ) sólo tiene 4 electrones "d" desapareados y  $B_C$  toma valores entre 20-50 T.

Este tipo de interacción lleva a la degeneración de los niveles de energía de los estados nucleares que posean espín  $I \geq 1/2$  (pues ellos poseen  $\mu \neq 0$ ) y los desdobla en  $(2I + 1)$  subniveles, donde cada subnivel de energía viene dado por  $m_I = I, I-1, \dots, -I$ . Además, Las transiciones y permitidas entre los subniveles del estado excitado y estado fundamental son dadas por las reglas de selección para transiciones dipolares magnéticas:  $\Delta I = \pm 1$  y  $\Delta m_I = 0, \pm 1$ . Por ejemplo el primer estado excitado del  $^{57}\text{Fe}$  con  $I=3/2$  se desdobla en 4 subniveles igualmente separados, mientras que el estado fundamental con  $I=1/2$  se desdobla en 2 subniveles, se esperarían 8 transiciones y entre el estado fundamental y el estado excitado pero debido a reglas de selección son 6 transiciones permitidas y por tanto el espectro Mössbauer presentará sólo 6 líneas que se conocen como sexteto. Aquí la separación entre las líneas 2 y 4 (también entre 3 y 5) están referidas al desdoblamiento dipolar magnético del estado fundamental. Mientras que la separación entre las líneas 5 y 6 (también entre 1 y 2, 2 y 3, 4 y 5) está referida al desdoblamiento dipolar magnético del estado excitado con  $I=3/2$ . Véanse las **Figuras 3.18a-3.18b**.



**Figura 3.18** (a) Desdoblamiento magnético de niveles de energía nuclear con espín  $I = 1/2$  y  $I=3/2$  del átomo de  $^{57}\text{Fe}$ . (b) Desdoblamiento magnético en un espectro Mössbauer se visualiza como un sexteto. Figuras tomadas de la referencia [101].

El campo magnético hiperfino será observado en espectros Mössbauer de sistemas magnéticamente ordenados y en sistemas paramagnéticos cuando el tiempo de relajación del espín del electrón es grande (en procesos de relajación el espín del electrón cambia de dirección con un tiempo característico). Por lo tanto, el desdoblamiento magnético da información acerca del comportamiento magnético y de la estructura electrónica.

### Condiciones de medida:

Las medidas de los espectros Mössbauer de las muestras inicial y nanoestructuradas fueron realizadas en el laboratorio de espectroscopía Mössbauer de la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM. Se utilizó un equipo de espectroscopía Mössbauer de transmisión con una fuente de radiación de  $^{57}\text{Co}$  incrustada en una matriz de Rodio (Rh) (véase la **Figura 3.19**). Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente y fueron calibradas respecto al  $\alpha\text{-Fe}$ , siendo la velocidad de calibración usada 2.524 mm/s para todas las muestras. La cantidad de muestra utilizada fue 25mg y el tiempo total de medida fue de 24 horas. Se utilizó una señal triangular y 1024 canales para la adquisición de datos. Todos los espectros Mössbauer fueron ajustados por distribución de dobletes cuadrupolares usando el programa *WinNormos for Igor*. Siendo cada desdoblamiento cuadrupolar, la distancia entre dos líneas de resonancia en un doblete cuadrupolar Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ .



**Figura 3.19** Equipo de espectroscopía Mössbauer de transmisión con una fuente de radiación de  $^{57}\text{Co}$  incrustada en una matriz de Rodio (Rh) utilizada para la medición de las muestras de  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ .

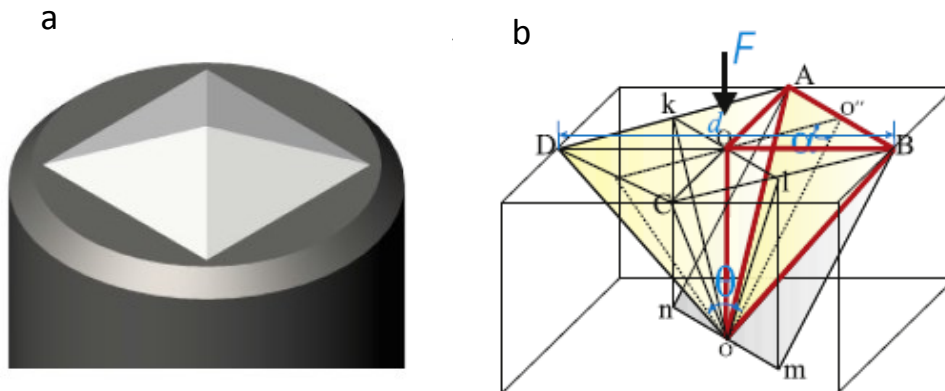
### 3.2.5 Ensayo de dureza Vickers:

Experimentalmente la dureza es una propiedad altamente compleja debido a que la presión aplicada puede ser dependiente de las direcciones cristalográficas, de la carga aplicada y del tamaño del indentador. Además, la dureza se puede caracterizar por la habilidad para resistir deformaciones cuando es sometido a fuerzas y puede ser significativamente afectada por defectos en el cristal y por el tamaño promedio de grano [104].

La dureza Vickers  $H_V$  es la proporción que existe entre la carga aplicada por el indentador,  $F$ , y el área de la superficie indentada:

$$H_V = \frac{2F \sin(\theta/2)}{d^2} ,$$

donde "d" es el promedio de la diagonal de indentación y  $\theta$  es el ángulo entre caras opuestas del indentador piramidal de cuatro caras, véanse las Figuras 3.20a – 3.20b.

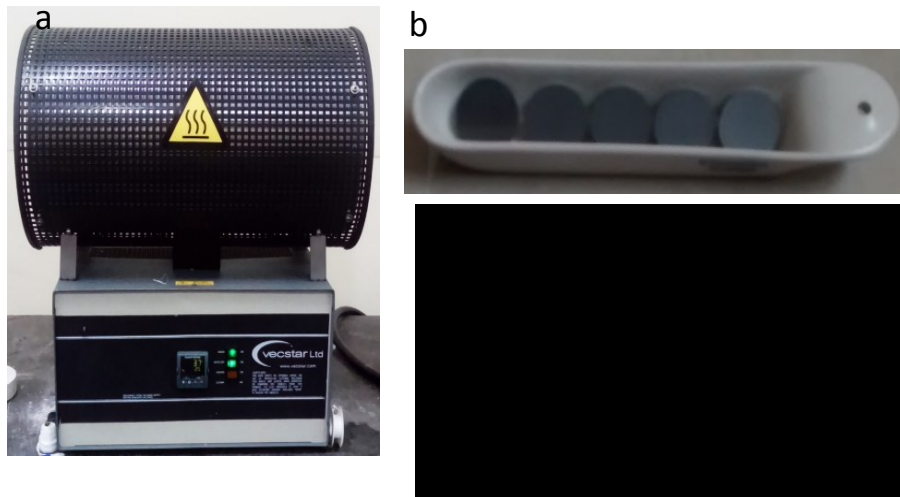


**Figura 3.20** (a) Indentador piramidal Vickers. (b) Diagrama de la geometría de la impronta piramidal para dureza Vickers. Tomado de la referencia [104].

#### Condiciones de medida:

Los ensayos de dureza Vickers requieren que las muestras se encuentren en forma de *pellets*, por lo cual se tuvieron que realizar dos procesos posteriores al material en polvo intermetálico inicial y los correspondientes nanoestructurados.

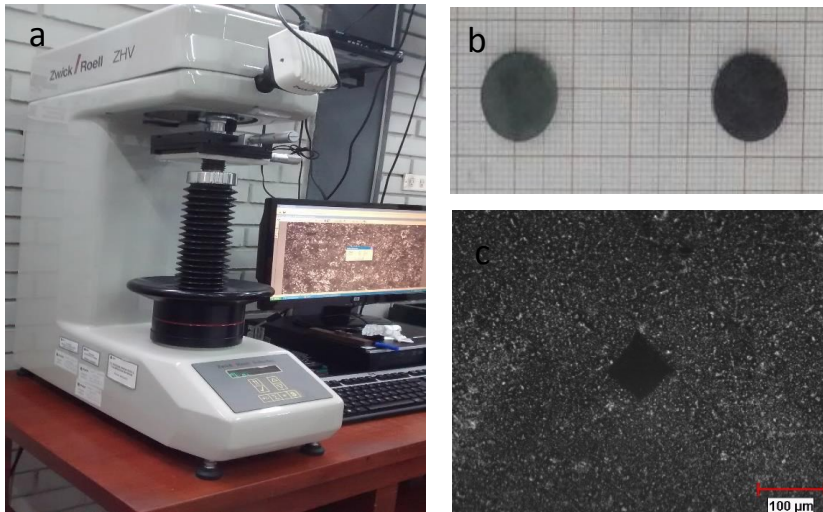
Se comenzó por el proceso de compactación en frío y posteriormente se realizó el sinterizado de las muestras. Para realizar el proceso de compactación en frío se utilizó una prensa hidráulica uniaxial de *pellets* y se colocó 1, 000 mg de intermetálico nanoestructurado correspondiente a cada intervalo de molido establecido por separado. Luego se realizó la extracción de aire utilizando una bomba mecánica y se ejerció una presión de 35 MPa (equivalente a 21 TN) durante 25 minutos a temperatura ambiente. Luego, estas muestras fueron colocadas en barquetas de cerámico y se llevaron al horno tubular para realizarles un sinterizado con flujo de Argón constante. Utilizando una rampa de calentamiento de 5 °C/min se llevaron las muestras compactadas a la temperatura de 200 °C y dicha temperatura se mantuvo constante la temperatura durante 3 horas para luego empezar el enfriamiento hasta que estabilizó a temperatura ambiente, véanse las Figuras 3.21a – 3.21c.



**Figura 3.21** (a) Sinterizado de las muestras  $Al_5Fe_2$ . (b) Pellets de intermetálicos. (c) Diagrama del sinterizado realizado a las muestras.

Los ensayos de dureza Vickers se realizaron en el Departamento de Ingeniería Mecánica de la Pontificia Universidad Católica del Perú. Se utilizó una máquina de dureza modelo Zwick/Roell ZHV, véase la **figura 3.22a**, la cual consta de un indentador con punta de diamante en forma piramidal. Además, para visualizar las indentaciones, el equipo cuenta con un microscopio óptico acoplado de 10 aumentos (x10) y 20 aumentos (x20). Las superficies de todas las muestras fueron sometidas a una carga constante de 1 Kg-f durante un tiempo de 10 segundos, un total de 5 medidas fueron realizadas para cada muestra para mejorar la estadística y obtener un valor representativo del intermetálico analizado<sup>3</sup>. Las diagonales de la huella dejadas por el indentador nos permiten obtener el valor de la Dureza Vickers en todas las muestras, véanse las **figuras 3.22b-3.22c**.

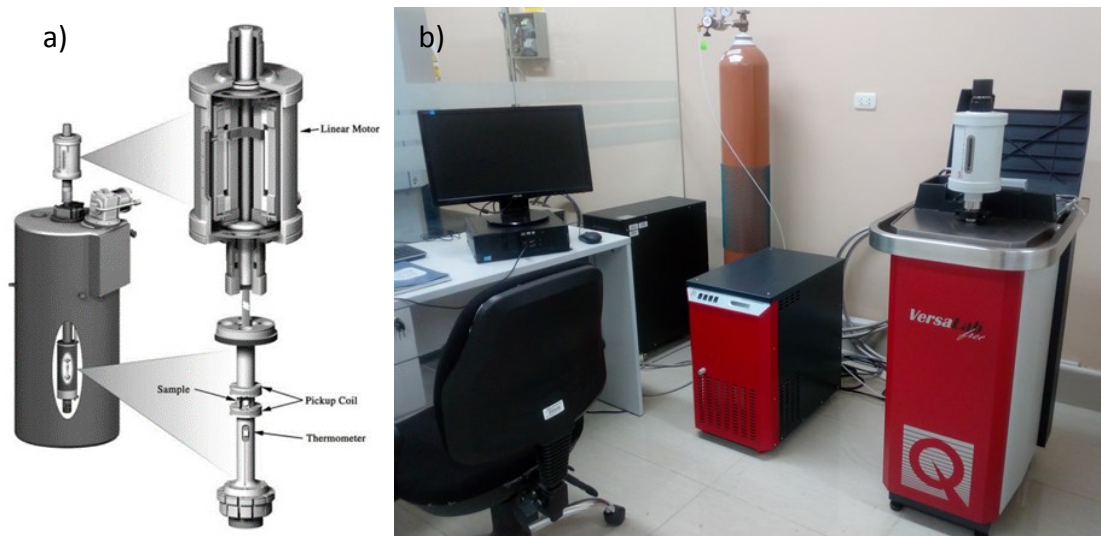
<sup>3</sup> Mayores detalles ver en el anexo B.



**Figura 3.22** (a) Equipo de dureza modelo Zwick/Roell ZHV. (b) Muestras listas para indentar. (c) superficie de muestra de Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub> luego de ser indentada.

### 3.2.6 Magnetometría de muestra vibrante

La magnetometría de muestra vibrante es una técnica que nos permite medir las propiedades magnéticas de los materiales basada en la ley de la inducción de Faraday. Una muestra magnética es sometida a vibración, con una determinada frecuencia de oscilación y, en una dirección perpendicular a un campo magnético uniforme  $H$  con lo cual se induce una corriente eléctrica en un par de bobinas conductoras cuyos ejes son paralelos a la dirección de vibración de la muestra. Estas corrientes generan un voltaje que será proporcional al momento magnético de la muestra. Véase la **figura 3.23 (a)**.



**Figura 3.23** (a) Esquema del magnetómetro de muestra vibrante tomado de la referencia [105]. (b) Magnetómetro de muestra vibrante modelo VersaLab, marca Quantum Design.

#### Condiciones de medida:

Las curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado  $M=f(H)$  de las muestras estudiadas se han realizado en un magnetómetro marca Versalab modelo *Quantum Design* dentro del laboratorio de rayos X de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos ( Véase **figura 3.23 (b)**) empleando una frecuencia de oscilación de 40 Hz y un campo aplicado hasta  $\pm 30$  K Oe con incrementos de campo magnético  $H$  de 10 Oe. Todas las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente  $T= 300$  K. Las muestras fueron pesadas y colocadas en un portamuestras cilíndrico de acrílico para su respectiva medida. Los parámetros campo coercitivo y magnetización remanente fueron obtenidos directamente de las curvas de magnetización. Por otro lado, la magnetización de saturación fue obtenida usando el método propuesto por Chernikov y cols. [106] en todas las curvas de magnetización. Las condiciones de medida han sido las mismas para la serie A y serie B.





## Capítulo 4

### 4. Resultados y discusión

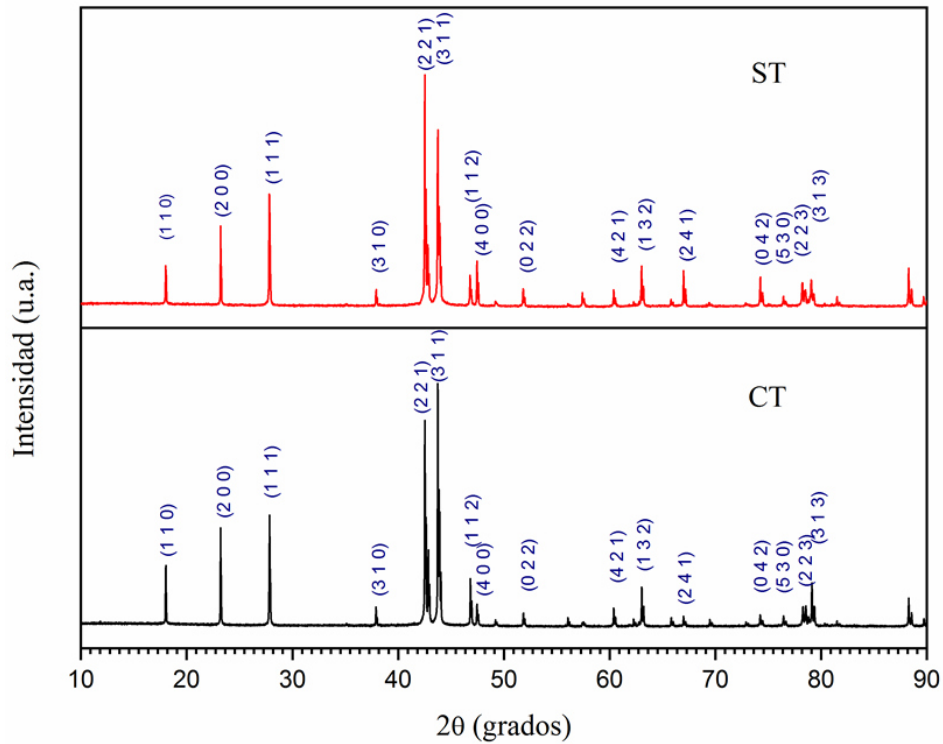
En el presente capítulo se presenta y discute los resultados de las medidas realizadas con las diversas técnicas explicadas en el capítulo 3 a las muestras: sintetizadas y nano-estructuradas del sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ . Para ello, el presente capítulo será dividido en tres partes: la primera parte contiene resultados de la muestra de  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  sintetizada y llamada muestra inicial. La segunda parte contiene medidas de las muestras nano-estructuradas y, por último, en la tercera parte se presenta la discusión de todos los resultados.

#### 4.1 Caracterización de la muestra sólida

En esta sección se presentan los resultados de las medidas realizadas a la muestra inicial policristalina del sistema  $\eta\text{-Al}_5\text{Fe}_2$  obtenido de la síntesis de horno de arco y posterior tratamiento térmico. El orden de los resultados presentados en la presente sección es: caracterización estructural, microestructural, elemental, magnética y mecánica.

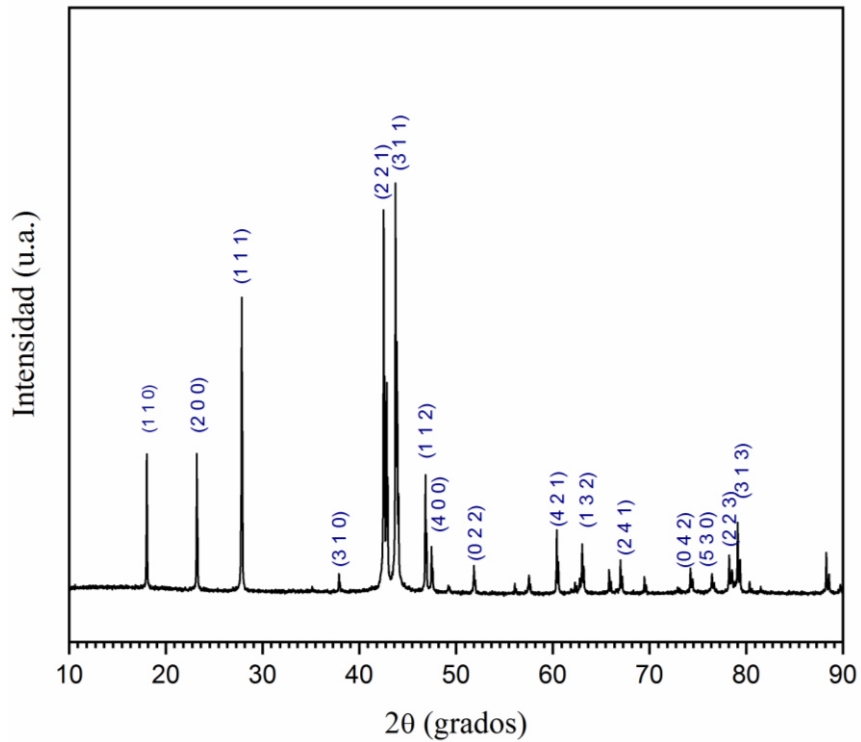
##### 4.1.1 Difracción de rayos X:

La caracterización estructural de las muestras de  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  sintetizadas directamente del horno de arco y sin tratamiento térmico (ST) y las que fueron posteriormente llevadas a tratamiento térmico (CT) son mostradas en las **Figura 4.1**.



**Figura 4.1.** Difractogramas de la fase  $Al_5Fe_2$ : Sin tratamiento térmico (ST) y con tratamiento térmico (CT).

Como se puede observar en la **figura 4.1** los difractogramas correspondientes a la aleación  $Al_5Fe_2$  obtenidos directamente de la síntesis del horno de arco sin tratamiento térmico y las conseguidas con posterior tratamiento térmico son similares. Con el fin de garantizar la buena homogenización de las muestras utilizadas en este estudio, usaremos las muestras luego del tratamiento térmico como muestra inicial para las series A y B. En la **figura 4.2** se indica la identificación del sistema buscado  $Al_5Fe_2$ .



**Figura 4.2.** Difractograma de la fase  $Al_5Fe_2$  identificada con la ficha 01-071-9849 tomada de la base de datos ICSD.

La fase intermetálica  $Al_5Fe_2$  presenta sus picos principales en la región angular  $2\theta$  : 42°-45°. Además, tomando en cuenta la alta intensidad y ancho a media altura de los picos característicos del sistema intermetálico  $Al_5Fe_2$ , es evidente que la muestra presenta una alta calidad estructural. En efecto, se ha determinado un tamaño de grano promedio de aproximadamente 320 nm. El cálculo del tamaño de grano promedio,  $\langle D \rangle$ , ha sido obtenido mediante el método de refinamiento Rietveld utilizando el programa *TOPAS* 4.2 [107]. Los parámetros de la red son presentados en el **cuadro 4.1**.

**Cuadro 4.1** Parámetros de la red para el intermetálico  $Al_5Fe_2$  correspondiente a la muestra inicial (etiquetada como muestra a 0 h).  $R_{wp}$  es el factor R del perfil ponderado y  $\chi^2$  es el chi-cuadrado del ajuste.

$Al_5Fe_2$						
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Estructura cristalina: Ortorrómbica</li> <li>• Grupo espacial : Cmcm</li> </ul>						
Parámetros de la red			$\beta$ (°)	Volumen de la celda ( $\text{Å}^3$ )	$R_{wp}$	GOF ( $\chi^2$ )
a (Å)	b (Å)	c (Å)				
7.6569 ±0.0002	6.4136 ±0.0001	4.2200 ±0.0001	90	207.24 ±0.01	10.7	2.65

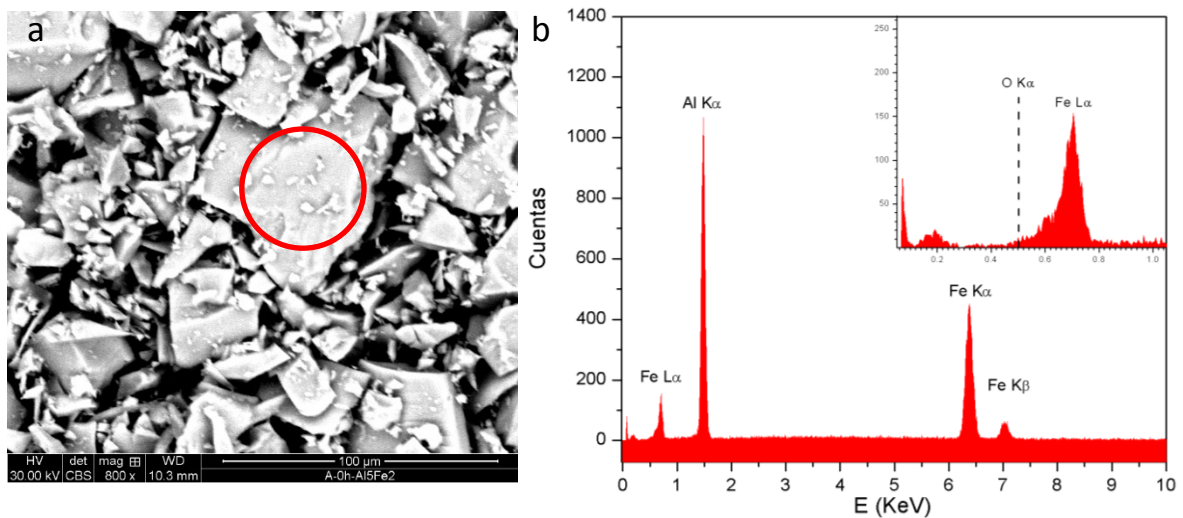
Es importante notar que los valores de los parámetros de la red obtenidos están en buen acuerdo con los reportados por Burkhardt y cols. [2]. Además, H.Becker y cols. [61] correlacionan los parámetros de la red: a, b y c con “ $\delta$ ” del sistema intermetálico  $\eta - FeAl_{2+\delta}$  dentro del rango composicional 70.6 at. % Al ( $\delta=0.4$ ) and 73.0 at. %Al ( $\delta=0.7$ ) para muestras enfriadas rápidamente desde 750°C. Utilizando este método es posible determinar la composición del intermetálico a partir de los parámetros de la red obtenidas del refinamiento. Así, teniendo en cuenta que el rango composicional es muy estrecho y que variaciones pequeñas generarían composiciones no reales, observamos que el parámetro de red “c” es el apropiado para obtener la composición estimada del intermetálico. Usando las expresiones [61]:  $c_n = 4.2144(9) \text{ Å} - 0.045(9) \text{ Å} (\delta - 0.5) + 0.27(7) \text{ Å} (\delta - 0.5)^2$  y  $X_{Al} = (2 + \delta) / (3 + \delta)$  se obtiene el porcentaje en aluminio del sistema intermetálico  $Al_5Fe_2$ :  $X_{Al} \approx 70.9 \%$ . Es importante tener en cuenta que este es sólo un valor referencial, pues no estamos en el mismo rango de temperatura que el descrito en el artículo, aún así es una buena aproximación.

Por otro lado, Xiaolin Li y cols. [59] reportaron que a 800 °C la existencia del rango de homogeneidad de la fase  $\eta$  está entre 70.3% -72.8% aluminio y que el volumen de la celda unitaria aumenta con los incrementos de la cantidad de aluminio debido al gran tamaño atómico del aluminio comparado con el hierro ( $r_{Al} = 1.43\text{Å}$  y  $r_{Fe} = 1.26\text{Å}$ ). El valor del volumen de la celda que reportaron se encuentra comprendido entre 206.4 (1)  $\text{Å}^3$  y 207.39 (6)  $\text{Å}^3$ . En el presente trabajo, luego del refinamiento Rietveld, se obtiene un valor aproximado de 207.3 (0)  $\text{Å}^3$  lo cual nos indica que nos encontramos dentro del rango de existencia composicional permitida para la fase  $\eta$ - $Al_5Fe_2$ .

#### 4.1.2 Microscopía electrónica de barrido:

Mediante esta técnica realizamos un estudio morfológico y semi-cuantitativo de la muestra policristalina inicial en polvo  $Al_5Fe_2$ . En la **figura 4.3.a** podemos observar las

siguientes características morfológicas de la muestra inicial luego del tratamiento térmico. La imagen de la izquierda, usando un lente con 800 aumentos (800x), muestra cristalitas con forma piramidal de caras irregulares. El tamaño promedio de los cristalitas varía entre 10 -70  $\mu\text{m}$ . De este conjunto de cristales, se seleccionó la región encerrada en color rojo y allí se realizó el estudio composicional semi-cuantitativo con el cual se obtuvieron los elementos presentes en la muestra: aluminio y hierro y ninguna traza de oxígeno. En la **figura 4.3.b** la línea punteada es la posición de la línea  $K\alpha$  del oxígeno la cual tiene la posición 0.525 KeV. Es importante recalcar que los valores de oxígeno detectados pueden deberse también al oxígeno presente en el medio ambiente y que el equipo no puede distinguir si son propios de la muestra o no. Los resultados del análisis se presentan en el **cuadro 4.2**. Observamos que los valores experimentales obtenidos son cercanos a los valores teóricos utilizados.



**Figura 4.3.** (a) Micrografía SEM del polvo policristalino  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ . (b) Espectro EDS de la región encerrada en color rojo del policristal  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ .

**Cuadro 4.2** Análisis semi-cuantitativo del polvo policristalino  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  en porcentaje atómico (at. %) y porcentaje en peso (wt. %)

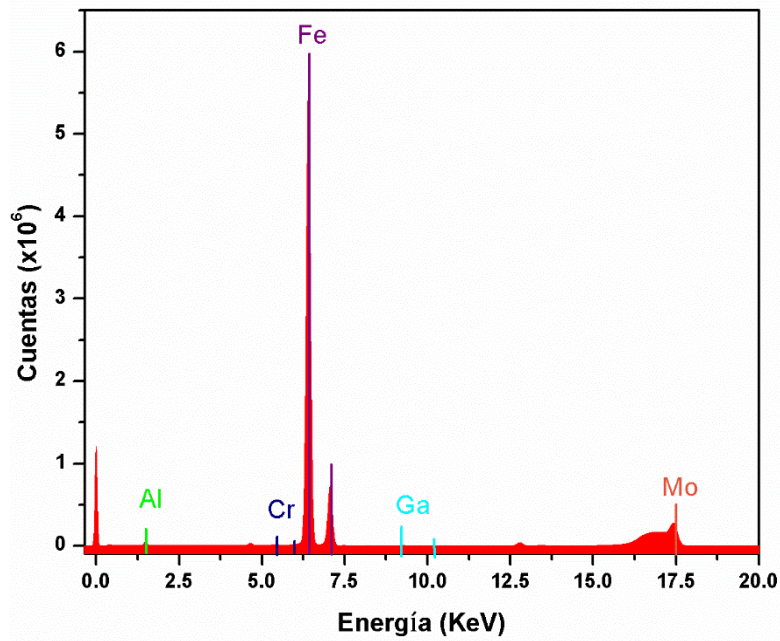
Elemento	experimental			teórico	
	at. %	wt. %	error %	at. %	wt. %
Al	70.16	53.19	7.8	71.429	54.71
Fe	29.84	46.81	2.18	28.571	45.29

### 4.1.3 Fluorescencia de rayos X:

El método de Fluorescencia de rayos X fue usado en una primera parte para determinar la composición estequiométrica del intermetálico sintetizado  $\eta$ -Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub>. Siguiendo el trabajo de R. Fernández y cols.[108] y, teniendo en cuenta que la muestra inicial tiene una distribución de partículas no uniforme (tamaño de partícula entre 10-70  $\mu$ m) como se mostró en la sección anterior. Se procedió a moler la muestra inicial durante media hora alcanzando una mayor uniformidad con un tamaño de partícula (<10  $\mu$ m). Una vez alcanzado una distribución uniforme de tamaño de partícula, se procederá a homogenizar la muestra en un criovial siguiendo el procedimiento detallado en la sección correspondiente a fluorescencia del capítulo 3. El espectro de fluorescencia de rayos X mostrado en la **figura 4.4** muestra las líneas características de los elementos presentes en la muestra inicial sintetizada Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub>. Adicional a ello, las líneas de cromo (debido a contaminación), de Galio (estándar) y las líneas provenientes de la fuente de Molibdeno también están presentes. El uso del estándar Galio usado como elemento patrón por no estar presente en la composición de la muestra en estudio y, siguiendo el trabajo de M. García-Heras y cols. [109] se obtiene la composición estequiométrica de la aleación Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub>. Los detalles son mostrados en el **cuadro 4.3**, en donde se observan los porcentajes en peso experimentales 56.63(43) % y 43.37(56) % correspondientes a aluminio y hierro respectivamente, los cuales están cercanos a los valores teóricos 54.71 % y 45.29 % (Véase anexo A). Es importante notar que a partir de estos valores en porcentaje en peso obtuvimos la composición aproximada de la aleación: 72.9 at.% Al y 27.1 at.% Fe. Aunque estos valores se encuentran un poco más alejados de la composición teórica utilizada en el presente trabajo, sigue manteniéndose dentro del rango composicional permitido para la existencia del sistema intermetálico Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub>.

**Cuadro 4.3** Líneas características de los elementos identificados, sus energías y sus respectivas concentraciones (normalizadas) en porcentaje en peso (wt.%). Muestra 1 (M1), muestra 2 (M2), muestra 3 (M3), porcentaje en peso promedio (wt.%<sub>prom</sub>) y desviación estándar ( $\sigma$ ).

Elemento	Línea característica	Energía (KeV)	wt.%			wt.% <sub>prom</sub>	$\sigma$	Error (%)
			M1	M2	M3			
Al	$K\alpha_{1,2}$	1.486	56.64	56.86	56.38	56.63	0.24	0.43
Fe	$K\alpha_{1,2}$	6.405	43.36	43.14	43.62	43.37	0.24	0.56
	$K\beta_{1,2}$	7.059						
Ga	$K\alpha_{1,2}$	9.251	--	--	--	--	--	--
	$K\beta_{1,2}$	10.267	--	--	--	--	--	--
Cr	$K\alpha_{1,2}$	5.415	--	--	--	--	--	--
	$K\beta_{1,2}$	5.947	--	--	--	--	--	--
Mo	$K\alpha_{1,2}$	17.480	--	--	--	--	--	--

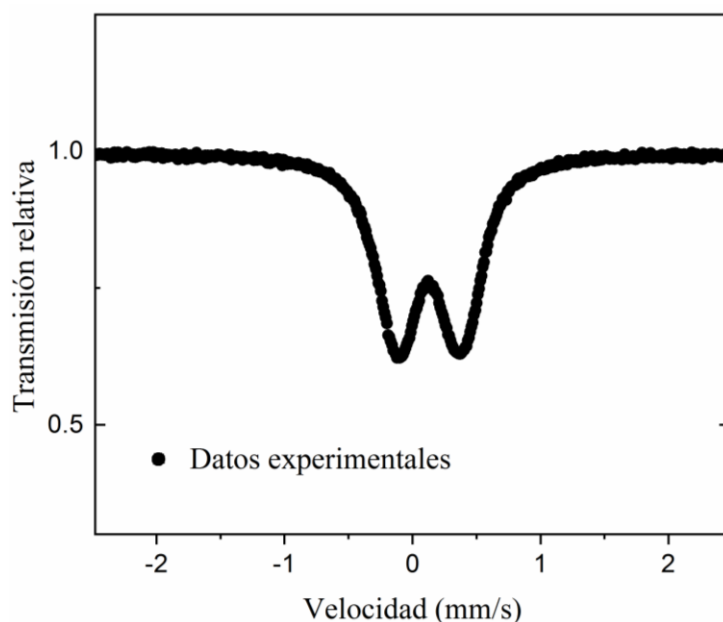


**Figura 4.4.** Espectrograma FRX de la muestra inicial  $Al_5Fe_2$  con los respectivos elementos identificados.

#### 4.1.4 Espectroscopía Mössbauer de Transmisión:

El espectro Mössbauer sin campo magnético externo aplicado y a temperatura ambiente del sistema intermetálico  $Al_5Fe_2$  se muestra en la **Figura 4.5**. El espectro Mössbauer observado es un doblete característico de materiales paramagnéticos y el ancho de línea ( $\Gamma$ ) grande indica que el átomo de Fe no se encuentra en un único y bien definido entorno en la estructura [110], lo cual normalmente se relaciona con una distribución de desdoblamientos cuadrupolares. Si el desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta$ ) más probable en la distribución de desdoblamientos cuadrupolares  $P(\Delta)$  es cero, significaría que los sitios de Fe se encuentran en ambientes muy simétricos ( $\Delta=0$ ), mientras que valores grandes de  $\Delta$  indican ambientes poco simétricos de los sitios de Fe. Un ejemplo de esto ha sido estudiado en el caso de cuasicristales por D. Bahadur y cols. [111] en el cual se puede ver que, mientras más grande es el valor de  $\Delta$ , se tienen sitios de hierro con baja simetría.





**Figura 4.5.** Espectro Mössbauer a temperatura ambiente del sistema intermetálico  $Al_5Fe_2$  inicial.

La presencia de desorden en las aleaciones permite que el ancho de línea ( $\Gamma$ ) tome valores grandes. Por ejemplo, la presencia de desorden intrínseco debido a multiplicidad de los sitios ha sido reflejado en el ancho de línea de los espectros Mössbauer del cuasicristal icosaedro  $i-Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$  como se puede ver en la referencia [8] y, similarmente en el cuasicristal  $i-Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$  estudiado por Z. M. Stadnik y col. [112]. Como se vió en el capítulo 2, el sistema intermetálico  $Al_5Fe_2$  presenta un desorden intrínseco. Cada composición estequiométrica del sistema intermetálico  $Al_5Fe_2$  se ve reflejado en los valores de las ocupancias fraccionales correspondientes a los sitios de aluminio Al2 y Al3 del sistema  $Al_5Fe_2$ . Estas ocupancias fraccionales generan cierto desorden alrededor de los sitios de hierro.

En los cuasicristales mencionados y en otros cuasicristales como  $i-Al_{86}V_{14-x}Fe_x$  ( $3 \leq x \leq 14$ ) e  $i-Al_{86}Cr_{14-x}Fe_x$  ( $3 \leq x \leq 14$ ) la interpretación del ajuste del espectro Mössbauer en forma de doblete usando dos sitios ha sido cuidadosamente interpretado y no han evidenciado la presencia de dos sitios cristalográficos bien ubicados sino que ha sido interpretado como dos clases de sitios o entornos [110]. Esto es importante tener en cuenta a la hora de ajustar un espectro Mössbauer. Para el caso del sistema intermetálico  $Al_5Fe_2$ , los parámetros hiperfinos reportados por algunos autores, entre ellos A. M. Van Der Kraan y colaboradores, indican el corrimiento isomérico  $\langle \delta \rangle = 0.24$  mm/s [113]. V. A. Shabashov y cols. [114] reportaron un corrimiento isomérico  $\langle \delta \rangle = 0.24$  mm/s y un desdoblamiento cuadrupolar  $\langle \Delta \rangle = 0.46$  mm/s. Similares valores fueron obtenidos por S. D. Kaloshkin y cols. [115], quienes reportaron  $\langle \delta \rangle = 0.23$  mm/s,  $\langle \Delta \rangle = 0.46$  mm/s y ancho de línea  $\Gamma = 0.27$  mm/s. Además C. A. Stickles y col. [116] reportaron la posición

de cada pico que compone el doblete así como el ancho de línea a media altura  $\Gamma = 0.35$  mm/s para el sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ . Por último, Antoine Van Alboom y cols. [117] realizaron diversos ajustes al espectro Mossbauer del sistema  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  y obtuvieron los siguientes parámetros hiperfinos:  $\langle\delta\rangle = 0.243(5)$  mm/s,  $\langle\Delta\rangle = 0.494(5)$  mm/s y un ancho de línea  $\Gamma = 0.309(5)$  mm/s para ajustes de un sitio. Para el ajuste con dos sitios: ambos sitios con  $\langle\delta\rangle = 0.243(5)$  mm/s y los respectivos desdoblamientos cuadrupolares:  $\langle\Delta\rangle_{\text{sitio1}} = 0.59(1)$  mm/s y  $\langle\Delta\rangle_{\text{sitio2}} = 0.40(1)$  mm/s con sus respectivos  $\Gamma_{\text{sitio1}} = 0.275(10)$  mm/s y  $\Gamma_{\text{sitio2}} = 0.275(10)$  mm/s. Además, por el método de distribución de desdoblamientos cuadrupolares encuentran los siguientes parámetros hiperfinos más probables:  $\langle\delta\rangle = 0.243(5)$  mm/s,  $\langle\Delta\rangle = 0.51(12)$  mm/s y ancho de línea  $\Gamma = 0.253$  mm/s.

Con todo lo mencionado anteriormente, el espectro Mössbauer del intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  será ajustado con una distribución de desdoblamientos cuadrupolares P ( $\Delta$ ), véase la **figura 4.6**. Además, con fines comparativos será ajustado con un solo sitio y, finalmente con dos sitios con las siguientes características: (i) igual corrimiento isomérico y distinto desdoblamiento cuadrupolar y (ii) Distinto corrimiento isomérico e igual desdoblamiento cuadrupolar. Los resultados del ajuste son mostrados en el **cuadro 4.4** y los respectivos ajustes son mostrados en la **figura 4.7**.

**Cuadro 4.4** Parámetros hiperfinos (Corrimiento isomérico  $\langle\delta\rangle$  y desdoblamiento cuadrupolar  $\langle\Delta\rangle$ ) para el intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  correspondiente a la muestra inicial (etiquetada como muestra a cero horas de molienda mecánica). Los  $\langle\delta\rangle$  son dados con respecto al valor del  $\alpha\text{-Fe}$  a temperatura ambiente.  $\chi^2$  es la desviación estándar del ajuste.

Parámetros Hiperfinos:	P( $\Delta$ )	Un sitio	Dos sitios		Dos sitios	
	entorno de mayor probabilidad	Sitio	Sitio 1 (azul)	Sitio 2 (verde)	Sitio 1 (azul)	Sitio 2 (verde)
Corrimiento Isomérico $\delta$ (mm/s)	0.240(2)	0.241(1)	0.179(4)	0.301(4)	0.229(1)	0.232(1)
Desdoblamiento cuadrupolar $\Delta$ (mm/s)	0.52(23)	0.494(0)	0.492(1)	0.497(1)	0.358(9)	0.604(7)
Area relativa (%)	1	1	0.531	0.469	0.433	0.567
Ancho de línea $\Gamma$ (mm/s)	0.248	0.374(1)	0.331(4)	0.305(4)	0.304(6)	0.326(4)
$\chi^2$	1.31	3.17	1.19		1.32	

A continuación se detallan los tipos de análisis:

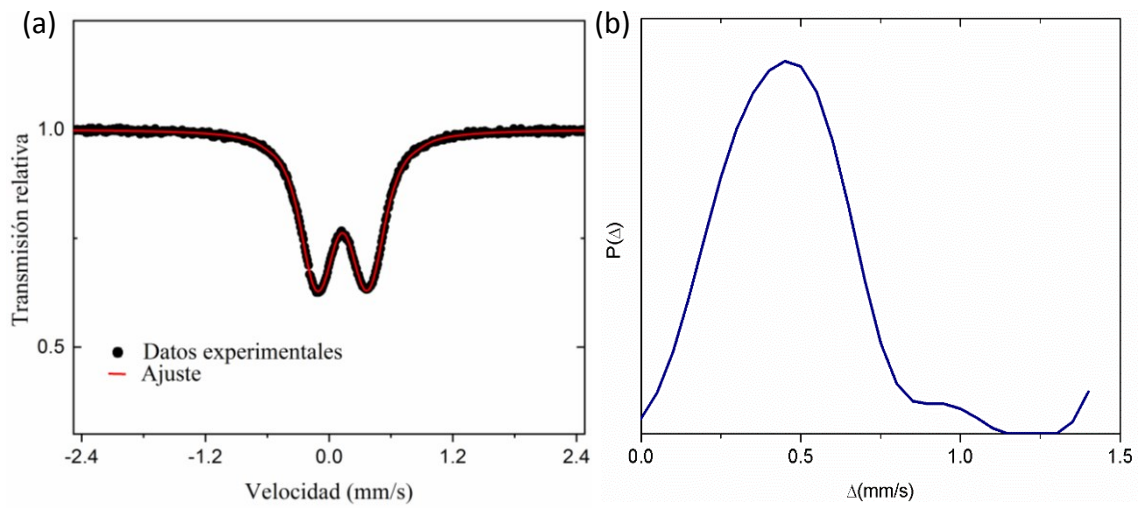
(1) Método de análisis por distribución: El espectro Mössbauer se ajustó considerando el siguiente criterio: usando un modelo de distribución de cuadrupolos con 30 sitios no equivalentes y un ancho de línea  $\Gamma=0.248$  mm/s [8]. El ajuste del espectro Mössbauer está representado por la línea sólida roja. A la derecha se muestra la distribución de cuadrupolos  $P(\Delta)$ . Véase **figura 4.6**. Detalles son presentados en la segunda columna del **cuadro 4.4**.

(2) Método de análisis por sitios:

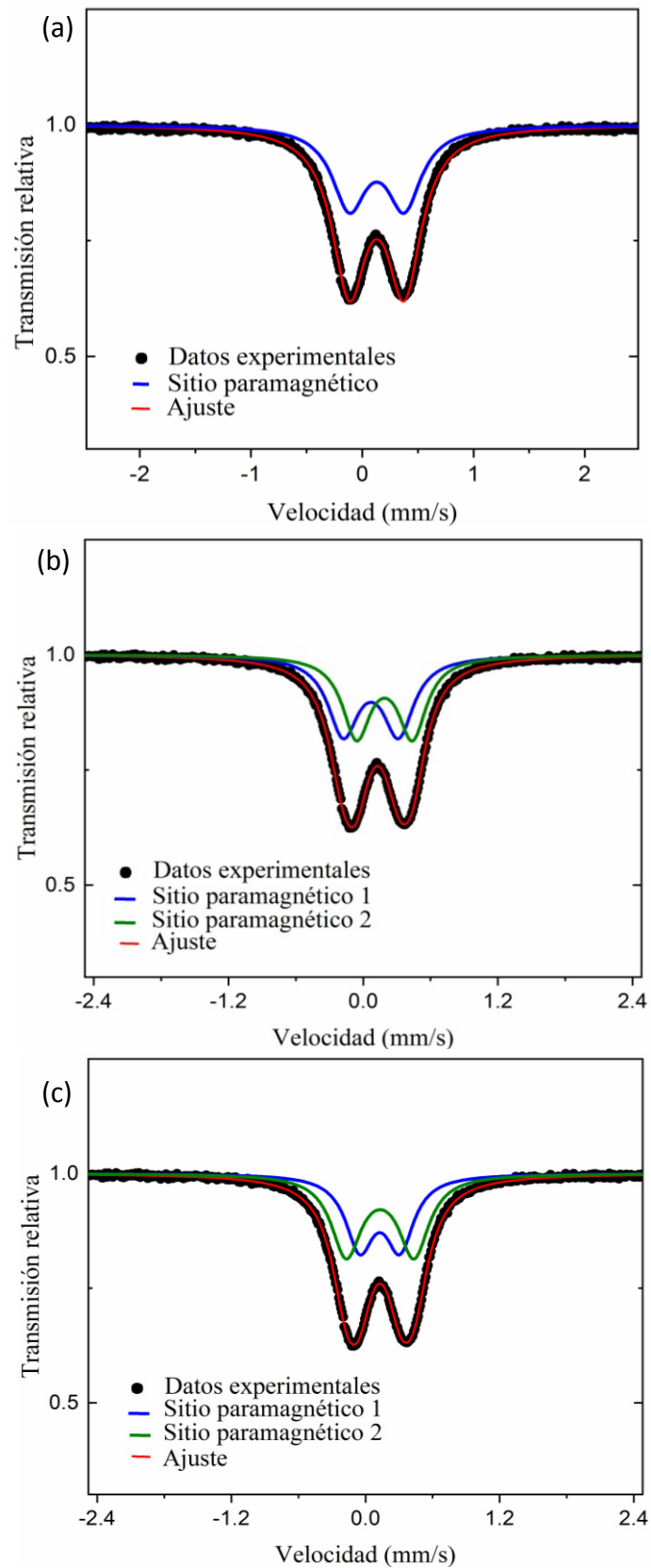
**(2.1)** Para el ajuste del espectro Mössbauer considerando un único sitio obtenemos valores  $\langle\delta\rangle$  y  $\langle\Delta\rangle$  cercanos a los reportados por [114][115][116] y [117]. Además, el ancho  $\Gamma=0.374(1)$  mm/s es sólo un poco mayor a los valores ya reportados:  $\Gamma=0.35$  mm/s y  $\Gamma=0.309(5)$  mm/s en las referencias mencionadas. Véase **figura 4.7(a)**. Mayores detalles del ajuste son presentados en la tercera columna del **cuadro 4.4**.

**(2.2)** Para los ajustes considerando dos sitios con distinto corrimiento isomérico e igual desdoblamiento cuadrupolar mostrados en la cuarta y quinta columna del **cuadro 4.4** se observan corrimientos isoméricos demasiados distintos entre ellos, y esto carece de significado físico debido a que en aleaciones cristalinas los cambios en  $\langle\delta\rangle$  son muy pequeños de un sitio respecto a otro. Véase **figura 4.7 (b)**. En otras palabras, el corrimiento isomérico  $\langle\delta\rangle$  está relacionado a la estructura electrónica del material y grandes cambios no son posibles [113][118].

**(2.3)** Detalles del ajuste del espectro Mössbauer considerando dos sitios de igual corrimiento isomérico y distinto desdoblamiento cuadrupolar son mostrado en la sexta y séptima columna del **cuadro 4.4**, la condición de corrimientos isoméricos iguales es consistente con los modelos estructurales de los sistemas intermetálicos Al-Fe ricos en aluminio, donde los átomos de hierro son rodeados por átomos de aluminio. Los valores obtenidos para  $\langle\Delta\rangle$  y  $\langle\delta\rangle$  son similares a los obtenidos por Antoine Van Alboom y cols.[117], aunque los anchos de línea  $\Gamma$  siguen siendo grandes. Véase **figura 4.7(c)**.



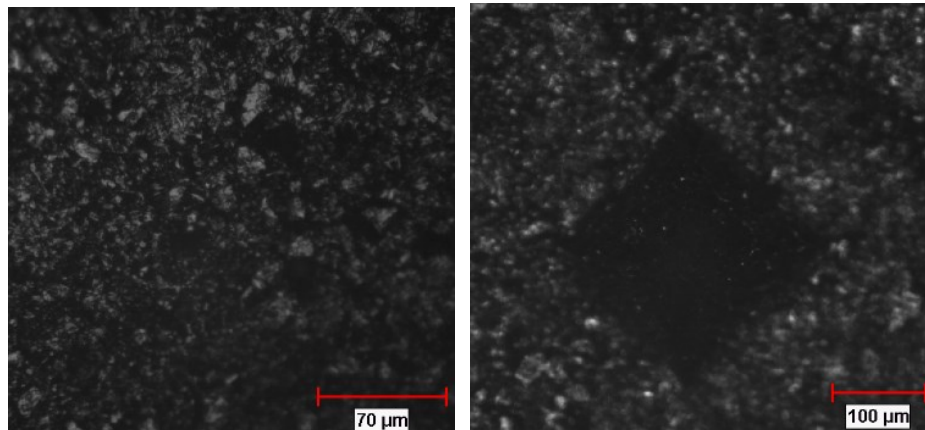
**Figura 4.6.** (a) Espectro Mössbauer del sistema intermetálico  $Al_5Fe_2$  inicial ajustado por distribución  $P(\Delta)$  de cuadrupolos. (b) Distribución de desdoblamientos cuadrupolares  $P(\Delta)$ .



**Figura 4.7.** Ajustes del espectro Mössbauer del sistema intermetálico  $Al_5Fe_2$  inicial: (a) Con un único sitio. (b) Con dos sitios de distinto  $\langle \delta \rangle$  e igual  $\langle \Delta \rangle$ , y (c) Con dos sitios de igual  $\langle \delta \rangle$  y distinto  $\langle \Delta \rangle$ .

#### 4.1.5 Dureza Vickers:

La superficie de la muestra inicial de  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  compactada y sinterizada antes y luego de ser indentada es observada mediante un microscopio óptico con 20 aumentos (20x) y 10 aumentos (10x) repectivamente se ve en la **figura 4.8**.



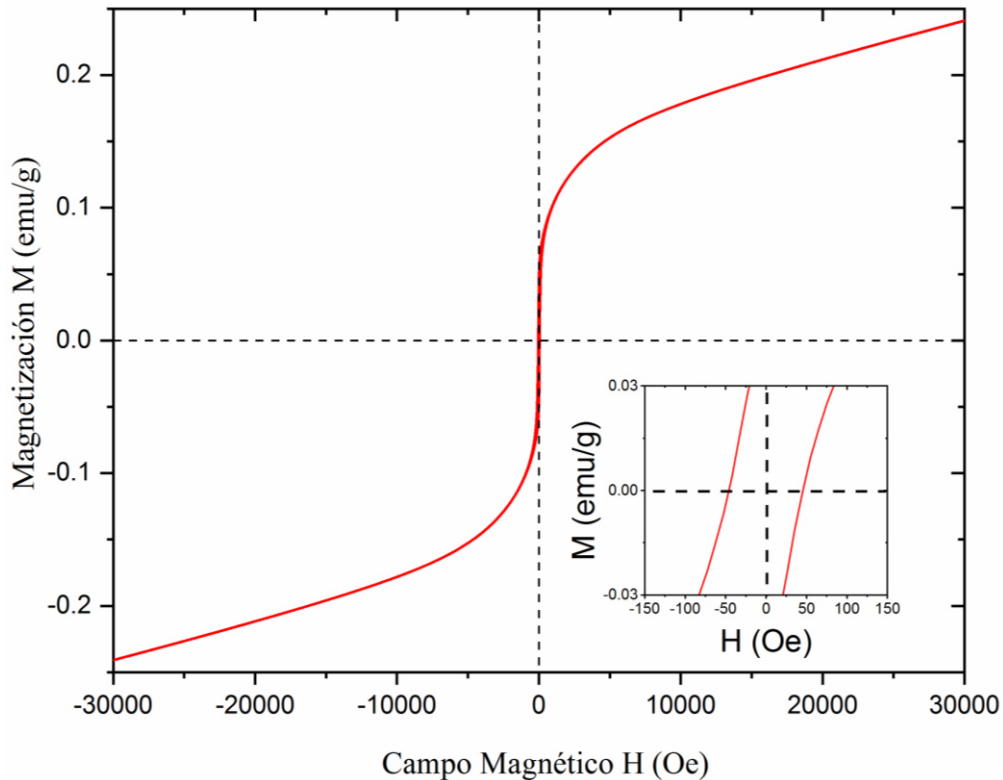
**Figura 4.8.** Micrografía óptica de: (a) la superficie inicial del intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  antes de ser indentada y, (b) la superficie luego de la indentación.

La huella de la indentación es poco legible lo cual era de esperarse debido a que la compactación en frío de la muestra a 21 toneladas no fue óptima y tal como se vió en la **figura 4.3** el tamaño de las partículas es en promedio de  $30\ \mu\text{m}$ , esto evidentemente no ayuda a un buen aglutamiento de las partículas y por ende genera una mala compactación de las partículas. Además, según reportan diversos artículos (Véase capítulo 2), el sistema  $\eta$ -  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  es quebradizo y carece de ductibilidad a temperatura ambiente, siendo ello un punto determinante a la hora de buscar las condiciones de compactación para este sistema.

#### 4.1.6 Magnetometría de muestra vibrante:

La curva de magnetización del sistema intermetálico  $\eta$ -  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  inicial, a temperatura ambiente, se muestra en la **figura 4.9**. El gráfico interno muestra una pequeña curva de histéresis con un valor de campo coercitivo,  $H_c$ , de 46.82 Oe. Este resultado indica que el sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  tiene un comportamiento ferromagnético con saturación incompleta. La magnetización de saturación incompleta,  $M_s$ , ha sido calculada siguiendo el método propuesto por Chernikov y cols.[106] y se obtuvo el valor  $M_s = 0.3128 \frac{\text{emu}}{\text{g}}$ . Mientras que la magnetización remanente,  $M_r$ , fue obtenida directamente de la **figura 4.9**. Este resultado es similar al reportado por M. Pillaca y cols.[8]. Los parámetros magnéticos son mostrados en el **cuadro 4.5**. Adicionalmente, haciendo uso de la ley de

aproximación a la saturación *LAS* (*Law of approach to saturation*, en inglés), la cual realiza una corrección (a altos campos magnéticos) a la expresión anterior, se puede obtener además de la magnetización de saturación,  $M_s$ , la constante anisotrópica,  $K$  [119]. Empleando el método *LAS* se obtuvo  $M_s = 0.3122 \frac{\text{emu}}{\text{g}}$  y  $K = 20 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$ , lo cual es un valor esperado considerando que es un material con un comportamiento magnético blando. Con ambos métodos se obtienen valores consistentes de la magnetización de saturación.



**Figura 4.9.** Curva de magnetización en función del campo aplicado  $M=f(H)$  a temperatura ambiente  $T=300\text{ K}$  del sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ .

**Cuadro 4.5** Parámetros magnéticos del sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  inicial.  $M_s$ : Magnetización de saturación incompleta.  $H_c$ : Campo coercitivo.  $M_r$ : Magnetización remanente.

Parámetros magnéticos del sistema $\text{Al}_5\text{Fe}_2$		
Magnetización de saturación incompleta	Campo coercitivo	Magnetización remanente
$M_s$ (emu/g)	$H_c$ (Oe)	$M_r$ (emu/g)
0.3128(2)	46.820(4)	0.0473(0)

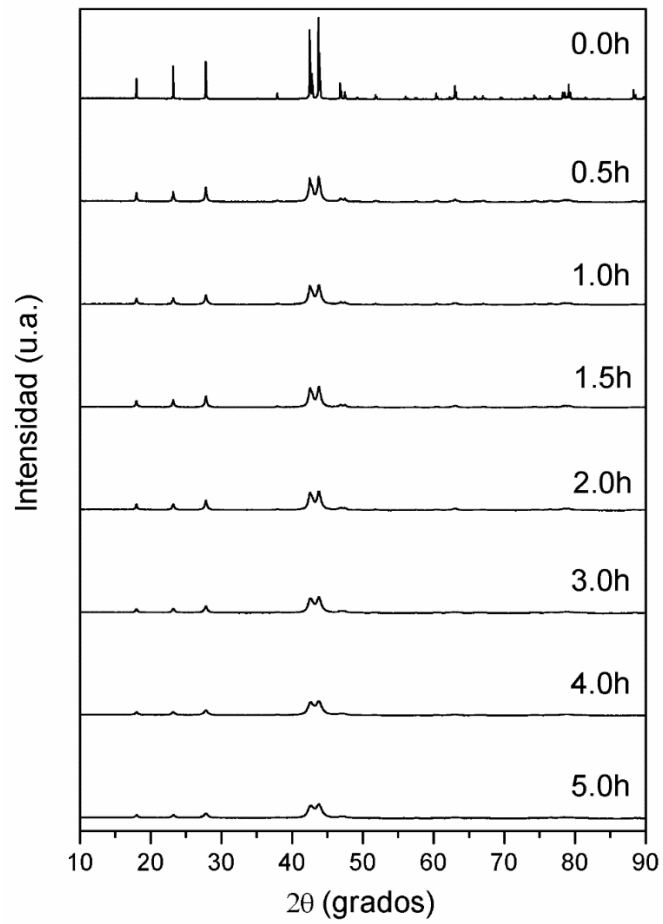
## 4.2 Caracterización de la muestra nano-estructurada:

En esta sección se presentan los resultados de las medidas realizadas a las muestras correspondientes a la serie A. Por razones prácticas, los resultados correspondientes a la serie B serán presentados en el anexo C. Sin embargo, se harán las comparaciones correspondientes entre ambas series (A y B). Además se presentarán los resultados obtenidos al realizar el proceso de nano-estructuración a una serie que denominaremos serie P, llevada a cabo en otro equipo de molienda mecánica de tipo planetario y que opera a baja energía. Así, se podrá estudiar la influencia del tipo de molienda en la nanoestructuración del sistema intermetálico  $\eta$ -Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub>. El orden de los resultados presentados en la presente sección son: caracterización estructural, microestructural, elemental, de estructura local alrededor de los átomos de Fe, mecánica y, magnética.

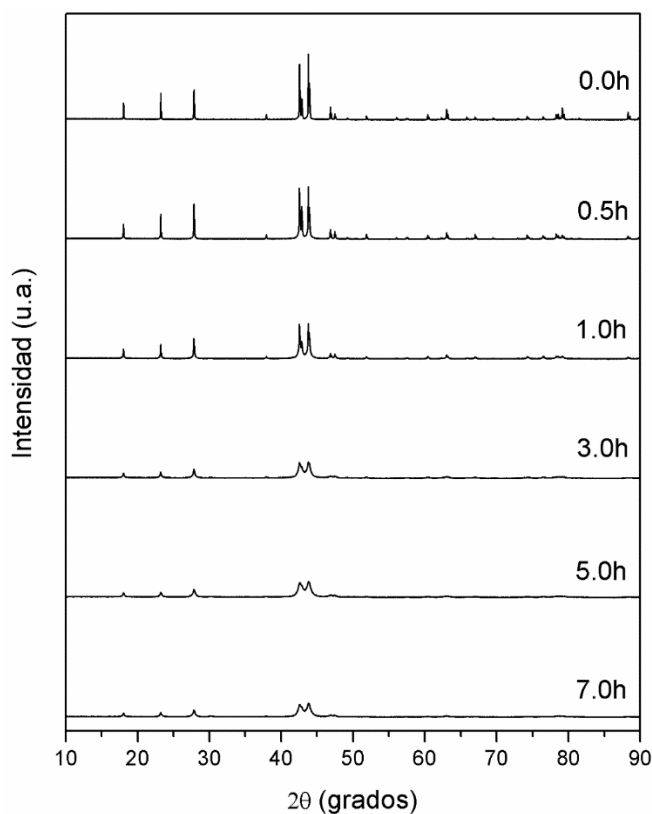
### 4.2.1 Difracción de rayos X:

En las **figuras 4.10** y **4.11** se muestran en forma secuencial la evolución estructural de las muestras sometidas a molienda de alta energía (molino vibratorio) correspondiente a la serie A y baja energía (molino planetario), correspondiente a la serie P, a diferentes tiempos de molienda. La evolución estructural de la serie B es similar a la serie A, y se encuentra en la figura C.29 del anexo C.





**Figura 4.10.** Difractograma del intermetálico  $Al_5Fe_2$  molido en molino vibratorio a diferentes tiempos de molienda entre 0.5 y 5.0 horas para la serie A.



**Figura 4.11.** Difractograma del intermetálico  $Al_5Fe_2$  molido en molino planetario a diferentes tiempos de molienda entre 0.5 y 7.0 horas para la serie P.

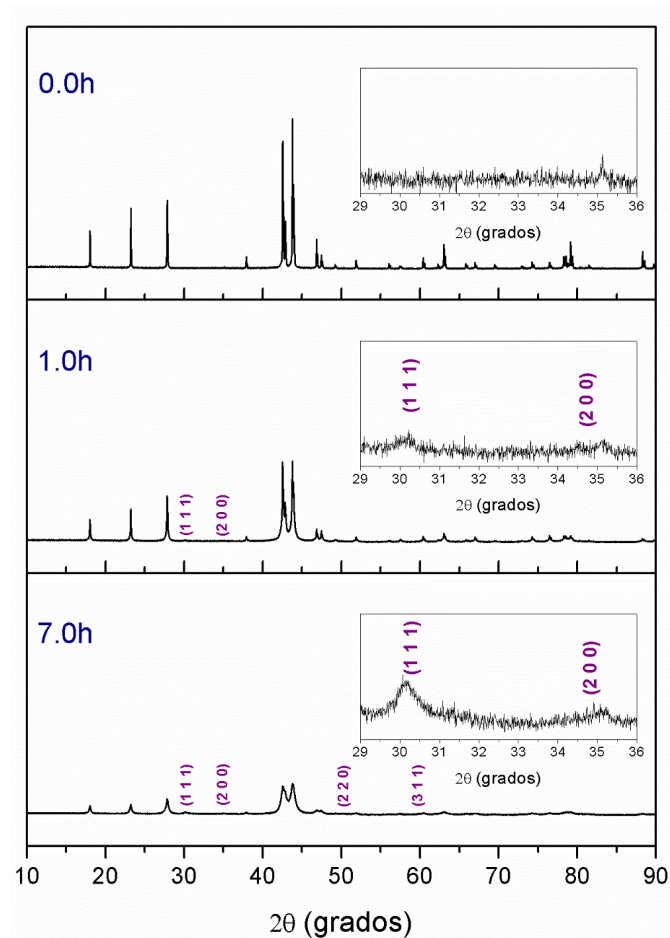
Con respecto a las muestras nano-estructuradas en el sistema vibratorio de alta energía (Series A y B) podemos observar que la fase intermetálica presenta estabilidad estructural, es decir no presenta formación de otras fases durante el proceso de nano-estructuración. Este comportamiento es similar a los obtenidos en el caso del cuasicristal  $i-Al-Cu-Fe$  y la fase  $\omega-Al-Cu-Fe$  [8] usando sistemas de molienda de alta energía. Además, está en concordancia con lo reportado por J. Romero y cols. [75] quienes lograron obtener muestras con tamaños de grano de entre 5-10 nm.

Con respecto a las muestras nano-estructuradas en el sistema planetario de baja energía (Serie P), podemos observar que además de la fase intermetálica, a partir de 1 hora de molienda, aparece otra fase identificada como óxido de zirconio estabilizado con Itrio ( $ZrO_2Y$ ). Este sistema posee estructura cristalina cúbica y sus parámetros estructurales son presentados en el **cuadro 4.6**. El óxido de zirconio fue identificado con la ficha 01-082-1246 tomada de la base de datos ICSD. El valor reportado de porcentaje en peso del óxido de zirconio durante las primeras 3 horas de molienda está en el orden de las trazas (< 1 wt.%). Luego alcanza un valor máximo de aproximadamente 2 wt.% en el polvo policristalino nano-estructurado durante 7 horas, veáse la **figura 4.12**. La presencia de este cerámico es debido a la contaminación que surgió durante el desgaste de las billas

y del contenedor de óxido de zirconio utilizado con el molino planetario. Detalles de los porcentajes en peso del óxido de zirconio obtenidos durante el proceso de nano-estructuración se encuentran en el cuadro D-1 del anexo D. En las siguientes subsecciones no se presentan resultados respecto a esta serie en el sistema planetario pues quedaron como muestras contaminadas y, por ello, descartadas para este estudio.

**Cuadro 4.6** Parámetros estructurales del óxido de zirconio estabilizado con itrio ( $ZrO_2Y$ ) con estructura cúbica y grupo espacial  $Fm-3m(225)$  y cuyos parámetros de la red son  $a=b=c=5.139 \text{ \AA}$ .

Sitios	Posiciones atómicas			átomo	ocupancia	B
	x	y	z			
4a	0	0	0	Zr	0.8	1.3
				Y	0.2	1.3
8c	0.25	0.25	0.25	O	0.95	2.6



**Figura 4.12.** Muestra nano-estructurada en molino planetario a distintos tiempos de molienda. Los índices de Miller de la fase óxido de zirconio ( $ZrO_2Y$ ) se muestran en color

morado. Los cuadros internos muestran la aparición progresiva de la intensidad de difracción principal correspondiente al índice de Miller (1 1 1).

De los difractogramas de las **figuras 4.10 y 4.11** presentados podemos observar: (i) La fase intermetálica  $\eta$ -Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub> posee gran estabilidad estructural debido a que los picos principales de difracción permanecen y no se presenta formación de otras fases.

(ii) A medida que aumenta el tiempo de molienda, la intensidad de los picos de difracción disminuyen y el ancho a media altura de los picos aumenta. Esto es atribuido a la disminución del tamaño de grano del sistema Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub> bajo estudio. El cálculo del tamaño de grano promedio <D> de estas muestras fue obtenido mediante refinamiento Rietveld usando el programa TOPAS 4.2 [107]. Los valores obtenidos se muestran en el **cuadro 4.7**. Las muestras del sistema Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub> que sólo han sido nano-estructuradas son llamadas **sin compactación ni sinterizado**. Como se ha mencionado en el capítulo 3, para realizar los ensayos de dureza se requiere realizar un proceso adicional que consiste en someter a presión y temperatura las “probetas” a medir. Luego, las probetas son hechas polvo en un mortero de ágata para poder realizarle medidas de difracción de rayos X. Posterior a ello, se vuelve a calcular el tamaño de grano a estas muestras, que serán llamadas **con compactación y sinterizado**. Adicional a esto, se presenta las variaciones de los parámetros de la red del sistema intermetálico Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub> (serie A y serie B) en el anexo C.

**Cuadro 4.7** Tamaño de grano promedio <D> de las series A y B del sistema Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub>.

Tiempo de molienda t (h)	Tamaño de grano <D> (nm)					
	Sin compactación ni sinterizado			Con compactación y sinterizado		
	Serie A	Serie B	Promedio	Serie A	Serie B	Promedio
0.0	325(4)	325(4)	325(4)	51.5(3)	51.5(3)	51.5(3)
0.5	23.6(1)	25.0(1)	24.3(1)	21.9(1)	23.8(1)	22.9(1)
1.0	17.8(1)	19.6(1)	18.7(1)	17.9(1)	19.5(1)	18.7(1)
1.5	19.3(1)	18.7(1)	19.0(1)	19.4(1)	18.5(1)	18.9(1)
2.0	17.7(1)	19.2(1)	18.5(1)	17.3(1)	19.5(1)	18.4(1)
3.0	13.7(1)	13.2(1)	13.5(1)	14.4(1)	14.1(1)	14.3(1)
4.0	11.1(0)	--	11.1(0)	11.8(1)	--	11.8(1)
5.0	10.8(0)	11.9(1)	11.4(1)	11.8(1)	13.0(1)	12.4(1)

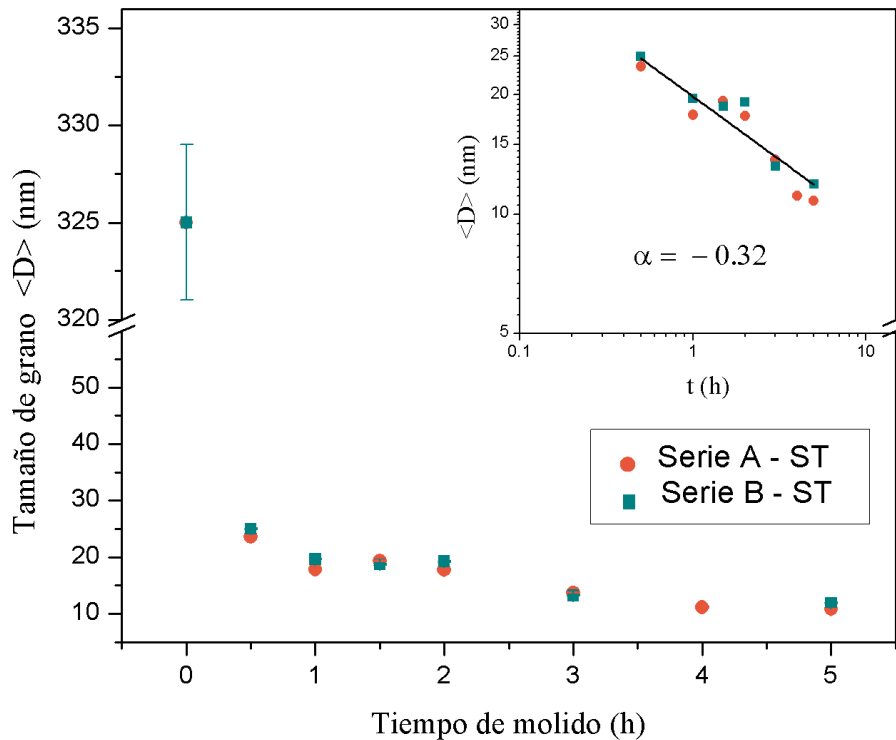
#### Dependencia del tamaño de grano promedio con el tiempo de molienda

Con el objetivo de obtener los cambios el tamaño de grano en función del tiempo de molienda y teniendo en cuenta que en ambas series A y B se observa similar tendencia,

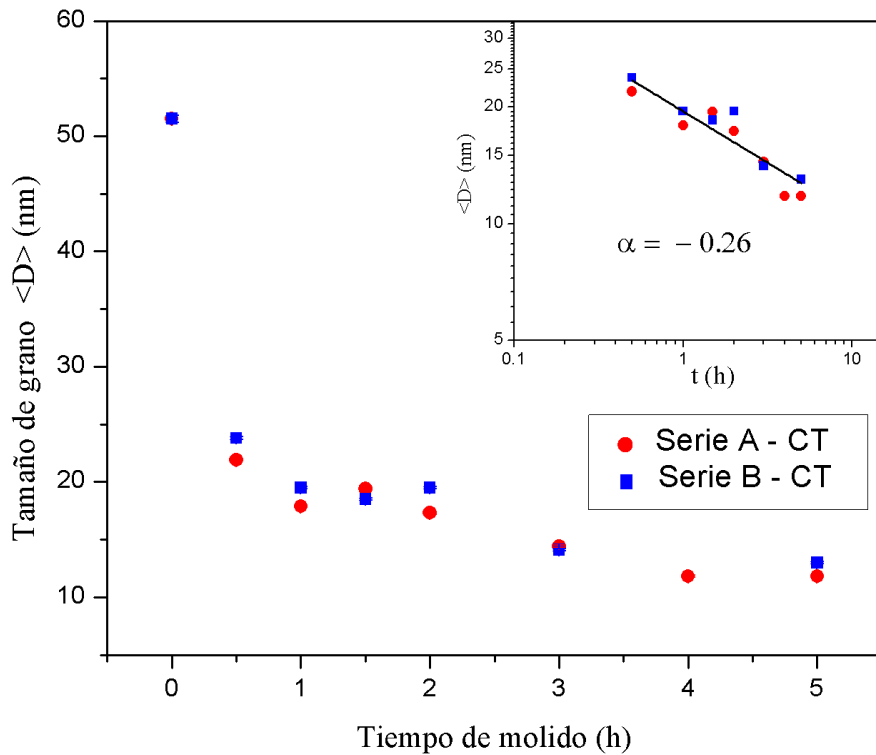
se procede a calcular el tamaño de grano promedio,  $\langle D \rangle$ , de ambas series ( Véase cuarta y séptima columna del **cuadro 4.7**).

Se observa que la función que mejor ajusta el comportamiento de  $\langle D \rangle$  versus  $t$  es una función tipo ley de Potencia:  $\langle D \rangle = \langle D_0 \rangle + \beta t^\alpha$ , donde  $\langle D_0 \rangle$  es el tamaño de grano del monocristal,  $\beta$  y  $\alpha$  son los coeficientes del ajuste en la región nanométrica, donde el exponente  $\alpha$  llamado constante de escalamiento indica la rapidez con la que disminuye el tamaño de grano en función del tiempo de molienda, siguiendo el modelo de ajuste usado por M. Pillaca y cols. [8].

Los valores obtenidos en el ajuste de los tamaños de grano de las muestras obtenidas directamente de la nano-estructuración (muestras sin compactación ni sinterizadas), llamadas muestras sin tratamiento térmico (ST) son:  $\beta = 19.83 \text{ nm h}^{0.32}$  y  $\alpha = -0.32$ , válida para la región entre 0 y 5 horas de molienda. Además, el ajuste es mostrado en la **figura 4.13** como una línea negra. Con estos valores la ecuación quedaría escrita como:  $\langle D \rangle = \langle D_0 \rangle + 19.83 t^{-0.32}$ . Similarmente para el caso de las muestras compactadas y sinterizadas, llamadas muestras con tratamiento térmico (CT), los parámetros del ajuste fueron:  $\beta = 19.49 \text{ nm h}^{0.26}$  y  $\alpha = -0.26$ , válida en la región de 0 a 5 horas de molienda, y su ajuste es mostrado en la **figura 4.14** como una línea negra. Con estos valores la ecuación quedaría escrita como:  $\langle D \rangle = \langle D_0 \rangle + 19.49 t^{-0.26}$ .



**Figura 4.13.** Dependencia del tamaño de grano vs tiempo de molido de las series A y B sin tratamiento térmico. El gráfico interno representa los datos Log-Log de  $\langle D \rangle$  vs  $t$  ( $t > 0$ ).



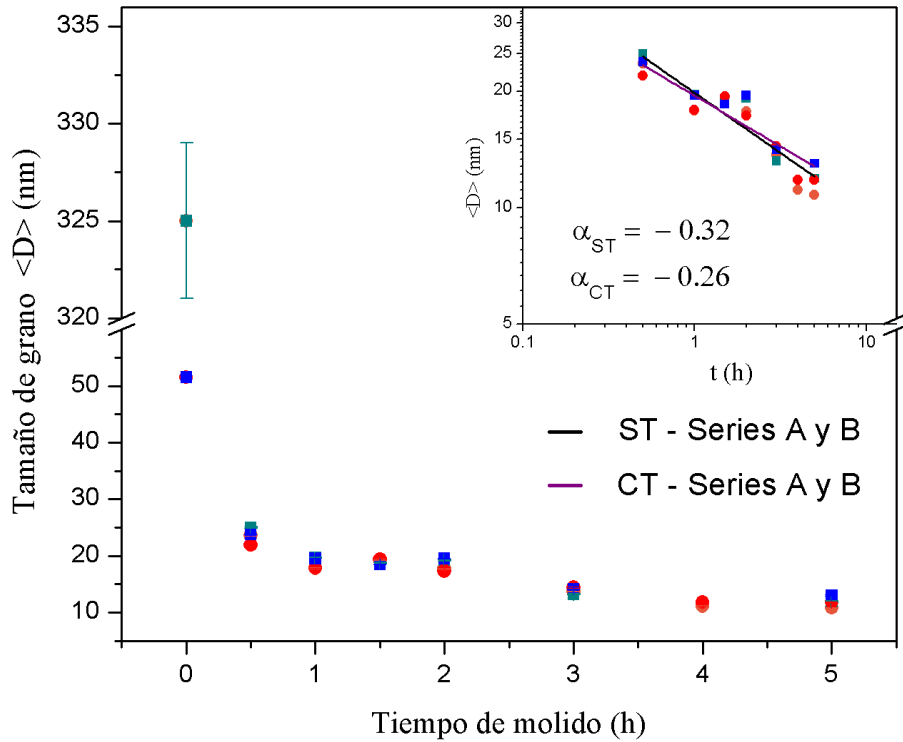
**Figura 4.14.** Dependencia del tamaño de grano vs tiempo de molido de las series A y B con tratamiento térmico. El gráfico interno representa los datos Log-Log de  $\langle D \rangle$  vs  $t$  ( $t > 0$ ).

Los resultados obtenidos están en buen acuerdo con los trabajos reportados en el cuasicristal  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  y  $\omega\text{-Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$  que poseen alta estabilidad estructural y que alcanzan tamaños de grano de 10 nm y 17 nm, respectivamente, a 5 horas de molienda [8]. En el presente trabajo se ha alcanzado un tamaño de grano de 10 nm para el sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  a cinco horas de molienda.

Como podemos ver en la **figura 4.13**, la evolución de la disminución del tamaño de grano  $\langle D \rangle$  en función del tiempo de molienda muestra que durante la primera media hora ocurre el cambio más drástico reduciendo su tamaño desde 325 nm hasta 23.6 nm y luego de ello el decrecimiento es mucho más lento. La constante de escalamiento  $\alpha_{ST} = -0.32$  obtenida directamente de la nano-estructuración se encuentra entre los exponentes reportados para la fase  $i$  y fase  $\omega$  (-0.59 y -0.19 respectivamente). El valor teórico de esta constante de escalamiento es  $-2/3$  [120] y proviene de un modelo que se basa principalmente en considerar que las veces de impacto entre billas y muestra durante el proceso de nano-estructuración genera diversos tipos de deformaciones y fracturas en los cristalitos, siendo la más importante la generación de bandas de corte (*shear bands* en inglés). El hecho de que unos materiales formen bandas de corte mucho más rápido que otros es fuertemente influenciado por el límite elástico que posee cada

material: mientras más alto sea este valor cuando el material es sometido a pequeñas deformaciones indicará que el material opone bastante resistencia a la transmisión de dislocaciones que cruzan las fronteras de grano a grano y por tanto dificulta la formación de bandas de corte. La intersección de bandas de corte genera granos de tamaño cada vez más pequeño. G Laplanche y cols. [121][122] mostraron que la fase  $\omega$  y fase  $\omega$  poseen similar comportamiento mecánico a temperatura ambiente, donde ambos poseen módulo de Young de 196 GPa y 180 GPa respectivamente y además un límite elástico cercano a 1000 MPa. Por otro lado el sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  posee límite elástico de 453 MPa [64] y módulo de Young de 110 GPa [7]. Vemos que en el caso del cuasicristal  $\omega$ - $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  y de la fase  $\omega$ - $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$  debido a que sus límites elásticos son mayores a la del intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  es de suponer que éste último se quiebre mucho antes, cuando llegue a presiones de 450 MPa., por lo tanto la fuerte caída de tamaño de grano es justificada. Otro factor importante a tener en cuenta son las condiciones asumidas por el modelo de escalamiento de la referencia [120] el cual asume comportamiento Hall-Petch:  $\langle \sigma \rangle = \langle \sigma_0 \rangle + c d^{-0.5}$ , donde  $\sigma$  es el límite elástico del material. Tomar como punto de partida la validez de esta expresión para distintos tipos de materiales repercute en el exponente de la expresión final del modelo descrito por [120]. Por otro lado, sabemos que el exponente de Hall-Petch en muchos materiales no es exactamente  $-0.5$  como hemos visto en las referencias [68][123] y esto efectivamente produce desviaciones en el valor del exponente de la expresión final, que idealmente sería  $-2/3$ . Es decir, si el modelo que describe la propiedad mecánica tiene comportamiento Hall-Petch con un exponente distinto del  $-0.5$ , en la región 0.5-5 horas de molienda, los valores de la constante de escalamiento se desviarán de  $-2/3$ . Mayores detalles serán mostrados en la parte de resultados de la propiedad mecánica.

El hecho de que los exponentes del ajuste de las muestras sin tratar térmicamente y tratadas térmicamente de las series A y B mostradas en las figuras 4.13 y 4.14 sean cercanos entre sí, quiere decir que las condiciones de compactación: presión y temperatura usadas, no generan fuertes cambios en el tamaño de grano del material, lo cual era deseado para evitar el crecimiento de los cristalitos y mantenerlos en su tamaño nanométrico obtenido mediante la nano-estructuración. Termodinámicamente se puede encontrar la condición exacta de presión y temperatura a la cual no afecta el volumen del cristalito, de la intercepción de las curvas ST y CT mostrada en el gráfico interno de la figura 4.15, obtenemos el valor del tamaño de grano  $\langle D \rangle = 15.98$  nm. Las muestras nano-estructuradas con sinterizado han sido sometidas a una temperatura de  $T = 200$  °C (473.15 K) y la presión constante  $P = 35$  MPa. Conociendo el tamaño del cristalito  $\langle D \rangle$ , el volumen lo podemos expresar como  $V = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{D}{2}\right)^3$ , y usando la expresión:  $K_B T = PV$ , donde  $K_B = 1.38 \times 10^{-23} \frac{J}{K}$  es la constante de Boltzman y la temperatura está en Kelvin, obtenemos la presión que llega a cada grano del intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  y es 0.003044 MPa. Teniendo en cuenta que la presión atmosférica es 0.1 MPa, vemos que la presión que llega es muy pequeña (casi nula) y sólo le afecta la temperatura, con lo que vemos que nuestra muestra no es susceptible a cambios a esa temperatura  $T = 200$  °C.

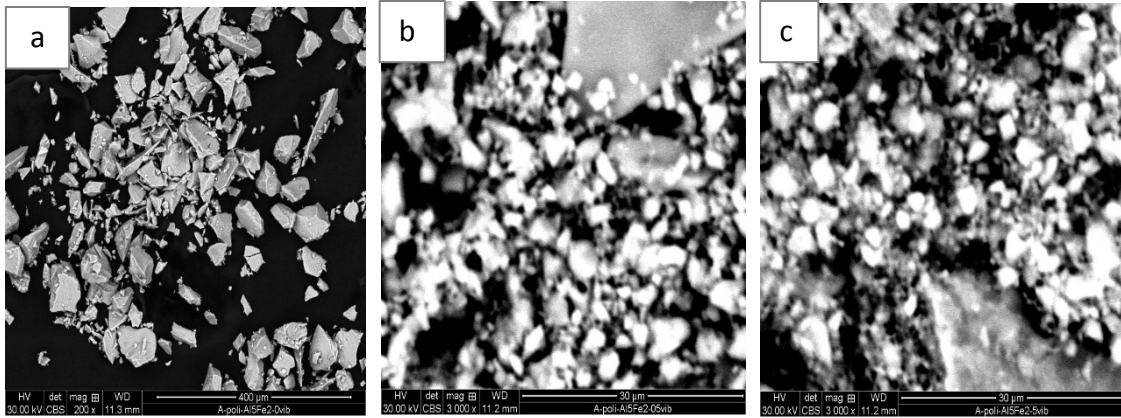


**Figura 4.15.** Dependencia del tamaño de grano vs tiempo de molido de las series A y B sin y con tratamiento térmico. El gráfico interno representa los datos Log-Log de  $\langle D \rangle$  vs  $t$  ( $t > 0$ ).

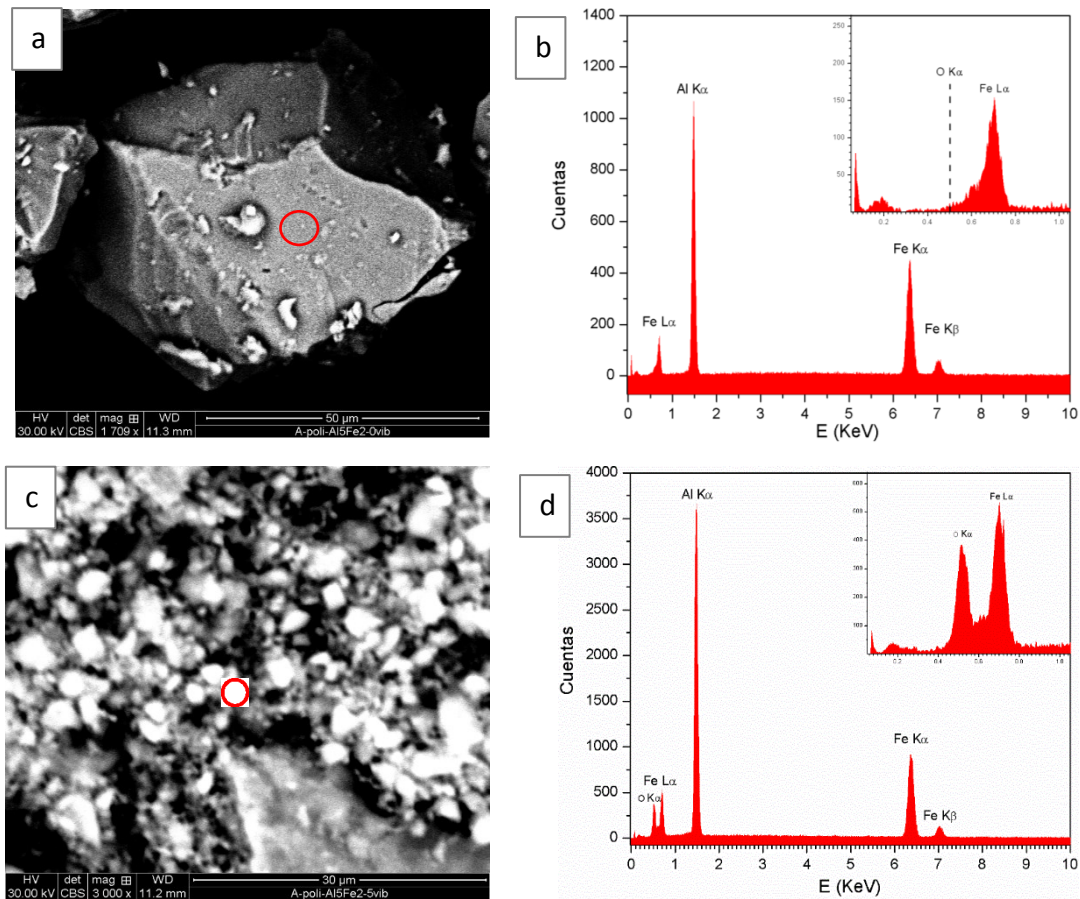
#### 4.2.2 Microscopía electrónica de barrido:

En la **figura 4.16** podemos observar la morfología y variación del tamaño de las partículas durante el proceso de nano-estructuración del intermetálico  $Al_5Fe_2$  correspondiente a la serie A. En la **figura 4.16(a)**, usando una magnificación de 200 aumentos (200x), se observan los cristalitas de  $Al_5Fe_2$  de tamaño aproximado de 20  $\mu m$ . Las figuras **4.16 (b) y (c)** son obtenidas usando una magnificación de 3000 aumentos (3000x) y corresponden a las muestras molidas durante 0.5 y 5.0 horas, respectivamente. Se observa que a 0.5 horas de molienda (**figura 4.16 (b)**) ocurre una disminución drástica del tamaño de las partículas con respecto a la muestra inicial (**figura 4.16 (a)**), alcanzando un tamaño de partícula de aproximadamente 2-6  $\mu m$ . Además, se observa que la muestra molida a 5.0 horas (**figura 4.16 (c)**), no presenta gran disminución respecto a la muestra molida durante 0.5 horas. Se evidencia entonces que el mayor cambio se dió en la primera media hora de molido y que luego este proceso se hizo más lento.





**Figura 4.16.** Micrografía electrónica de barrido de las muestras: (a) inicial, (b) a 0.5 horas de molido, y (c) a 5 horas de molido de las muestras correspondiente a la serie A.



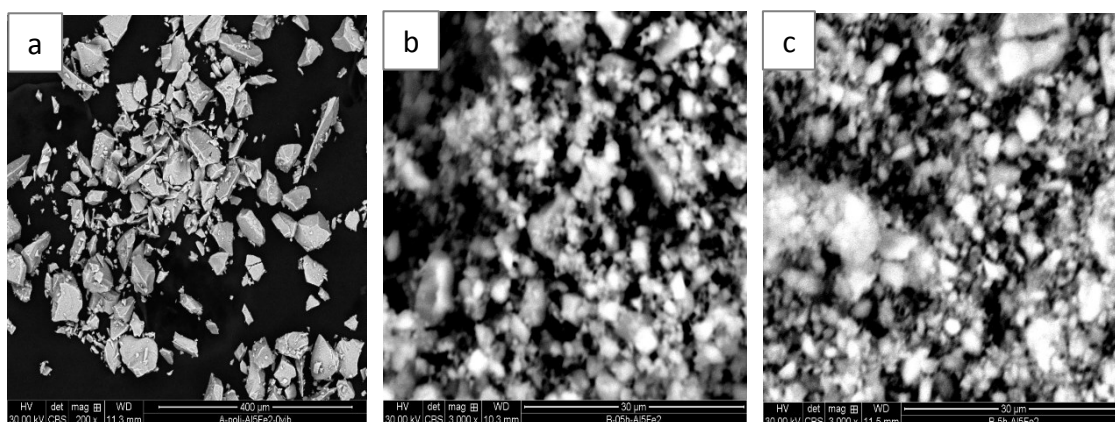
**Figura 4.17.** Regiones de medida de las muestras de policristal  $Al_5Fe_2$ : (a) inicial y (c) molido a 5 horas con sus respectivos espectros EDS (b) inicial y (d) molido a 5 horas correspondientes a la serie A.

La **figura 4.17** indica los espectros EDS (*energy dispersive x-ray spectroscopy*, en inglés) obtenidos al realizar el estudio composicional semi-cuantitativo a la muestra inicial, mostrada en la **figura 4.17(a)** y a la muestra final después de cinco horas de molienda correspondiente a la **figura 4.17 (c)**. Las áreas sobre las cuales se realizó la medida son las regiones encerradas con líneas rojas correspondientes a la muestra inicial y la muestra final mostradas en las **figuras 4.17(a)** y **4.17(c)**, respectivamente. El análisis corroboró los elementos presentes en la muestra: aluminio y hierro provenientes del intermetálico en estudio altamente cristalino y sin ninguna presencia de oxígeno como podemos ver en la línea punteada vertical del gráfico interno de la **figura 4.17 (b)**, la cual está ubicada en la energía que le correspondería al oxígeno. Por otro lado, la **figura 4.17(d)** muestra los elementos aluminio, hierro y, adicional a ello, oxígeno. La detección de oxígeno podría originarse por dos motivos principalmente: (i) El primero debido a la presencia de oxígeno en la cámara de medición o, (ii) La presencia de óxidos en la muestra en estudio. La presencia de óxidos en las muestras de intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  puede originarse por los defectos presentes en las fronteras de grano que permiten la entrada de oxígeno al límite de los granos y provocan oxidación intergranular. Además, por proceso selectivo, el oxígeno tiende a formar alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) como una especie de capa protectora superficial que impide que la oxidación avance hacia el interior de los granos [25]. Los valores obtenidos del análisis semi-cuantitativo de la muestra después de 5 horas de molienda (en la región indicada en la **figura 4.17(c)**) son mostrados en el **cuadro 4.8**. Considerando que el oxígeno detectado (18 wt.%) está formando sólo alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y teniendo en cuenta los porcentaje en peso teóricos en los que se encuentran el aluminio y el oxígeno en este óxido son 53 wt.% Al y 47 wt.% O, obtenemos la cantidad de aluminio que forma óxido y es: 20.30 wt. %. Por tanto, la cantidad restante detectada: 33.46 wt.% Al se encuentra formando el intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  junto con todo el hierro 28.23 wt.%. A partir de estos valores, la correspondiente composición obtenida de estos porcentajes experimentales es: 54.23 wt.% Al y 45.76 wt.% Fe, cercanos a los valores teóricos de la composición del sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  cuyos valores son: 54.71 wt.% Al y 45.29 wt.% Fe. Es así que podemos decir que debido a la nano-estructuración a 5 horas de molienda, en una pequeña región, donde fue tomada la medida, podrían existir ambas fases: el intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  y la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). La fase  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  mantiene su estructura y composición inicial y, además se genera una capa de alúmina la cual es común en la formación de los intermetálicos que poseen aluminio en su composición. El porcentaje en fases sería: 38.3% de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y 61.7 % de  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ . La cantidad de óxido formado no puede ser detectada por difracción de rayos X debido a que probablemente se encuentre en forma nanométrica en las fronteras de los granos y no en los cristalitos, por ende no dan señal detectable por DRX. Por otro lado, como la medida de EDS sólo se realizó sobre una pequeña área y no se realizó un mapeo general no podemos generalizar la presencia de ese porcentaje de alúmina a toda la muestra molida durante 5 horas.

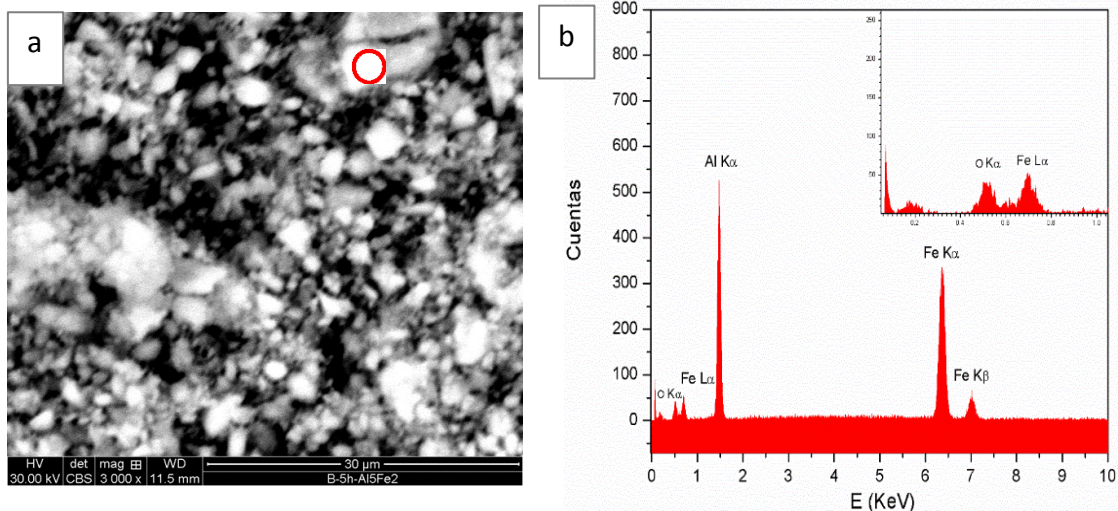
**Cuadro 4.8** Análisis semi-cuantitativo del polvo policristalino  $Al_5Fe_2$  después de 5 horas de molido en porcentaje atómico (at. %) y porcentaje en peso (wt. %) correspondiente a la serie A.

Elemento	Experimental		
	at. %	wt. %	error %
Al	54.99	53.76	6.83
Fe	13.95	28.23	1.71
O	31.06	18	9.91

Similarmente, en la **figura 4.18** se muestra los resultados correspondientes a la serie B, donde los cristaliticos son observados con una magnificación de 200 aumentos (200x) en la **figura 4.18(a)**, y las figuras **4.18 (b) y (c)** son obtenidas usando una magnificación de 3000 aumentos (3000x) las cuales corresponden a las muestras molidas durante 0.5 horas y 5.0 horas respectivamente, donde el tamaño de los cristaliticos varía entre 2-6  $\mu m$ , similar al caso de la serie A, luego de 5 horas de molienda. La **figura 4.19** muestra el espectro EDS obtenido al realizar el estudio composicional semi-cuantitativo a la muestra molida durante 5 horas, corroborando lo mostrado en la muestra a 5 horas de la serie A (**figura 4.17 (d)**): la presencia de oxígeno. El **cuadro 4.9** muestra los valores obtenidos de las medidas EDS, en donde podemos observar la presencia de aluminio, hierro y oxígeno, similar al caso de la serie A, aunque en este caso hubo una deficiente colección de datos debido a que la tasa de cuentas fue muy baja (aproximadamente 500 cuentas para el pico principal del aluminio). Ello puede verse en el eje Y de la **figura 4.19(b)**. Esto genera gran error en el proceso de cuantificación de muestras medidas, sobre todo cuando no se usa una muestra estándar o patrón [124][125], este punto es muy importante a tener en cuenta para obtener valores reales de los porcentajes en peso de los elementos detectados: Al, Fe y O en la muestra. Por ello, en esta muestra sólo se puede indicar con seguridad los elementos presentes, mas no afirmar los porcentajes en peso.



**Figura 4.18.** Micrografía electrónica de barrido de las muestras: (a) inicial. (b) a 0.5 horas de molido. Y (c) a 5 horas de molido correspondiente a la serie B.



**Figura 4.19.** Región de medida de la muestra de policristalino  $Al_5Fe_2$ : (a) molido a 5 horas con sus respectivos espectros EDS (b) molido a 5 horas correspondiente a la serie B.

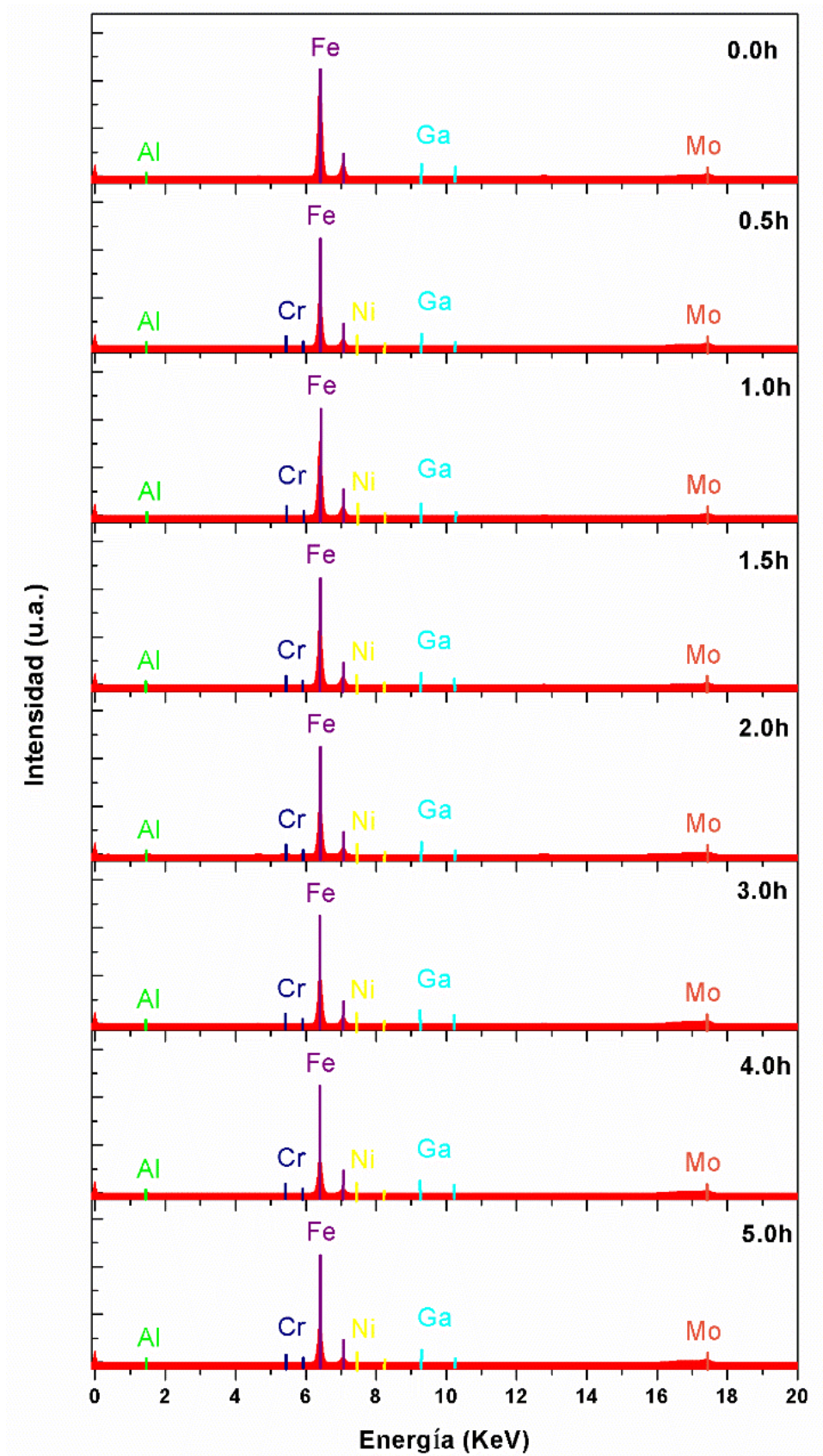
**Cuadro 4.9** Análisis semi-cuantitativo del polvo policristalino  $Al_5Fe_2$  después de 5 horas de molido en porcentaje atómico (at.%) y porcentaje en peso (wt.%) correspondiente a la serie B.

Elemento	Experimental		
	at. %	wt. %	error %
Al	50.75	38.01	8.54
Fe	36.26	56.21	2.41
O	12.99	5.77	15.06

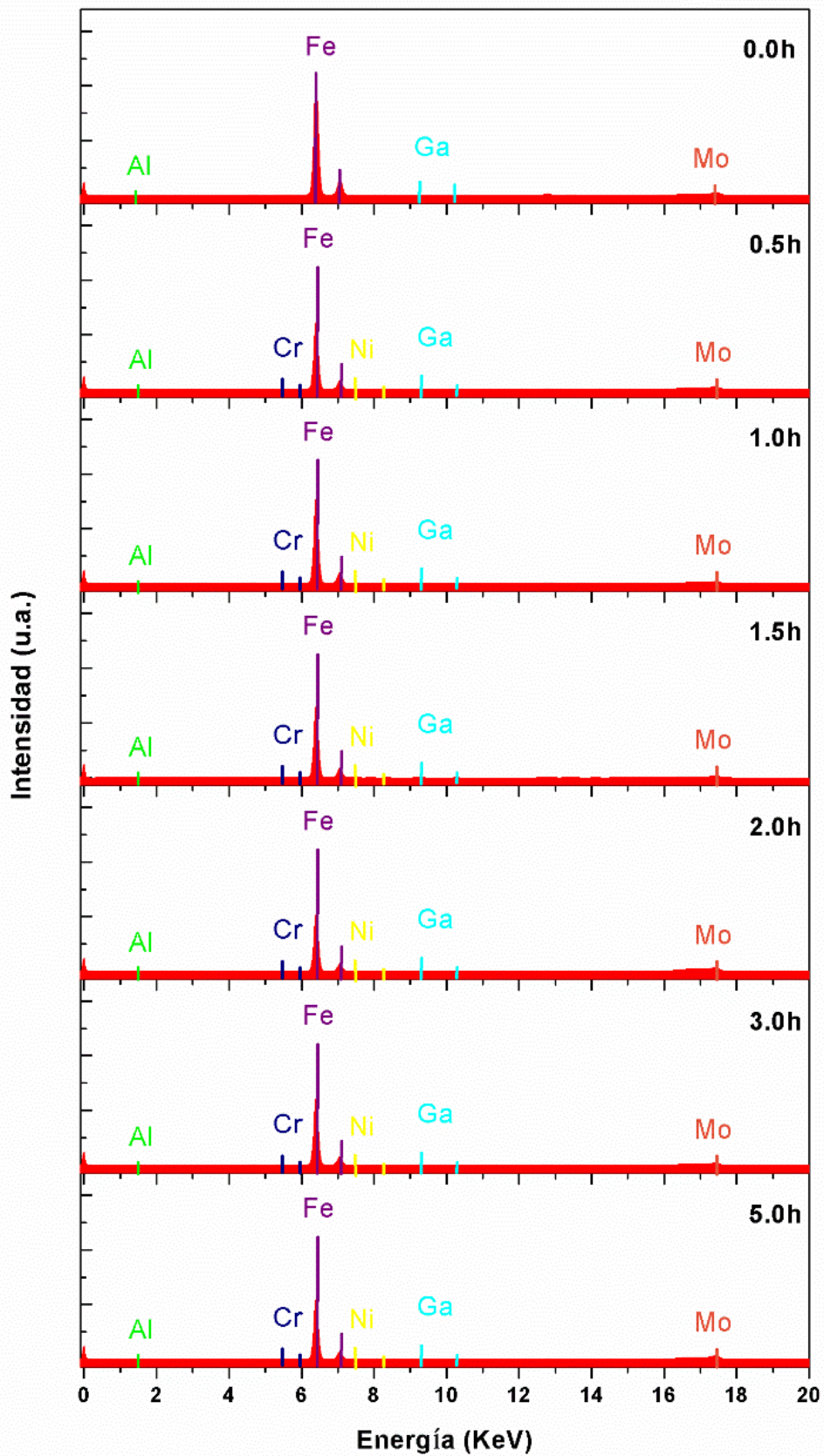
#### 4.2.3 Fluorescencia de rayos X:

Como sabemos, durante el proceso de nano-estructuración llevada a cabo en el molino, es posible la contaminación de la muestra que se mantiene en contacto con billas y contenedor durante todo el proceso de molienda. Por ello, es importante tener conocimiento del grado de contaminación de la muestra durante todo el proceso de molienda con una técnica con menor límite de detección que DRX (>1 wt. %). Esta técnica es la fluorescencia total de rayos x, que es mucho más sensible que otras técnicas y por ello se utiliza para estudiar trazas de metales tanto en ppm como ppb. Sin embargo, está restringida a detectar elementos con número atómico (Z) mayor que el sodio (Z=11); es decir, no detectaría oxígeno (Z=8) que si fue detectado por la técnica de microscopía electrónica de barrido con detector EDS. Los espectros presentados en la **figura 4.20** muestran los elementos presentes en la aleación Al y Fe, además de

pequeñas trazas de contaminantes como cromo y níquel, principalmente debido al desgaste de billas y contenedor durante la nano-estructuración del sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  correspondiente a a serie A. En la **figura 4.21** se muestran los elementos detectados correspondiente a la serie B. En los cuadros **4.10** y **4.11** se muestran los principales contaminantes y sus líneas características detectadas para las series A y B, respectivamente.



**Figura 4.20.** Espectros de fluorescencia de rayos X del policristal  $Al_5Fe_2$  inicial y molido a distintos tiempos: 0.5h, 1.0h, 1.5h, 2.0h, 3.0h, 4.0h y 5.0 horas correspondiente a la serie A.



**Figura 4.21.** Espectros de fluorescencia de rayos X del policristal  $Al_5Fe_2$  inicial y molido a distintos tiempos: 0.5h, 1.0h, 1.5h, 2.0h, 3.0h y 5.0 horas correspondiente a la serie B.

**Cuadro 4.10** Principales contaminantes detectados durante el proceso de nanoestructuración del sistema  $Al_5Fe_2$  correspondiente a la serie A. Líneas características de los elementos identificados, sus energías y sus respectivas concentraciones en porcentaje en peso (wt.%). Muestra 1 (M1), muestra 2 (M2), muestra 3 (M3), porcentaje en peso promedio (wt. %<sub>prom.</sub>), desviación estándar ( $\sigma$ ) y error. 1 ppm = 1 mg/Kg = 0.0001 wt.%. Tiempo (t).

t (h)	Elemento	Línea característica	Energía (KeV)	wt.% x 10 <sup>4</sup> (ppm)			wt. % <sub>prom.</sub> x 10 <sup>4</sup> (ppm)	$\sigma$	Error (%)
				M1	M2	M3			
0.0	Cr	$K\alpha_{1,2}$	5.415	--	--	--	--	--	--
		$K\beta_{1,2}$	5.947	--	--	--	--	--	--
	Ni	$K\alpha_{1,2}$	7.480	--	--	--	--	--	--
		$K\beta_{1,2}$	8.267	--	--	--	--	--	--
0.5	Cr	$K\alpha_{1,2}$	5.415	0.081	0.081	0.081	0.078	0.004	4.8
		$K\beta_{1,2}$	5.947	0.081	0.081	0.081	0.078	0.004	4.8
	Ni	$K\alpha_{1,2}$	7.480	0.018	0.017	0.019	0.018	0.001	3.5
		$K\beta_{1,2}$	8.267	0.018	0.017	0.019	0.018	0.001	3.5
1.0	Cr	$K\alpha_{1,2}$	5.415	0.188	0.252	0.091	0.177	0.081	45
		$K\beta_{1,2}$	5.947	0.188	0.252	0.091	0.177	0.081	45
	Ni	$K\alpha_{1,2}$	7.480	0.036	0.045	0.017	0.033	0.014	44
		$K\beta_{1,2}$	8.267	0.036	0.045	0.017	0.033	0.014	44
1.5	Cr	$K\alpha_{1,2}$	5.415	0.156	0.125	0.164	0.148	0.021	14
		$K\beta_{1,2}$	5.947	0.156	0.125	0.164	0.148	0.021	14
	Ni	$K\alpha_{1,2}$	7.480	0.025	0.020	0.028	0.024	0.004	17
		$K\beta_{1,2}$	8.267	0.025	0.020	0.028	0.024	0.004	17
2.0	Cr	$K\alpha_{1,2}$	5.415	0.127	0.118	0.158	0.134	0.021	16
		$K\beta_{1,2}$	5.947	0.127	0.118	0.158	0.134	0.021	16
	Ni	$K\alpha_{1,2}$	7.480	0.017	0.016	0.021	0.018	0.003	15
		$K\beta_{1,2}$	8.267	0.017	0.016	0.021	0.018	0.003	15
3.0	Cr	$K\alpha_{1,2}$	5.415	0.197	0.196	0.161	0.185	0.021	11
		$K\beta_{1,2}$	5.947	0.197	0.196	0.161	0.185	0.021	11
	Ni	$K\alpha_{1,2}$	7.480	0.020	0.021	0.017	0.019	0.002	10
		$K\beta_{1,2}$	8.267	0.020	0.021	0.017	0.019	0.002	10
4.0	Cr	$K\alpha_{1,2}$	5.415	0.192	0.262	0.278	0.244	0.046	19
		$K\beta_{1,2}$	5.947	0.192	0.262	0.278	0.244	0.046	19
	Ni	$K\alpha_{1,2}$	7.480	0.013	0.017	0.018	0.016	0.003	17
		$K\beta_{1,2}$	8.267	0.013	0.017	0.018	0.016	0.003	17
5.0	Cr	$K\alpha_{1,2}$	5.415	0.145	0.176	0.182	0.168	0.020	12
		$K\beta_{1,2}$	5.947	0.145	0.176	0.182	0.168	0.020	12
	Ni	$K\alpha_{1,2}$	7.480	0.011	0.012	0.013	0.012	0.001	8.9
		$K\beta_{1,2}$	8.267	0.011	0.012	0.013	0.012	0.001	8.9

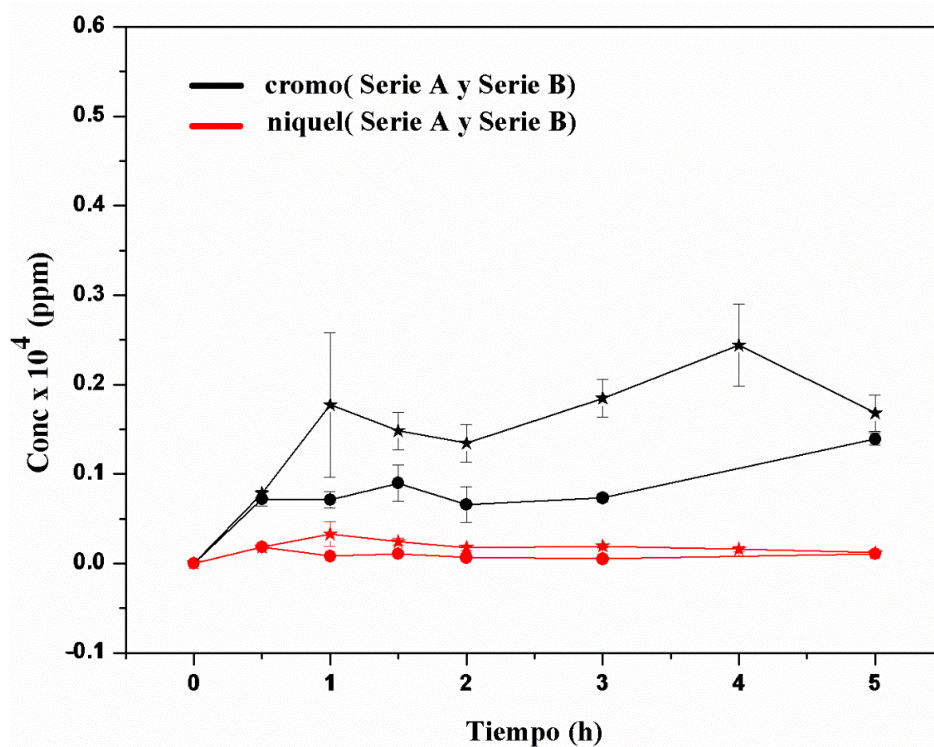


**Cuadro 4.11** Principales contaminantes detectados durante el proceso de nanoestructuración del sistema  $Al_5Fe_2$  correspondiente a la serie B. Líneas características de los elementos identificados, sus energías y sus respectivas concentraciones en porcentaje en peso (wt.%). Muestra 1 (M1), muestra 2 (M2), muestra 3 (M3), porcentaje en peso promedio (wt.%<sub>prom</sub>), desviación estándar ( $\sigma$ ) y error. 1 ppm = 1 mg/Kg = 0.0001 wt.%. Tiempo (t).

t (h)	Elemento	Línea característica	Energía (KeV)	wt.%x 10 <sup>4</sup> (ppm)			wt.% <sub>prom</sub> x 10 <sup>4</sup> (ppm)	$\sigma$	Error (%)
				M1	M2	M3			
0.0	Cr	$K\alpha_{1,2}$	5.415	--	--	--	--	--	--
		$K\beta_{1,2}$	5.947						
	Ni	$K\alpha_{1,2}$	7.480	--	--	--	--	--	--
		$K\beta_{1,2}$	8.267						
0.5	Cr	$K\alpha_{1,2}$	5.415	0.079	0.064	0.073	0.072	0.008	11
		$K\beta_{1,2}$	5.947						
	Ni	$K\alpha_{1,2}$	7.480	0.020	0.018	0.017	0.018	0.002	10
		$K\beta_{1,2}$	8.267						
1.0	Cr	$K\alpha_{1,2}$	5.415	0.081	0.069	0.064	0.071	0.009	13
		$K\beta_{1,2}$	5.947						
	Ni	$K\alpha_{1,2}$	7.480	0.009	0.008	0.007	0.008	0.001	15
		$K\beta_{1,2}$	8.267						
1.5	Cr	$K\alpha_{1,2}$	5.415	0.103	0.066	0.100	0.090	0.020	23
		$K\beta_{1,2}$	5.947						
	Ni	$K\alpha_{1,2}$	7.480	0.012	0.009	0.012	0.011	0.002	16
		$K\beta_{1,2}$	8.267						
2.0	Cr	$K\alpha_{1,2}$	5.415	0.052	0.089	0.056	0.066	0.020	31
		$K\beta_{1,2}$	5.947						
	Ni	$K\alpha_{1,2}$	7.480	0.005	0.009	0.005	0.006	0.002	35
		$K\beta_{1,2}$	8.267						
3.0	Cr	$K\alpha_{1,2}$	5.415	0.069	0.076	0.073	0.073	0.004	4.7
		$K\beta_{1,2}$	5.947						
	Ni	$K\alpha_{1,2}$	7.480	0.005	0.005	0.005	0.005	0.000	3.8
		$K\beta_{1,2}$	8.267						
5.0	Cr	$K\alpha_{1,2}$	5.415	0.147	0.135	0.135	0.139	0.007	5.3
		$K\beta_{1,2}$	5.947						
	Ni	$K\alpha_{1,2}$	7.480	0.011	0.011	0.011	0.011	0.000	2.7
		$K\beta_{1,2}$	8.267						

En los cuadros 4.10 y 4.11 se observa la presencia en porcentaje en peso promedio (wt.%<sub>prom</sub>), tanto en cromo (Cr) como en níquel (Ni) conforme aumenta el tiempo de molienda (t), tal y como se muestra en la octava columna de ambos cuadros. En la **figura 4.22** se muestra la gráfica del grado de contaminación de la serie A y la serie B respectivamente en el cual se detectaron cromo y níquel como principales contaminantes. En ambas series se observa un incremento considerable de la cantidad de cromo originado debido al desgaste de las billas y contenedor usado durante la nanoestructuración. Estos elementos no nos sorprenden debido a que son elementos presentes en la composición del material de las billas y contenedor usados: el acero

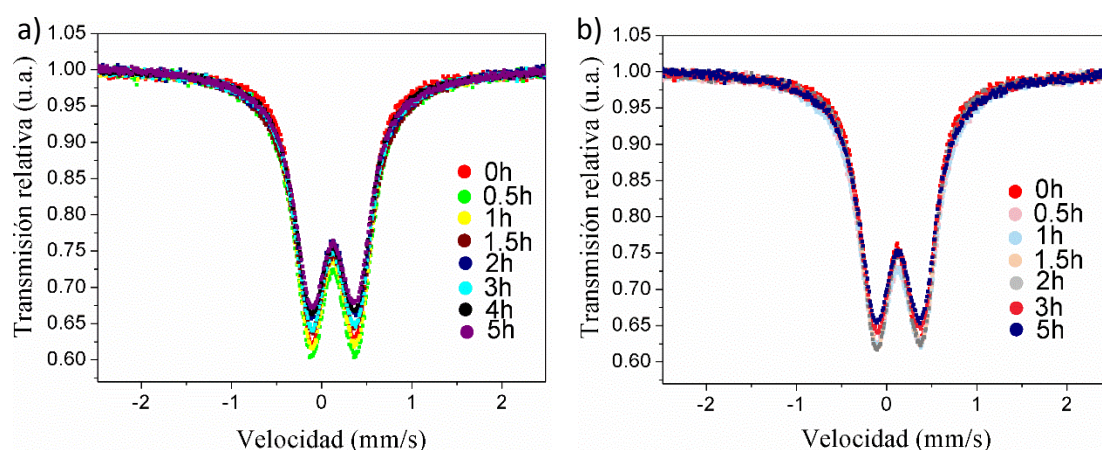
inoxidable. Por otro lado, después de 5 horas de molienda se obtiene un grado de contaminación de cromo de 1679 ppm (0.16 wt. %) y 1389 ppm (0.13wt. %) para las series A y B, respectivamente, siendo el principal contaminante encontrado. En nuestro caso hemos usado billas de acero inoxidable *440C grade G100*, tipo austenítico (es no magnético), así que esta pequeña contaminación no afectará en absoluto las propiedades magnéticas del sistema  $Al_5Fe_2$ . En el caso del níquel, observamos una mínima contaminación de aproximadamente 100 ppm, originada principalmente de las trazas de los elementos Al y Fe usados como materia prima para la síntesis del intermetálico  $Al_5Fe_2$ . Este valor se encuentra en los límites permitidos reportados en las fichas técnicas de compra de los metales Al y Fe ( $< 1 \text{ wt.}\% = 10000 \text{ ppm.}$ ). A diferencia del cromo, el níquel no aumenta de una manera progresiva conforme aumentan las horas de molienda (Véase **figura 4.22**).



**Figura 4.22.** Grado de contaminación del polvo policristalino  $Al_5Fe_2$  con cromo (Cr) y níquel (Ni) durante la nano-estructuración correspondiente tanto a la serie A como a la serie B. Símbolo estrella (★) corresponde a la serie A y círculo (●) a la serie B.

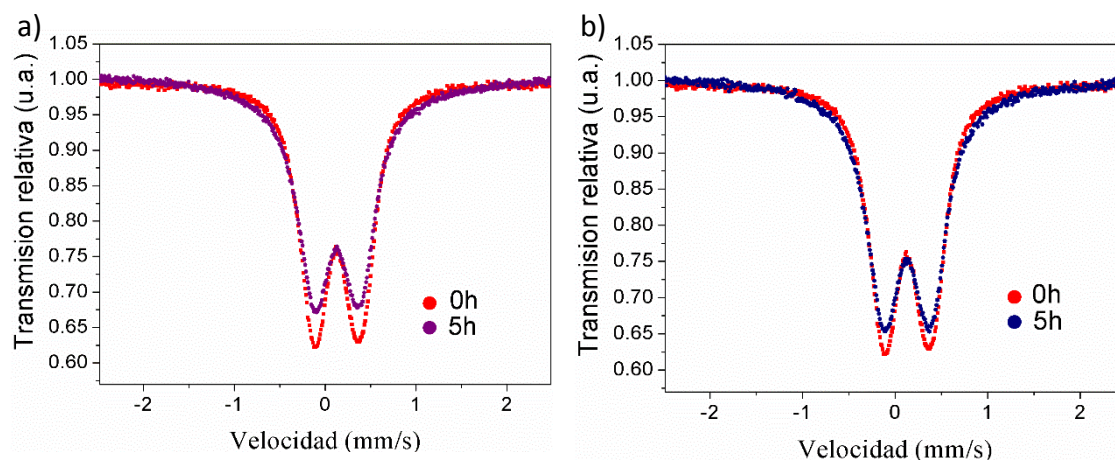
#### 4.2.4 Espectroscopía Mössbauer de Transmisión:

Con el propósito de estudiar los cambios que podrían darse en los entornos locales de hierro cuando el sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  es sometido al proceso de nano-estructuración, se realizaron medidas de espectroscopía Mössbauer a las muestras molidas a diferentes tiempos de molido. La **figura 4.23** muestra los espectros Mössbauer del intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  y sus respectivas contrapartes nano-estructuradas en el rango de 0 a 5 horas de molido.



**Figura 4.23.** Espectros Mössbauer del intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  y sus respectivas contrapartes nano-estructuradas en el rango 0-5 horas: (a) Serie A y (b) Serie B.

Con la finalidad de obtener mayor información acerca de lo que ocurre en la estructura se discutirán espectros Mössbauer de la muestra inicial (0 h) y de su contraparte nano-estructurada molida durante 5 horas. Detalles se ven en la figura **Figura 4.24**.



**Figura 4.24.** Espectros Mössbauer del intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  inicial y a 5 horas: (a) Serie A y (b) Serie B.

Como podemos observar en la **figura 4.23** y **figura 4.24** los espectros Mössbauer inicial y nano-estructurados a distintos tiempo de molienda no presentan ensanchamiento drástico, lo contrario a lo observado en la nano-estructuración del cuasicristal icosaedral  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  y la fase cristalina omega  $\omega\text{-Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$  [8]. Además, se observa una disminución de la intensidad de la resonancia Mössbauer, vista en la **figura 4.24** como la profundidad de los picos respecto a la línea de fondo del espectro Mössbauer. En los espectros Mössbauer existe un factor importante llamado fracción libre de retroceso,  $f$ , que es proporcional a la intensidad de resonancia [126].

La fracción libre de retroceso,  $f$ , indica la fracción del total de transiciones que se dan y que corresponde a las sin pérdida de energía de retroceso. Las transiciones que se dan sin pérdida de energía de retroceso son las llamadas transiciones resonantes. En el efecto Mössbauer, la absorción o dispersión resonante de fotones por un *ensemble* de núcleos es un proceso de dispersión elástica [127]. En el caso de las muestras con hierro, los fotones incidentes que posean energía distinta a 14.4 keV son tratados como absorciones no resonantes y, forman el *background* o línea base del espectro Mössbauer; mientras que los fotones incidentes cuya energía es igual a 14.4 KeV se absorben resonantemente y forman el espectro Mössbauer. Es importante indicar que los fotones incidentes cuya energía es distinta de 14.4 KeV pueden ser absorbidos resonantemente por los núcleos de la muestra siempre que haya una transferencia de energía entre los núcleos absorbedores y la red cristalina de la muestra tal que se cumpla la condición de resonancia. Los estados vibracionales de una red cristalina pueden ser descritos por una sola frecuencia,  $\omega$ , llamada frecuencia de Einstein. Cuando las transiciones nucleares ocurren en los núcleos enlazados en las redes cristalinas, el cristal toma parte de la energía de retroceso en forma de energía traslacional y/o energía interna (influye en los números de ocupación de los osciladores del cristal). Dependiendo de si la energía de retroceso es mayor ó menor a la energía de transición del oscilador de Einstein ( $\hbar\omega$ ) se generarán transiciones en el oscilador del cristal (cada átomo es un oscilador del cristal).

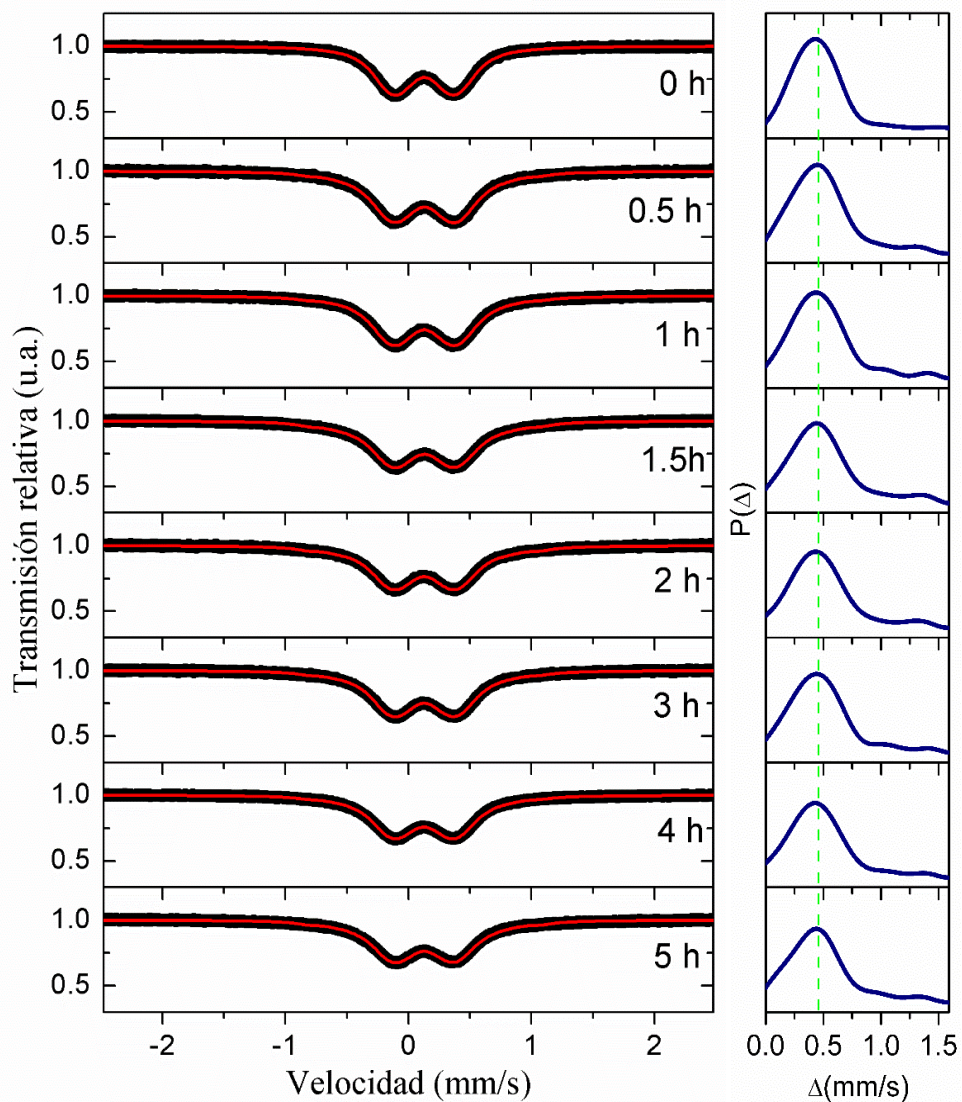
Los defectos son distorciones en la red cristalina perfecta, entre ellas tenemos: impurezas, dislocaciones, fronteras de grano, interfaces y superficies. El rol que juegan los defectos es generar modos vibracionales localizados, en contraste a los modos bulk (modos vibraciones deslocalizados) que involucran vibraciones de muchos átomos en un cristal. Para entender como realmente afecta la presencia de defectos a la fracción libre de retroceso  $f$ , y por ende, al espectro Mössbauer observado es importante tener en cuenta la interacción entre los modos vibracionales localizados y deslocalizados que será explicada a continuación.

Estudios de la interacción defecto-vibración atómica (fonón térmico) usando dinámica molecular han demostrado que: los defectos introducen modos vibracionales que son

localizados espacialmente en los defectos ó cerca de ellos (modos localizados espacialmente) [128]. Adicional a ello, los modos vibracionales localizados tienen tiempo de vida  $\tau$ , a altas y bajas frecuencias, mucho mayor que los tiempos de vida de los modos vibracionales deslocalizados (llamado modo *bulk*) y se sabe por ejemplo que estas perturbaciones demoran docenas y algunas veces hasta cientos de periodos de oscilación, mientras que los modos vibracionales *bulk* decaen dentro del primer periodo de oscilación. Es decir, se produce el llamado fenómeno captura de fonones, el cual consiste en que los defectos capturan una pequeña cantidad de energía en forma de modos vibracionales localizados por mucho tiempo. Para poder entender la interacción entre los fonones *bulk* propagándose y los modos localizados espacialmente relacionados a los defectos se usa el concepto de dispersión de fonones, por ejemplo si los fonones *bulk* encuentran un defecto, tratarán de desplazarlo y de esa forma excitarán muchos de los modos localizados espaciados, comúnmente se diría que el defecto atraparé ese fonón, durante un tiempo y luego decaerá en una combinación de fonones *bulk* con frecuencias más bajas que los modos de vibración localmente espaciados, y según esto cuando la concentración de defectos es localmente muy alto, los modos vibracionales localmente espaciados son un factor importante a tomar en cuenta.

Además, S. K. Estreicher y cols. [129] reportaron el efecto que tiene la concentración de defectos en nano-estructuras e interfaces y cómo influye el fenómeno de captura de fonones en el flujo de calor. Del mismo modo, M. B. Bebek y cols. [128] reportaron que la presencia de defectos reduce el flujo de vibraciones atómicas (fonones térmicos). Con lo mencionado líneas arriba, vemos que la presencia de defectos como fronteras de grano y dislocaciones en la red debido, a la nano-estructuración del sistema  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ , podría influenciar fuertemente la intensidad de las líneas del espectro Mössbauer.

Para realizar un estudio comparativo de los cambios probables que experimenta el sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  luego de ser nano-estructurado a distintos tiempos de molienda, se procedió a realizar el ajuste por distribución similar a lo realizado a la muestra a cero horas de molienda. El ajuste por distribución de desdoblamiento cuadrupolares  $P(\Delta)$  usando un ancho de línea de  $\Gamma=0.248$  mm/s y 30 subespectros es mostrado en la **figura 4.25** para la serie A y en la **figura 4.26** para la serie B. Los detalles de este ajuste son mostrados en los **cuadros 4.12 y 4.13**, respectivamente.

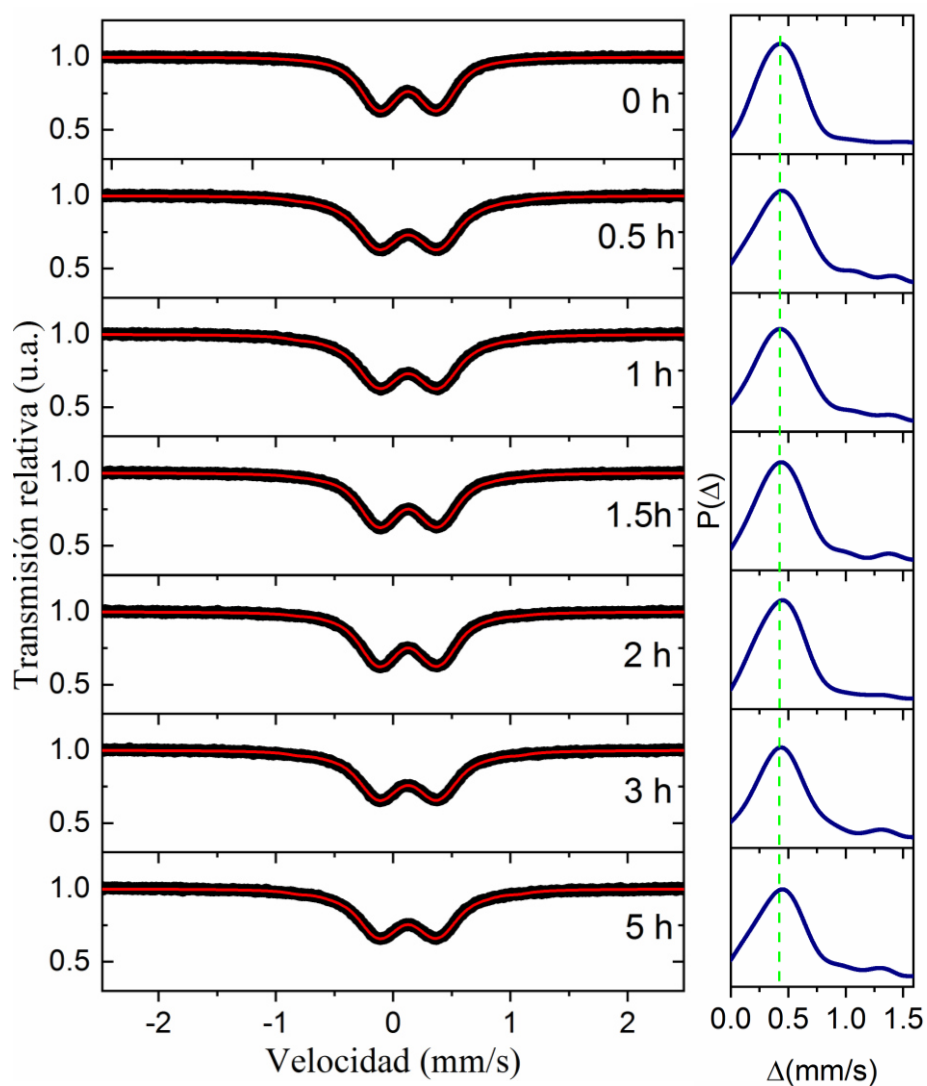


**Figura 4.25.** Espectros Mössbauer del intermetálico  $Al_5Fe_2$  correspondiente a la serie A. Los paneles de la derecha corresponden a distribución de desdoblamiento cuadrupolares  $P(\Delta)$  de las gráficas de la izquierda.

**Cuadro 4.12** Parámetros hiperfinos (Corrimiento isomérico  $\langle\delta\rangle$  y desdoblamiento cuadrupolar  $\langle\Delta\rangle$ ) para el intermetálico  $Al_5Fe_2$  correspondiente a la muestra inicial (etiquetada como muestra a 0 h) y las muestras nano-estructuradas correspondientes a la serie A. Los  $\langle\delta\rangle$  son dados con respecto al valor del  $\alpha$ -Fe a temperatura ambiente.  $\chi^2$  es la desviación estándar del ajuste.

Serie A				
Tiempo de molido t(h)	Tamaño de grano $\langle D \rangle$ (nm)	Corrimiento isomérico $\delta$ (mm/s)	Desdoblamiento cuadrupolar $\Delta$ (mm/s)	$\chi^2$
0.0	325(4)	0.240(6)	0.52(24)	1.31
0.5	23.6(1)	0.242(9)	0.58(35)	1.53
1.0	17.8(1)	0.241(2)	0.57(33)	1.61
1.5	19.3(1)	0.242(13)	0.65(38)	3.42
2.0	17.7(1)	0.241(3)	0.60(38)	1.77
3.0	13.7(1)	0.240(7)	0.58(35)	1.94
4.0	11.1(0)	0.239(22)	0.59(34)	2.94
5.0	10.8(0)	0.239(17)	0.62(38)	2.26

Como podemos observar en las curvas de distribución  $P(\Delta)$  de la **figura 4.25**, inicialmente la distribución de entornos de hierro está centrada en  $\Delta=0.46$  mm/s tal y como se muestra en la línea vertical punteada de color verde de las gráfica de la derecha. Luego, conforme se reduce el tamaño de grano se observa una ligera variación en este valor centrandose en  $\Delta=0.44$  mm/s, lo cual quiere decir que los entornos de hierro del grano intermetálico  $Al_5Fe_2$  se mantienen durante el proceso de nano-estructuración y, adicional a ello, se presenta una nueva distribución centrada en  $\Delta=1.34$  mm/s, aunque a comparación de la primera, es de intensidad muchísimo menor. El valor en el cual se centra la distribución  $P(\Delta)$  es similar al reportado en el cuasicristal  $i-Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$  ( $\Delta=0.45$  mm/s) [8]. Por otro lado, el hecho de que el valor más probable de desdoblamiento cuadrupolar se aleje de cero indica que los entornos de hierro son de muy poca simetría [104], lo cual es de esperarse debido a que la nano-estructuración genera desorden. Valores altos en las desviaciones estándar (véase la cuarta columna del **cuadro 4.12**) indican que la forma de la distribución es ancha, lo cual es de esperarse debido al desorden intrínseco presente en la estructura del sistema intermetálico bajo estudio. Similar comportamiento se observa con la serie B que se muestra en la **figura 4.26** y los resultados mostrados en el **cuadro 4.13**.



**Figura 4.26.** Espectros Mössbauer del intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  correspondiente a la serie B. Los paneles de la derecha corresponden a distribución de desdoblamiento cuadrupolares  $P(\Delta)$  de las gráficas de la izquierda.



**Cuadro 4.13** Parámetros hiperfinos (Corrimiento isomérico  $\langle\delta\rangle$  y desdoblamiento cuadrupolar  $\langle\Delta\rangle$ ) para el intermetálico  $Al_5Fe_2$  correspondiente a la muestra inicial (etiquetada como muestra a 0 h) y las nano-estructuradas correspondientes a la serie B. Los  $\langle\delta\rangle$  son dados con respecto al valor del  $\alpha$ -Fe a temperatura ambiente.  $\chi^2$  es la desviación estándar del ajuste.

Serie B				
Tiempo de molido t(h)	Tamaño de grano $\langle D \rangle$ (nm)	Corrimiento isomérico $\delta$ (mm/s)	Desdoblamiento cuadrupolar $\Delta$ (mm/s)	$\chi^2$
0.0	325(4)	0.240(6)	0.52(24)	1.31
0.5	25.0(1)	0.242(6)	0.58(35)	1.58
1.0	19.6(1)	0.242(9)	0.59(36)	1.36
1.5	18.7(1)	0.242(8)	0.56(31)	1.86
2.0	19.2(1)	0.242(9)	0.54(29)	1.54
3.0	13.2(1)	0.241(6)	0.58(36)	1.90
4.0	--	--	--	--
5.0	11.9(1)	0.240(11)	0.58(36)	1.77

### Dependencia del corrimiento isomérico ( $\delta$ ) y desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta$ ) en función del tamaño de grano:

Teniendo en cuenta los resultados mostrados en los cuadros 4.12 y 4.13 correspondientes al ajuste por distribución de las series A y B, se realiza un ajuste tipo ley de potencia similar al realizado por M. Pillaca y cols. [8] para obtener la dependencia de los parámetros hiperfinos  $\delta$  y  $\Delta$  en función del tamaño de grano promedio. Usando la ley de potencia, de la forma:  $\langle\delta\rangle = b_1 \langle D \rangle^{\beta_1}$  y  $\langle\Delta\rangle = c_1 \langle D \rangle^{\gamma_1}$ , se ajustó el promedio del tamaño de grano  $\langle D \rangle$  y el promedio de los parámetros hiperfinos:  $\langle\delta\rangle$  y  $\langle\Delta\rangle$  correspondientes a las series A y B (cuadros 4.12 y 4.13).

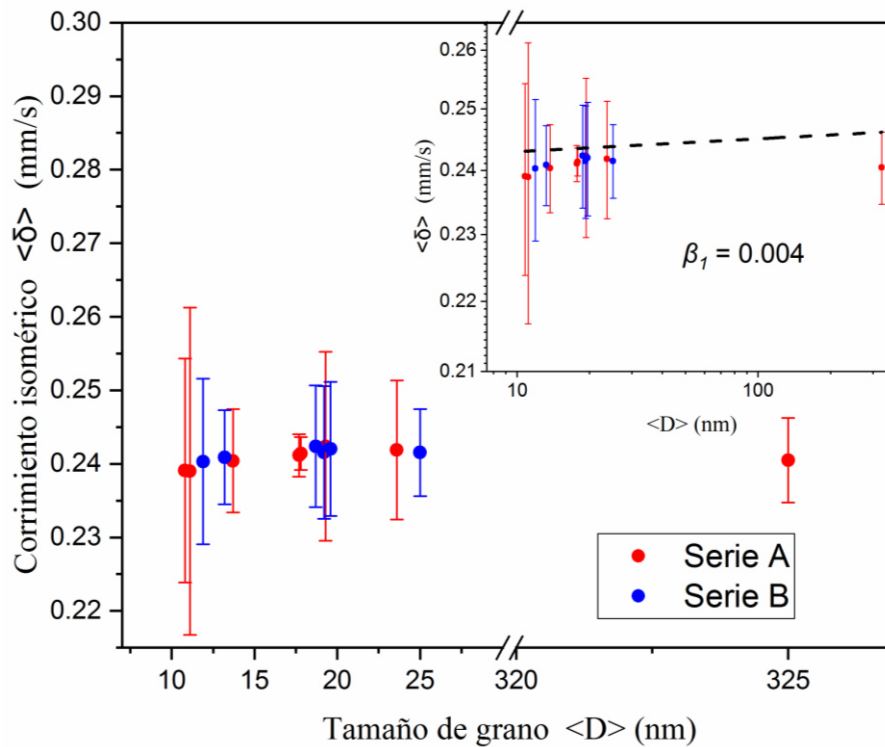
### Dependencia del corrimiento isomérico en función del tamaño de grano:

En el rango de cero horas hasta 5 horas de molienda, de los cuadros 4.12 y 4.13 observamos valores prácticamente invariables del corrimiento isomérico  $\langle\delta\rangle$  conforme

disminuye el tamaño de grano debido a la nano-estructuración. Los coeficientes del material  $b_1$  y  $\beta_1$  obtenidos del ajuste son:  $b_1 = 0.24 \text{ nm}^{-0.004}$  y  $\beta_1 = 0.004$ , por lo que la ecuación puede ser escrita como

$$\langle \delta \rangle = 0.24 \langle D \rangle^{0.004},$$

donde el exponente  $\beta_1$  indica la rapidez de disminución del corrimiento Isomérico en función del tamaño de grano. La **figura 4.27** muestra los datos ajustados correspondientes a las series A (rojos) y Serie B (azules) y el respectivo ajuste como línea sólida de color negro.



**Figura 4.27.** Evolución del corrimiento isomérico  $\langle \delta \rangle$  en función del tamaño de grano  $\langle D \rangle$ . El gráfico interno muestra el comportamiento siguiendo la siguiente ley de Potencia:  $\langle \delta \rangle = b_1 \langle D \rangle^{\beta_1}$  en el rango de 10 nm hasta 325 nm (región comprendida entre 0 h y 5.0 h de molienda).

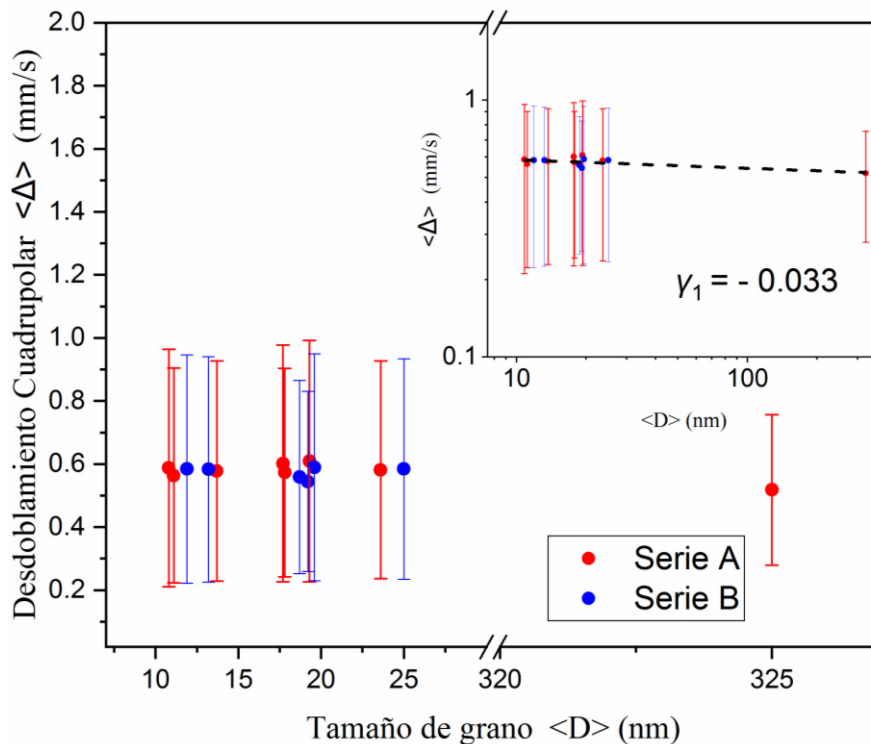
El comportamiento observado en la región comprendida entre 10 nm hasta 325 nm (entre 0 h y 5.0 h de molienda) mostrada en la **figura 4.27** muestra una alta estabilidad en el corrimiento isomérico del sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ . Este resultado es distinto al reportado para el caso del cuasicristal  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  y la fase  $\omega\text{-Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$  según M. Pillaca y cols. [8] quienes mostraron un incremento del corrimiento isomérico cuanto más nanométrico se vuelve el material. Si comparamos el valor obtenido para el  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  ( $\alpha=0.004$ ) con los de  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  ( $\alpha=-0.018$ ) y  $\omega\text{-Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$  ( $\alpha=-0.096$ ) observamos que la razón de cambio para el sistema  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  es la más pequeña lo que refuerza la idea que es un material con alta estabilidad.

### Dependencia del desdoblamiento cuadrupolar en función del tamaño de grano:

En el rango de cero horas hasta 5 horas de molienda, de los cuadros 4.12 y 4.13 observamos valores prácticamente invariables del desdoblamiento cuadrupolar  $\langle \Delta \rangle$  conforme disminuye el tamaño de grano debido a la nano-estructuración. Los coeficientes  $c_1$  y  $\gamma_1$  obtenidos del ajuste son:  $c_1 = 0.632 \text{ nm}^{+0.033}$  y  $\gamma_1 = -0.033$ . Así, la ecuación puede ser escrita como:

$$\langle \Delta \rangle = 0.632 \langle D \rangle^{-0.033},$$

donde el exponente  $\gamma_1$  indica la rapidez de disminución del desdoblamiento cuadrupolar en función del tamaño de grano. La figura 4.28 muestra los datos ajustados correspondientes a las series A (rojos) y Serie B (azules) y el respectivo ajuste como línea sólida de color negro.



**Figura 4.28.** Evolución del desdoblamiento cuadrupolar  $\langle \Delta \rangle$  en función del tamaño de grano  $\langle D \rangle$ . El gráfico interno muestra el comportamiento siguiendo la siguiente ley de Potencia:  $\langle \Delta \rangle = c_1 \langle D \rangle^{\gamma_1}$  en el rango de 10 nm hasta 325 nm (región comprendida entre 0 h y 5.0 h de molienda).

El comportamiento observado en la región comprendida entre 10 nm hasta 325 nm (entre 0 h y 5.0 h de molienda) mostrada en la figura 4.28 muestra una alta estabilidad en el desdoblamiento cuadrupolar del sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ . Si comparamos el

valor obtenido para el  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  ( $\alpha=-0.033$ ) con los de  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  ( $\alpha=-0.063$ ) y  $\omega\text{-Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$  ( $\alpha=-0.402$ ) reportados por M. Pillaca y cols. [8], observamos que la razón de cambio para el sistema  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  es la más pequeña lo que refuerza la idea que es un material con alta estabilidad. Estos tres sistemas muestran un incremento del desdoblamiento cuadrupolar cuanto más nanométrico se vuelve el material.

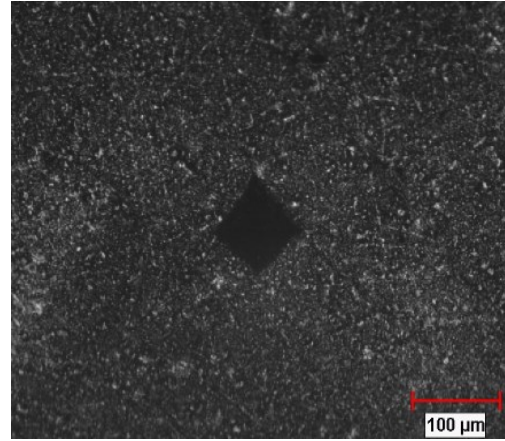
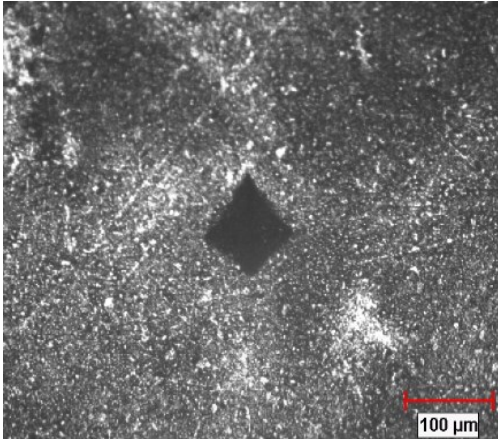
Como se sabe, los átomos de aluminio presentan distribuciones de carga asimétricas alrededor de los átomos de hierro dentro de estructura del sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  debido a las ocupancias parciales que poseen los átomos de aluminio en las posiciones Al2 y Al3. Debido a la nano-estructuración, se crearán espacios vacantes en el entorno del hierro, y esto genera cambios en la distribución de cargas alrededor de los átomos de hierro. Esto se observará en pequeñas fluctuaciones de los desdoblamientos cuadrupolares observados en la **figura 4.28**. Como se sabe, la ecuación que describe los desdoblamientos cuadrupolares  $\Delta_Q = \frac{eQV_{ZZ}}{2} (1 + \frac{\eta^2}{3})^{1/2}$  está fuertemente influenciada por la asimetría de la distribución de cargas alrededor de los átomos de hierro.

Los resultados presentados en esta sección muestran la alta estabilidad que posee el sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  respecto al cuasicristal  $i$  y la fase  $\omega$  [8].

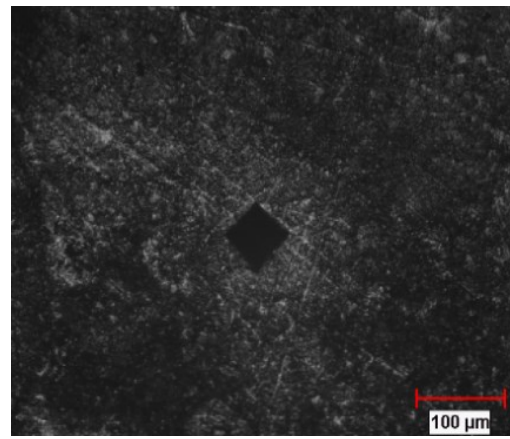
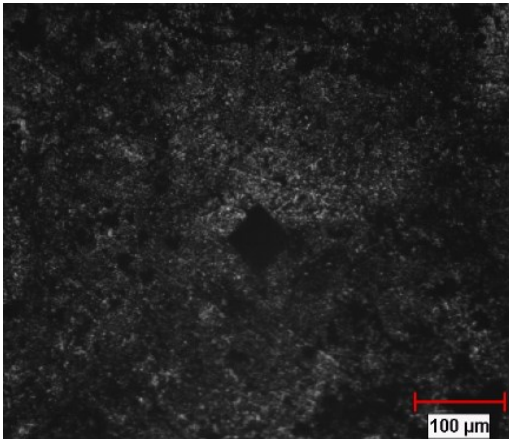
#### 4.2.5 Dureza Vickers:

En las **figuras 4.29 y 4.30** se pueden ver las principales características morfológicas de las superficies indentadas tanto de la serie A como de la serie B, las cuales enunciamos a continuación: (i) Presencia de regiones mixtas en la misma muestra cómo se puede ver en la muestra a 1 hora de molienda. (ii) Coexistencia de pocas regiones porosas y regiones lisas en la misma muestra, como se observa en la muestra a 5 horas de molienda. Estas características tienen una seria influencia en la dispersión de los valores obtenidos al realizar las medidas de dureza, esto debido a que la medida de dureza es una medida local de la pequeña región donde se realiza la indentación y la dispersión de los datos medidos nos indica que la probeta sobre la cual se realiza el ensayo mecánico no es completamente uniforme con las condiciones de medida mencionadas en el **capítulo 3**.

Los valores de la dureza Vickers promedio:  $\langle HV \rangle$ , de la muestra inicial y su contrapartes nanoestructuradas hasta 5 horas de molienda, tanto de la serie A como de la serie B, así como sus respectivas desviaciones estándar son mostrados en los cuadros **4.14 y 4.15**, respectivamente. Se puede ver que los valores de dureza en función del tamaño de grano aumentan conforme disminuye el tamaño de grano. Además, el mayor incremento de dureza se da a 5 horas de molienda, siendo aproximadamente 170 % mayor que el valor inicial. Detalles del cálculo y validación de este método son mostrados en el apéndice B.



**Figura 4.29.** Características morfológicas de las superficies indentadas de la muestra a 1 h de molido correspondiente a la serie A, observada con una lente de 10 aumentos (10x).



**Figura 4.30.** Características morfológicas de las superficies indentadas de la muestra a 5 h de molido correspondiente a la serie B, observada con una lente de 10 aumentos (10x).

**Cuadro 4.14** Ensayo de dureza de la serie A en función del tamaño de grano del sistema intermetálico  $Al_5Fe_2$ . *t*: tiempo de molienda. <D>: tamaño de grano. <HV>: dureza Vickers.  $\sigma$ : desviación estándar de la dureza. RSD: desviación estándar relativa.

Serie A				
Tiempo (h)	<D> (nm)	<HV> (HV1)	$\sigma$	RSD (%)
0.0	51.5(3)	25.37	2.26	8.91
0.5	21.9(1)	134.61	19.11	14.19
1.0	17.9(1)	169.61	16.93	9.98
1.5	19.4(1)	214.54	6.46	3.01
2.0	17.3(1)	171.68	11.98	6.98
3.0	14.4(1)	188.48	33.55	17.80
4.0	11.8(1)	269.60	17.10	6.34
5.0	11.8(1)	360.92	7.63	2.12

**Cuadro 4.15** Ensayo de dureza de la serie B en función del tamaño de grano del sistema intermetálico  $Al_5Fe_2$ . *t*: tiempo de molienda. <D>: tamaño de grano. <HV>: dureza Vickers.  $\sigma$ : desviación estándar de la dureza. RSD: desviación estándar relativa.

Serie B				
Tiempo (h)	<D> (nm)	<HV> (HV1)	$\sigma$	RSD (%)
0.0	51.5(3)	25.37	2.26	8.91
0.5	23.8(1)	241.38	25.73	10.66
1.0	19.5(1)	261.76	24.56	9.38
1.5	18.5(1)	284.40	25.74	9.05
2.0	19.5(1)	322.08	21.49	6.67
3.0	14.1(1)	221.36	8.41	3.80

4.0	--	--	--	--
5.0	13.0(1)	311.23	18.85	6.06

### Dependencia de la dureza en función del tamaño de grano:

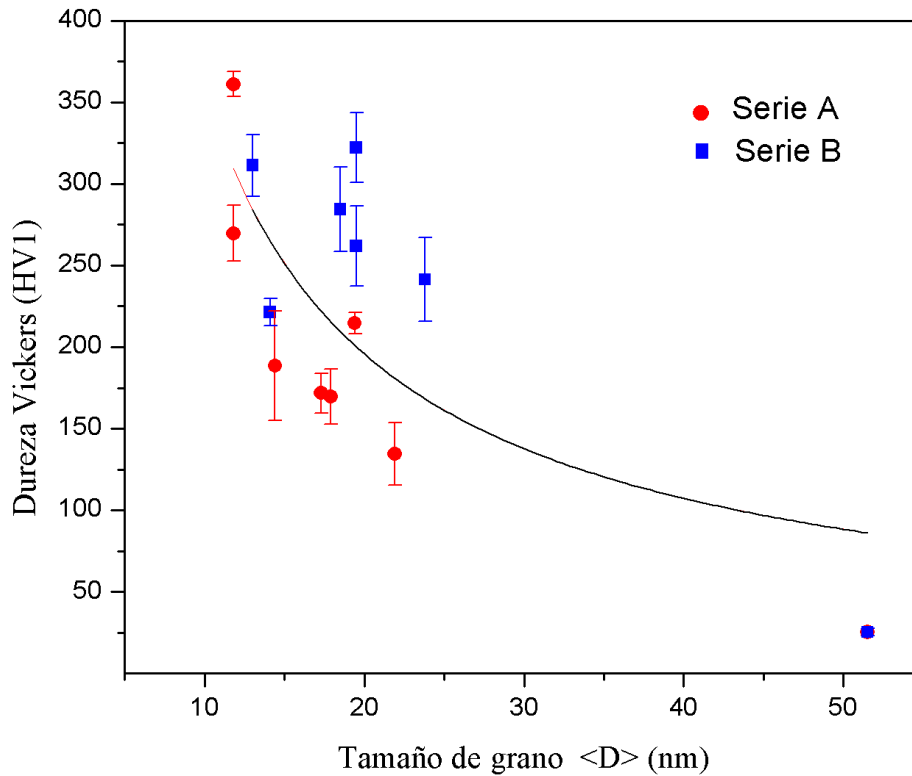
Con el fin de obtener la dependencia de la dureza en función del tamaño de grano promedio se ha considerado un ajuste tipo ley de potencia de la forma:

$$\langle HV \rangle = \langle HV_0 \rangle + \beta \langle D \rangle^\alpha$$

Para ello se ajustó el promedio del tamaño de grano  $\langle D \rangle$  y el promedio de las durezas  $\langle HV \rangle$  correspondientes a las series A y B. Los coeficientes  $\beta$  y  $\alpha$  obtenidos del ajuste son:  $\beta = 2624 \text{ HV1 nm}^{+0.86}$  y  $\alpha = -0.86$ . Así, la ecuación correspondiente puede ser escrita como:

$$\langle HV \rangle = \langle HV_0 \rangle + 2624 \langle D \rangle^{-0.86},$$

en donde  $\langle HV_0 \rangle$  corresponde al valor de la dureza cuando el tamaño de grano es muy grande ( correspondiente al monocristal) y el exponente  $\alpha$  indica la rapidez de aumento de la dureza en función del tamaño de grano. La **figura 4.31** muestra los datos ajustados correspondientes a las series A (rojos) y Serie B (azules) y el respectivo ajuste como línea sólida de color negro.



**Figura 4.31.** Evolución de la dureza <math>\langle HV \rangle</math> en función del tamaño de grano <math>\langle D \rangle</math> ajustado con la siguiente ley de Potencia: 
$$\langle HV \rangle = \langle HV_0 \rangle + 2624 \langle D \rangle^{-0.86}.$$

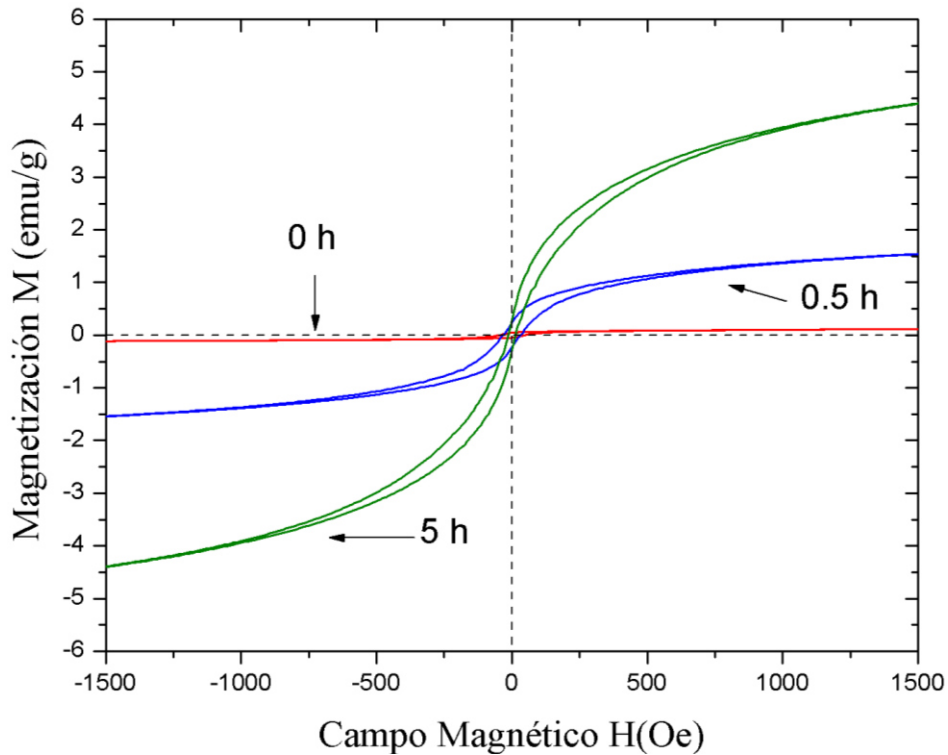
Es importante mencionar que la ecuación que describe el comportamiento observado es similar a la conocida ecuación de Hall-Petch que describe el endurecimiento en función de la disminución del tamaño de grano.

#### 4.2.6 Magnetometría de muestra vibrante:

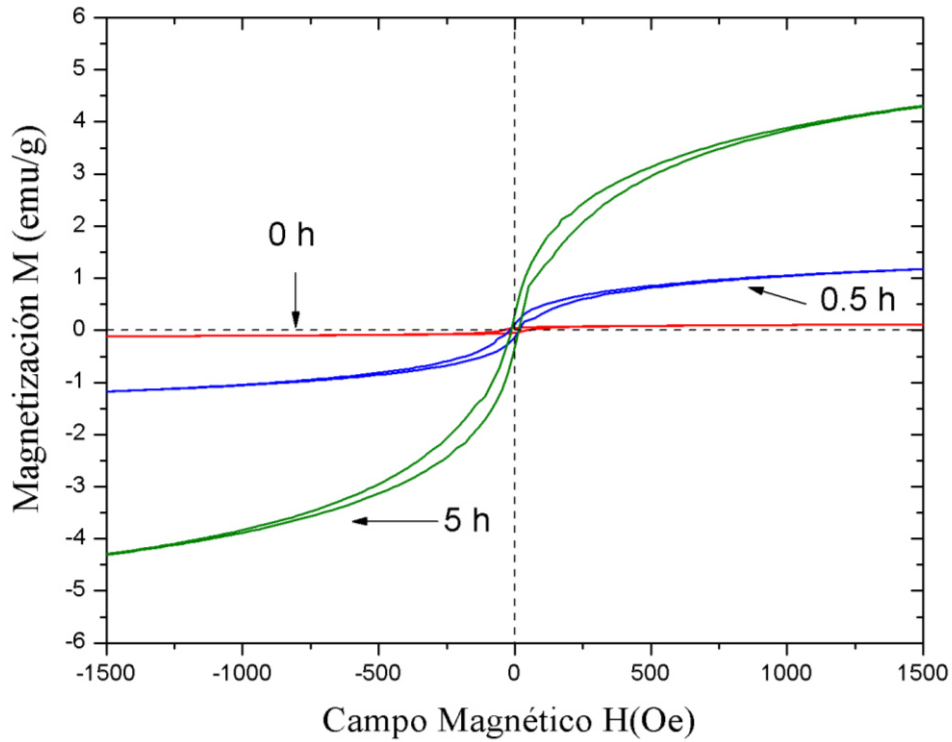
Con el propósito de estudiar los cambios que podrían darse en la respuesta magnética del sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  cuando es sometido a nano-estructuración, se realizaron medidas de curvas de magnetización,  $M$ , en función del campo magnético aplicado,  $H$ , todas a temperatura ambiente  $T=300$  K. Las **figuras 4.32** y **4.33** muestran las curvas de magnetización, en el rango de 0 a 5 horas, del sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  correspondientes a la serie A y la serie B, respectivamente. Los gráficos internos muestran la región de la curva de histéresis de la cual se obtuvieron los valores de campos coercitivo,  $H_c$ , para todas las muestras. Debido a que el campo coercitivo cuando se incrementa el campo es similar a cuando se disminuye, se considerará el valor promedio,  $H_c = (|H_c^+| + |H_c^-|)/2$ . Las magnetizaciones remanentes,  $M_r$ , fueron obtenidas directamente de los datos experimentales. Mientras que los valores de la magnetización de saturación,  $M_s$ , fueron calculadas siguiendo el método propuesto por



Chernikov y cols.[119]. Los parámetros magnéticos son mostrados en los **cuadros 4.16** y **4.17**. Estos resultados son similares a los reportados por M. Pillaca y cols.[8] al estudiar el magnetismo inducido durante la nano-estructuración del cuasicristal  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  y el aproximante  $\omega\text{-Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$ .



**Figura 4.32.** Magnetización en función del campo aplicado  $M=f(H)$  medidas a temperatura ambiente  $T=300$  K correspondiente a la Serie A.



**Figura 4.33.** Magnetización en función del campo aplicado  $M=f(H)$  medidas a temperatura ambiente  $T=300\text{ K}$  correspondiente a la Serie B.

**Cuadro 4.16** Medidas de magnetización en función del tamaño de grano del sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  correspondiente a la serie A.  $t$ : Tiempo de molienda.  $\langle D \rangle$ : tamaño de grano.  $M_s$ : Magnetización de saturación incompleta.  $H_c$ : Campo coercitivo.  $M_r$ : Magnetización remanente.

Serie A				
Tiempo de molido $t(\text{h})$	Tamaño de grano $\langle D \rangle(\text{nm})$	Magnetización de saturación incompleta $M_s$ (emu/g)	Campo coercitivo $H_c(\text{Oe})$	Magnetización remanente $M_r$ (emu/g)
0.0	325(4)	0.3128(2)	46.820(4)	0.0473(0)
0.5	23.6(1)	2.6689(4)	32.609(34)	0.2368(3)
5.0	10.8(0)	7.4938(11)	13.524(46)	0.2986(0)

**Cuadro 4.17** Medidas de magnetización en función del tamaño de grano del sistema intermetálico  $Al_5Fe_2$  correspondiente a la serie B. *t*: Tiempo de molienda.  $\langle D \rangle$ : tamaño de grano.  $M_s$ : Magnetización de saturación incompleta.  $H_c$ : Campo coercitivo.  $M_r$ : Magnetización remanente.

Serie B				
Tiempo de molienda $t(h)$	Tamaño de grano $\langle D \rangle (nm)$	Magnetización de saturación incompleta $M_s$ (emu/g)	Campo coercitivo $H_c$ (Oe)	Magnetización remanente $M_r$ (emu/g)
0.0	325(4)	0.3128(2)	46.820(4)	0.0473(0)
0.5	25.0(1)	2.1474(4)	20.08(25)	0.138(15)
5.0	11.9(1)	6.7556(8)	12.918(40)	0.28107(1)

### 4.3 Discusión de los resultados:

Los resultados obtenidos respecto a DRX muestran que con el método de fusión por descarga voltaica seguido de un tratamiento térmico durante 48 h a  $T = 847^\circ C$  y posterior enfriamiento rápido en agua, es posible la obtención de la fase intermetálica  $\eta$ -  $Al_5Fe_2$ . Además, este sistema permanece estable estructuralmente durante el proceso de nano-estructuración, alcanzando tamaños de grano de aproximadamente 10 nm. A partir del refinamiento Rietveld se obtuvieron los parámetros de la red y haciendo uso de las expresiones propuestas por H. Becker y cols. [61] se obtuvo el porcentaje de aluminio del sistema intermetálico  $\eta$ -  $Al_5Fe_2$  lo cual nos indica que nos encontramos dentro del rango de homogeneidad permitida para la existencia de esta fase.

La información obtenida desde la microscopía electrónica de barrido de la muestra inicial muestra tamaños de partículas irregulares que varían entre 10-70  $\mu m$ . Por otro lado, se evidencia un fuerte decrecimiento del tamaño de partículas en la primera media hora de nano-estructuración y luego permanece estable hasta 5 horas de nano-estructuración, alcanzo tamaños de partículas que varían entre 2-6  $\mu m$ . Además, el análisis semi-cuantitativo llevado a cabo empleando el detector de energía dispersiva nos muestra que la fase inicial  $\eta$ -  $Al_5Fe_2$  es altamente pura y los porcentajes en peso están en buen acuerdo con los valores teóricos de homogeneidad de la fase intermetálica. Adicional a ello, cuando la muestra fue sometida a nano-estructuración,

se detectaron trazas de oxígeno en algunas regiones intergranulares entre las partículas estudiadas. En una región puntual se logró determinar hasta un 18 wt. % en peso de oxígeno. Esta presencia de oxígeno podría originarse debido a que en las fronteras de los granos, los defectos presentes permiten la entrada de oxígeno lo que provocaría oxidación intergranular. Además, tal y como se menciona en [26] por proceso selectivo el oxígeno tiende a formar alúmina como una especie de capa protectora en los granos. Si consideramos este proceso estaríamos detectando en la región puntual medida una presencia de alumina en un 38.3 wt.% y un 61.7 wt.% de la fase  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ . Como esta medida fue puntual y se realizó sobre una pequeña área, no se puede generalizar este porcentaje de alúmina a toda la muestra nano-estructurada durante 5 horas.

Respecto a fluorescencia de rayos X en la geometría, por reflexión total, que hemos usado, la técnica debe ser aplicada sólo cuando la uniformidad ha sido alcanzada y las partículas tienen un tamaño menor a  $10\ \mu\text{m}$ . Como sabemos de los resultados obtenidos mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido discutidos en el párrafo anterior, la muestra intermetálica inicial  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  aún no tiene el tamaño adecuado para medir, mientras que a partir de media hora de molido y en adelante si poseen un tamaño de partícula más uniforme ( $2\text{-}6\ \mu\text{m}$ ). Es por ello que este método sobretodo nos permitió detectar trazas de contaminantes luego de nano-estructurar la muestra inicial. Usando como estándar el Galio obtenemos, luego de 5 horas de molienda, los principales contaminantes Cr y Ni. El Cr aumenta progresivamente conforme se va nano-estructurando el material alcanzando un porcentaje de 0.2 wt.% aproximadamente., Mientras que el Níquel permanece bastante estable durante todo el proceso de nano-estructuración, con un valor aproximado de 0.01 wt.%. Analizando este comportamiento de ambos contaminantes en las muestras bajo estudio, deducimos que la contaminación por Cr es debido al desgaste de billas y contenedor durante todo el proceso de nano-estructuración. Por otro lado, la contaminación por Ni podría tener su origen en la traza de los elementos iniciales, Al y Fe, usados para sintetizar el sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ , ya que se encuentra dentro de los límites permitidos reportados en las fichas técnicas de las materias primas iniciales ( $<1\ \text{wt.}\%$ ).

Si comparamos los resultados obtenidos mediante la técnica de espectroscopía Mössbauer y la técnica de magnetometría de muestra vibrante de la muestra inicial  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ , aparentemente existiría una contradicción entre el comportamiento mostrado por la estructura local de los átomos de hierro y la magnetización cuando la muestra es sometida a campos de hasta  $30\ 000\ \text{Oe}$  (presentando comportamiento magnético con saturación incompleta). Una posible explicación es que existan átomos de hierro en las fronteras de los granos que efectivamente afecten el valor del momento magnético local en las fronteras de los granos. Se sabe que en el caso del hierro puro policristalino el momento magnético en el grano es distinto que en sus fronteras, siendo en las fronteras mayor [130]. Esto evidencia que el comportamiento magnético es distinto en los granos que en las fronteras. Debido a que las curvas de magnetización muestran un comportamiento global de toda la muestra tanto granos como fronteras, es de esperarse que lo que observemos sea un comportamiento colectivo con contribuciones

tanto de los cristalitas como de sus fronteras. Además el magnetismo débil de las fronteras de grano no se detectan por espectroscopía Mössbauer de transmisión debido a que la cantidad de átomos de hierro en las fronteras debe ser menor que la capacidad de detección de la técnica (<2 wt.%). Adicionalmente, el sistema  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  tiene ocupancias fraccionales que introducen un desorden adicional que afecta la respuesta magnética del material. La curva de magnetización de la muestra inicial presenta un comportamiento ferromagnético con saturación incompleta a 300 K que podría deberse a la competencia entre los momentos magnéticos del hierro presente tanto del grano cristalino como de sus fronteras. Los bordes de grano juegan un rol importante en los materiales que poseen baja concentración de hierro en su composición, y repercuten notablemente en la respuesta magnética. Además de esta curva de histéresis se obtuvieron valores similares a otros sistemas intermetálicos como la fase cuasicristalina  $\omega$  y la cristalina  $\omega$  [8].

En el caso de las muestras nano-estructuradas, se observa un incremento de la magnetización de saturación incompleta (ver **cuadros 4.16 y 4.17**) cuanto más nanométrico es el material, mientras que los parámetros hiperfinos corrimiento isomérico y desdoblamiento cuadrupolar (ver **cuadros 4.12 y 4.13**) permanecen altamente estables hasta 10 nm. El origen del magnetismo observado podría ser debido al incremento de los bordes de grano, en donde existirán átomos de hierros cada vez más cerca unos y otros generando una interacción mucho más fuerte y una respuesta mucho mayor.

Por otro lado, los resultados respecto a dureza (ver **cuadros 4.14 y 4.15**) muestran que a medida que el tamaño de grano disminuye la compactación mejora entre partículas y esto genera superficies más compactas en donde los valores de dureza se incrementan. Estos materiales al ser bastante quebradizos requerirán el uso de otro método de compactación o de ensayos de dureza a nivel de indentación, ya que al tener tamaños de grano nanométricos, el uso de un indentador del orden de las micras me brinda una información global y no necesariamente del sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  a escala nanométrica.



## Capítulo 5

### 5. Conclusiones y perspectivas

#### 5.1 Conclusiones:

Las conclusiones derivadas del estudio de la nano-estructuración sobre las propiedades estructurales, magnéticas y mecánicas del sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  son enumeradas a continuación:

El sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  obtenido mediante la técnica de horno de arco y con posterior tratamiento térmico es de alta calidad estructural con un tamaño de grano de aproximadamente 325 nm tal y como se calculó luego del refinamiento Rietveld a partir de las medidas de Difracción de rayos X.

Durante el proceso de nano-estructuración del sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  mediante la técnica de molienda mecánica no se observa la formación de fases adicionales lo cual muestra la alta estabilidad estructural del sistema bajo molienda alcanzando un tamaño de aproximadamente 10 nm después de cinco horas de molienda.

Los espectros Mössbauer de las muestras nano-estructuradas presentan una disminución de las líneas de intensidad Mössbauer a medida que el grano se hace más nanométrico y no presentan una variación drástica en los anchos de los dobletes, lo que si ocurre en el caso del cuasicristal  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  y la fase  $\omega\text{-Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$  sometidos a las mismas condiciones de nano-estructuración. Por lo tanto, el sistema bajo estudio presenta una alta estabilidad.

Las medidas de magnetización revelan un comportamiento ferromagnético débil a temperatura ambiente similar al cuasicristal  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  y la fase  $\omega\text{-Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$ . La contribución por parte de las zonas intersticiales genera una interacción hierro-hierro más fuerte, esto contribuye al incremento de la magnetización de saturación.

Las medidas de dureza indican un comportamiento tipo Hall-Petch en donde a medida que disminuye el tamaño de grano ocurre un aumento de la dureza cuando el ensayo es realizado sobre muestras compactas en *bulk*.

Adicional a ello se verificó la reproducibilidad de los resultados cuando son sometidos a las mismas condiciones de molienda garantizando la viabilidad del proceso.

## 5.2 Perspectivas:

A continuación se plantean algunos temas que han surgido durante la realización del presente trabajo, los cuales pueden servir como base para trabajos futuros:

### **Estudio del efecto de las vacancias sobre las propiedades de transporte de calor en el sistema Intermetálico $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ , y fases afines como el cuasicristal $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ :**

Los resultados presentes en este trabajo mostraron que la nano-estructuración genera muchas vacancias, estas a su vez generan un fuerte efecto sobre las propiedades de los materiales a escala nanométrica debido a que influyen en las interacciones, es así que se reportan que los defectos atrapan fonones y generan modos vibracionales distintos a los modos vibracionales de la red, es por ello que creemos que sería interesante estudiar cómo afectan estas vacancias a los materiales en escala nanométrica en función de la temperatura y del transporte de calor.

### **Estudio de la estabilidad estructural del sistema intermetálico $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ nano-estructurado en función de la temperatura:**

Según los resultados obtenidos en el presente trabajo, la estabilidad estructural es un factor importante que hemos obtenido para la fase  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ , por otro lado, debido a que a 10 nm existen regiones intersticiales, es importante hacer un estudio del flujo de calor en función de la temperatura con medidas de DSC (Differential Scanning Calorimetry, en inglés) para poder determinar si a escalas nanométricas los rangos de estabilidad y homogeneidad de la fase intermetálica son iguales a las de su contraparte cristalina. Esto sería de gran ayuda debido a que en la aplicación formando piezas es importante las condiciones óptimas de temperatura a las cuales se trabajará este material.

### **Estudios de la resistencia a la oxidación y corrosión en estos sistemas intermetálicos $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ nano-estructurados:**

Cómo sabemos, mientras ocurre la nano-estructuración se generan fronteras de grano que poseen muchas vacancias y desorden, sería interesante estudiar el efecto que tienen sobre las propiedades corrosivas y oxidantes de los intermetálicos ya que según P. K. Datta y cols. [29], los defectos presentes en las fronteras de grano permiten la entrada del Oxígeno a la regiones intergranulares, lo que influenciaría en las propiedades antidesgaste de este sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ . Se podría hacer estudios en distintos ambientes sometidos a aire y en ambientes acuosos para estudiar la respuesta del material.



**Estudio de la influencia del proceso de nano-estructuración sobre las propiedades magnéticas en función del tamaño de grano y la temperatura del sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ :**

Los resultados de este trabajo muestran un comportamiento interesante del campo coercitivo y la magnetización de saturación en función del tamaño de grano, sería importante estudiar las variaciones en función de la temperatura para determinar el momento magnético efectivo que aporta cada átomo de Hierro en función de la disminución del tamaño de grano realizando medidas de susceptibilidad magnética, así mismo realizar medidas de magnetización sin campo magnético aplicado( *Zero Field Cooling*, ZFC) y enfriado con campo aplicado( *Field Cooling*, FC) serían medidas adecuadas para completar el estudio de estos sistemas intermetálicos  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ .



## Apéndice A

### A. Detalles del proceso de síntesis y nano-estructuración

#### A.1 Detalles de síntesis:

Para determinar las cantidades a usar de aluminio y hierro para la síntesis del sistema intermetálico  $Al_5Fe_2$  se procedió a calcular el porcentaje en peso de cada elemento teniendo en cuenta los pesos atómicos:  $PA_{Al} = 26.98 \text{ g/mol}$  y  $PA_{Fe} = 55.847 \text{ g/mol}$ . Obtenemos:

$$\%W_{Al} = \frac{5xPA_{Al}}{5xPA_{Al} + 2xPA_{Fe}} = 54.71\%$$

$$\%W_{Fe} = \frac{5xPA_{Fe}}{5xPA_{Al} + 2xPA_{Fe}} = 45.29\%$$

Luego, para la masa total  $M_T$  a preparar por esfera de aleación, la masa a usar  $m_x$  de cada elemento "x" viene dada por

$$m_x = M_T x (\%W_x)$$

En el presente trabajo se prepararon muestras de 2000 mg del sistema  $Al_5Fe_2$  para evitar errores en la estequiometría final buscada debido a pérdidas de masa que pudieran surgir durante el proceso de síntesis. La cantidad a usar de cada elemento fue:  $m_{Al} = 1094.2 \text{ mg}$  y  $m_{Fe} = 905.8 \text{ mg}$ .

Las masas fueron compactadas para su posterior homogenización a través de una descarga eléctrica en un equipo de Horno de Arco con electrodos de Cobre y Tungsteno todo bajo una atmósfera de Argón. La corriente usada fue de 90 A y la homogenización se llevó a cabo durante 1 minuto.

#### A.2 Detalles de la nano-estructuración:

El equipo usado fue un molino vibratorio SPEX 8000 con un motor de 1250 rpm, la relación de carga usada fue de 1:7, es decir por cada gramo de polvo intermetálico de  $Al_5Fe_2$  se usaron 7 gramos de billas de acero inoxidable. La elección de la esta relación de carga fue para realizar un estudio comparativo con el trabajo de M. Pillaca y cols.[8]. Es importante tener en cuenta que cada proceso de molienda se realizó de manera independiente manteniendo su razón de carga.

## Apéndice B

### B. Aplicación del método estándar de ensayo E 92 para la dureza Vickers de materiales metálicos

Con la finalidad de obtener una buena estadística de los datos, hemos procedido a usar la norma de ensayo E 92 para la obtención de la dureza Vickers de las muestras nanoestructuradas, compactadas y sinterizadas del sistema intermetálico  $Al_5Fe_2$ .

#### B.1 Aplicación de la norma al sistema en estudio:

Para el ensayo de dureza Vickers se ha procedido a realizar 5 medidas sobre cada muestra. El ensayo se ha llevado a cabo calculando el valor promedio de las diagonales de la pirámide incrustada y reemplazando dicho valor en la ecuación:  $H_V = \frac{2F \sin(\theta/2)}{d^2} = \frac{2 \sin(136^\circ/2)F}{d^2} = 1.854 \frac{F}{d^2}$ , donde F está en Kg-f y d en mm. La carga usada ha sido de 1 Kg-f para todos los ensayos y el tiempo de indentación ha sido de 10 segundos. En el cuadro B-1 se presentan las medidas realizadas para una muestra, el procedimiento seguido para el resto de las muestras ha sido el mismo [131].

**Cuadro B 1** *Ensayo de dureza Vickers a una muestra del intermetálico  $Al_5Fe_2$  previamente compactada y sinterizada. Se considera que  $1 HV = 0.0098 GPa$ .*

Número de ensayo	Carga F (Kg-f)	Diagonal d1 (mm)	Diagonal d2 (mm)	Diagonal promedio d(mm)	Dureza Vickers HV1	Dureza Vickers GPa
1	1	0.092123894	0.092920354	0.092522124	216.5800963	2.122484944
2	1	0.092035398	0.092123894	0.092079646	218.6665977	2.142932657
3	1	0.090265487	0.09300885	0.091637168	220.7833966	2.163677286
4	1	0.092772727	0.094181818	0.093477273	212.1766869	2.079331532
5	1	0.093982301	0.096460177	0.095221239	204.4758744	2.003863569
<b>Dureza Vickers promedio &lt;HV&gt;:</b>					214.5365304	2.102457998
<b>Desviación estandar (<math>\sigma</math>):</b>					6.462248332	0.063330034
<b>Desviación estandar relativa (RSD):</b>					3.012190195	3.012190195

## Apéndice C

### C. Nano-estructuración en vibratorio

Con el fin de obtener los parámetros micro-estructurales y los parámetros de la celda hemos realizado el refinamiento Rietveld usando el método de parámetros fundamentales del Software Topas 4.2.

#### C.1 Serie A

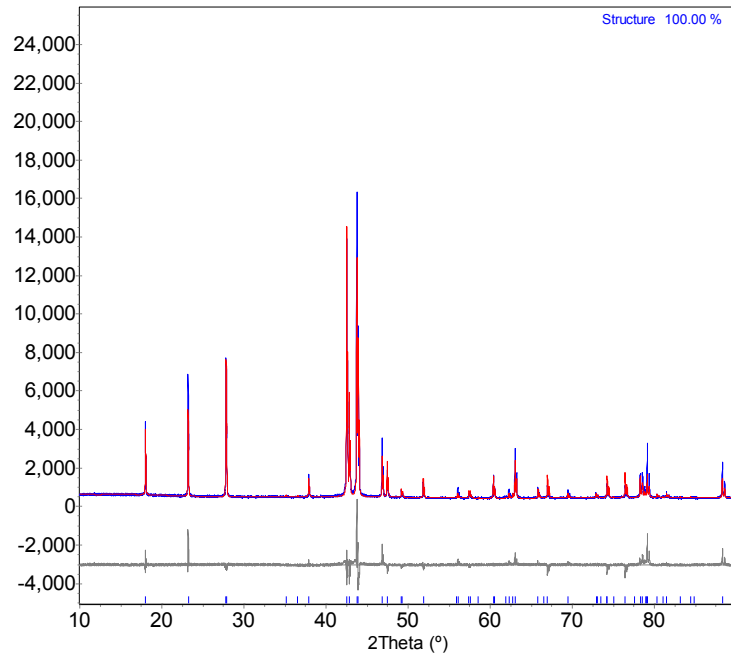
Los parámetros estructurales iniciales y nano-estructurados se presentan en el cuadro C-1, los respectivos refinamientos de la serie A se presentan en las figuras C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7 y C8. Por otro lado, en el cuadro C-2 se presentan los resultados del refinamiento luego de compactar y sinterizar las muestras para el posterior ensayo mecánico, las figuras las podemos observar en la figura C9, C10, C11, C12, C13, C14, C15 y C16.

**Cuadro C 1** Parámetros de la red correspondiente a la serie A del sistema intermetálico  $Al_5Fe_2$ .

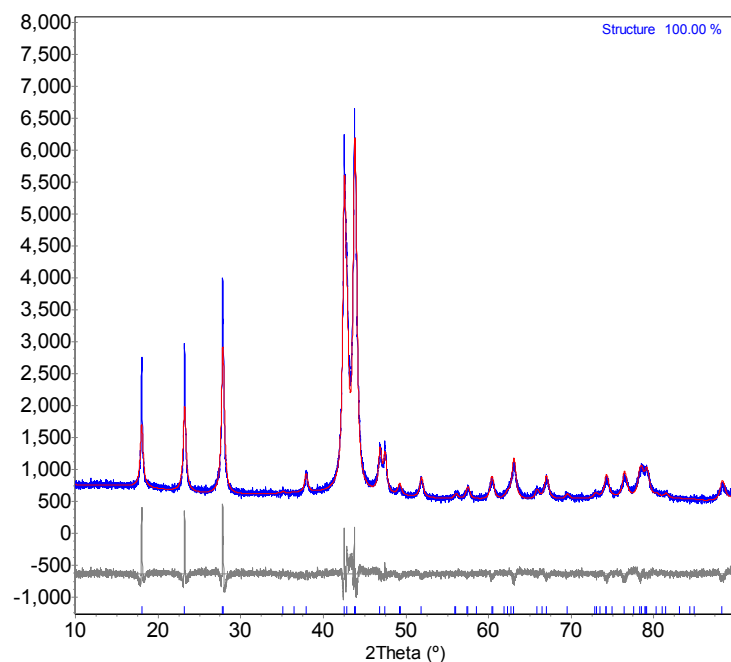
Tamaño de grano <D> (nm)	Parámetros de la red			$\beta$ (°)	Volumen de la celda ( $\text{\AA}^3$ )	$R_{wp}$	GOF ( $\chi^2$ )
	a ( $\text{\AA}$ )	b ( $\text{\AA}$ )	c ( $\text{\AA}$ )				
324(4)	7.658639(54)	6.415555(44)	4.218107(31)	90	207.2542(25)	10.10	2.51
23.6(1)	7.66059(34)	6.41763(31)	4.21753(20)	90	207.346(17)	6.21	1.76
17.8(1)	7.66054(43)	6.41702(40)	4.21851(25)	90	207.372(21)	5.55	1.58
19.3(1)	7.66150(41)	6.41649(37)	4.21787(24)	90	207.350(20)	5.81	1.66
17.7(1)	7.66262(44)	6.41652(40)	4.21793(25)	90	207.385(22)	5.55	1.59
13.7(1)	7.66297(58)	6.41540(53)	4.21727(33)	90	207.325(28)	5.29	1.52
11.1(0)	7.66044(79)	6.41645(7)	4.21368(44)	90	207.114(38)	5.18	1.49
10.8(0)	7.65909(81)	6.41688(74)	4.21208(43)	90	207.013(39)	5.07	1.46

**Cuadro C 2** Parámetros correspondientes a la serie A luego de la compactación y el tratamiento térmico

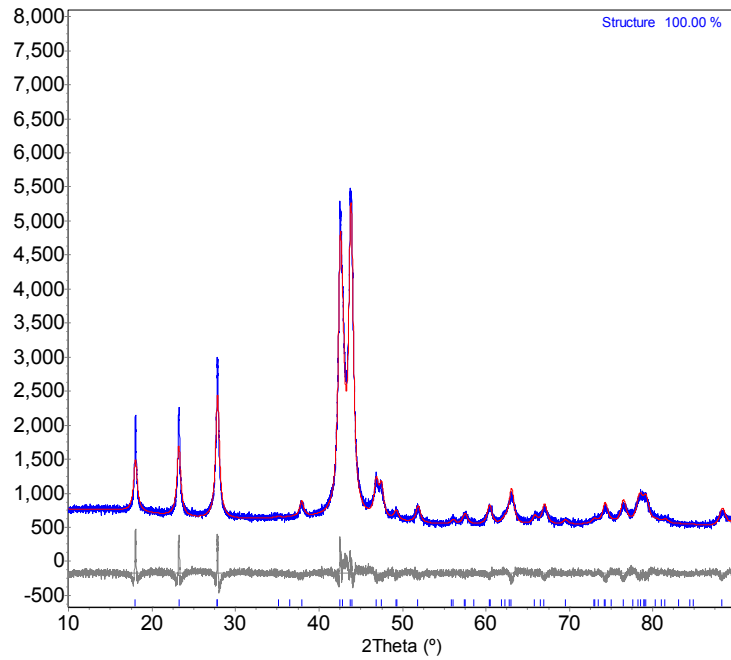
$\text{Al}_5\text{Fe}_2$ • Estructura cristalina: Ortorrómbica • Grupo espacial : Cmcm							
Tamaño de grano <D> (nm)	Parámetros de la red			$\beta$ (°)	Volumen de la celda ( $\text{Å}^3$ )	$R_{wp}$	GOF ( $\chi^2$ )
	a (Å)	b (Å)	c (Å)				
51.5(3)	7.65925(17)	6.41849(15)	4.21476(10)	90	207.2007(84)	7.07	1.95
21.9(1)	7.65832(83)	6.41981(34)	4.21280(21)	90	207.122(18)	6.08	1.71
17.9(1)	7.65349(46)	6.41742(42)	4.21002(25)	90	206.778(22)	5.68	1.60
19.4(1)	7.65750(43)	6.41859(39)	4.21170(24)	90	207.007(21)	5.84	1.65
17.3(1)	7.65705(50)	6.42005(46)	4.21101(27)	90	207.008(24)	5.72	1.62
14.3(1)	7.65523(63)	6.42110(58)	4.20893(34)	90	206.890(30)	5.53	1.55
11.8(1)	7.65197(84)	6.42147(78)	4.20332(43)	90	206.538(40)	5.61	1.58
11.7(1)	7.65177(85)	6.42497(79)	4.20269(44)	90	206.614(40)	5.51	1.55



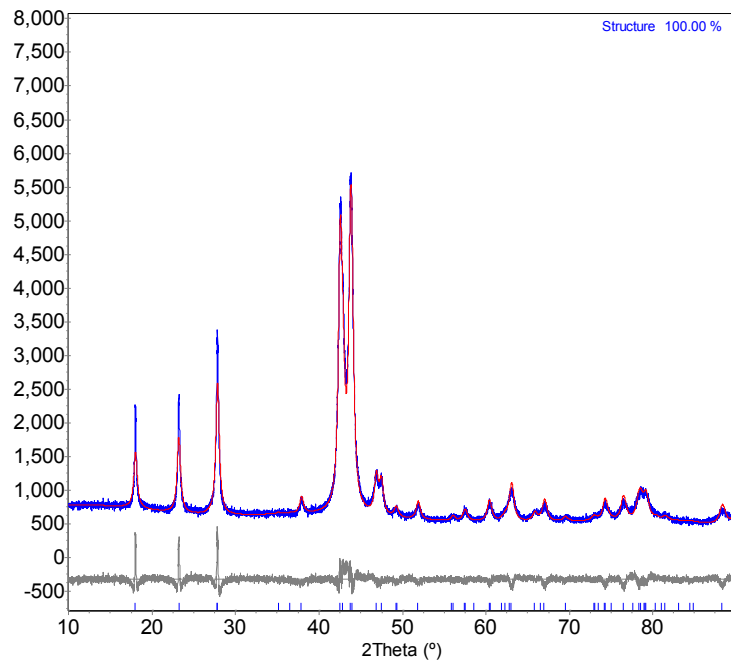
**Figura C 1** Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica  $Al_5Fe_2$  después del tratamiento térmico a 847 °C durante 48 h. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior.



**Figura C 2** Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica  $Al_5Fe_2$  después de ser molida durante 0.5 h correspondiente a la serie A. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior.

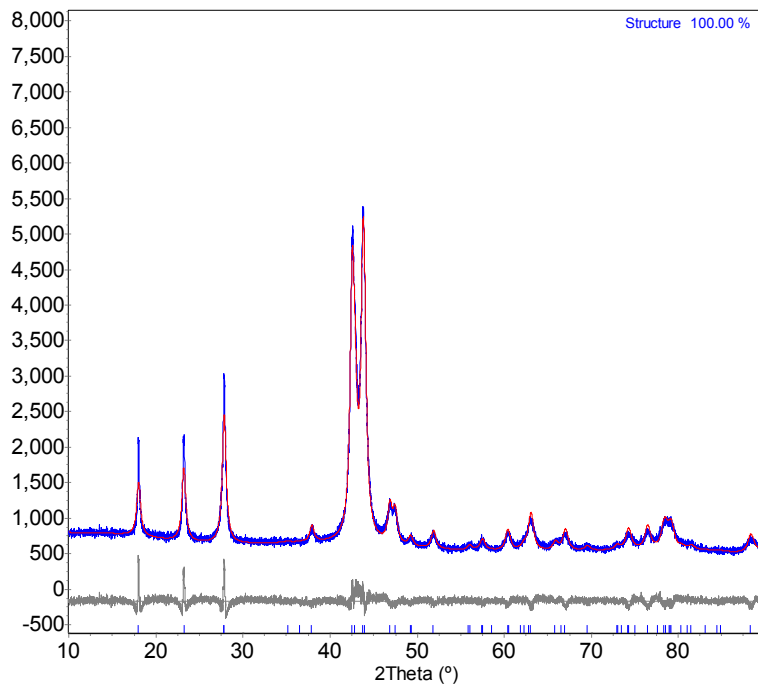


**Figura C 3** Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica  $Al_5Fe_2$  después de ser molida durante 1.0 h correspondiente a la serie A. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior.

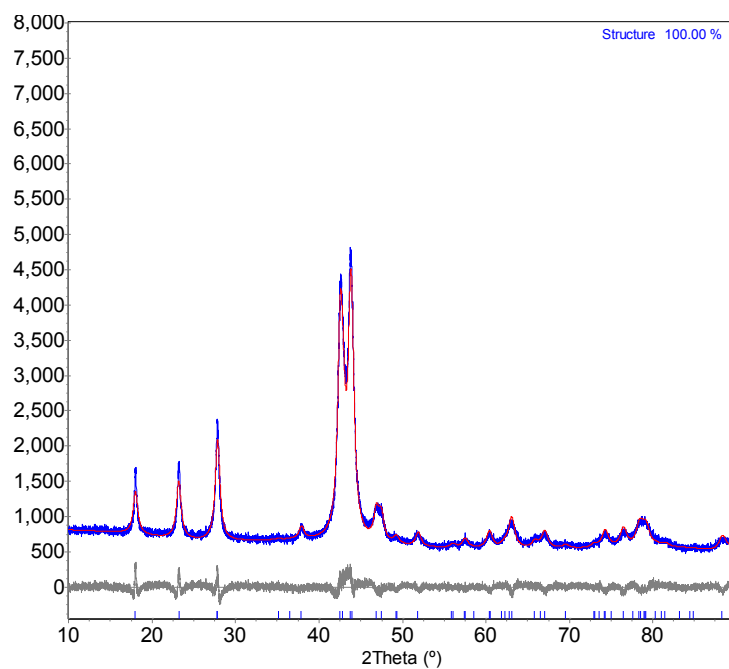


**Figura C 4** Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica  $Al_5Fe_2$  después de ser molida durante 1.5 h correspondiente a la serie A. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior.

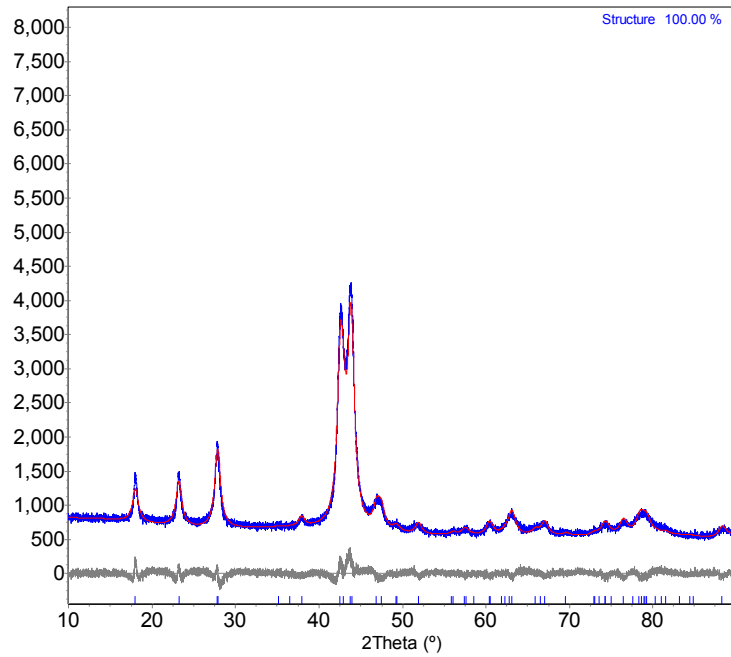




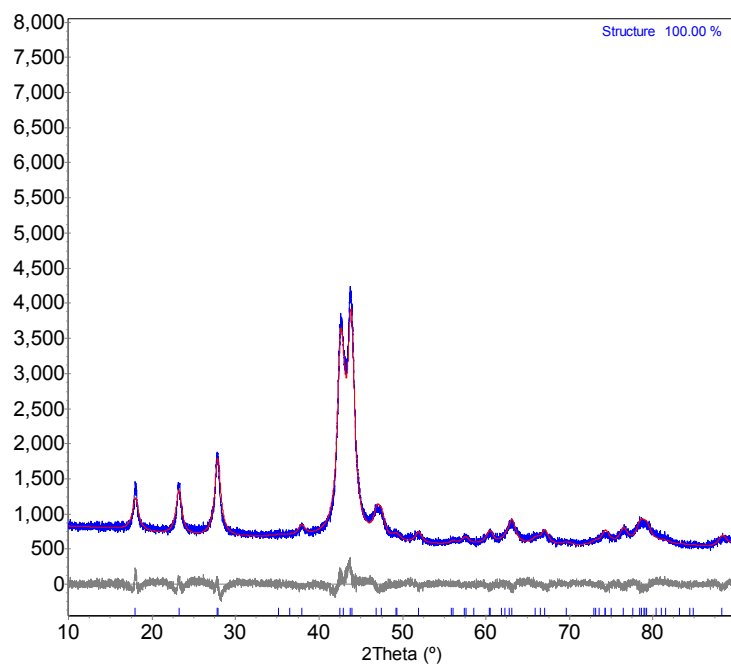
**Figura C 5** Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica  $Al_5Fe_2$  después de ser molida durante 2.0 h correspondiente a la serie A. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior.



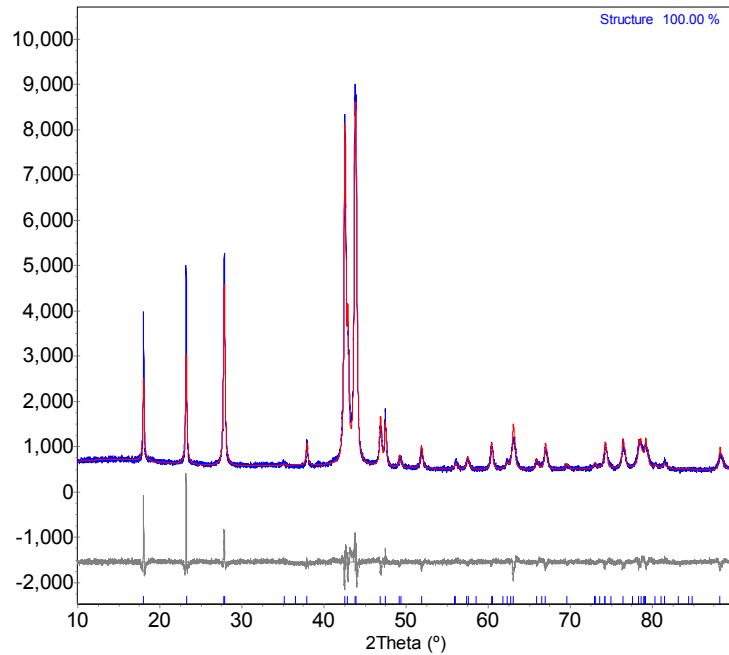
**Figura C 6** Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica  $Al_5Fe_2$  después de ser molida durante 3.0 h correspondiente a la serie A. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior.



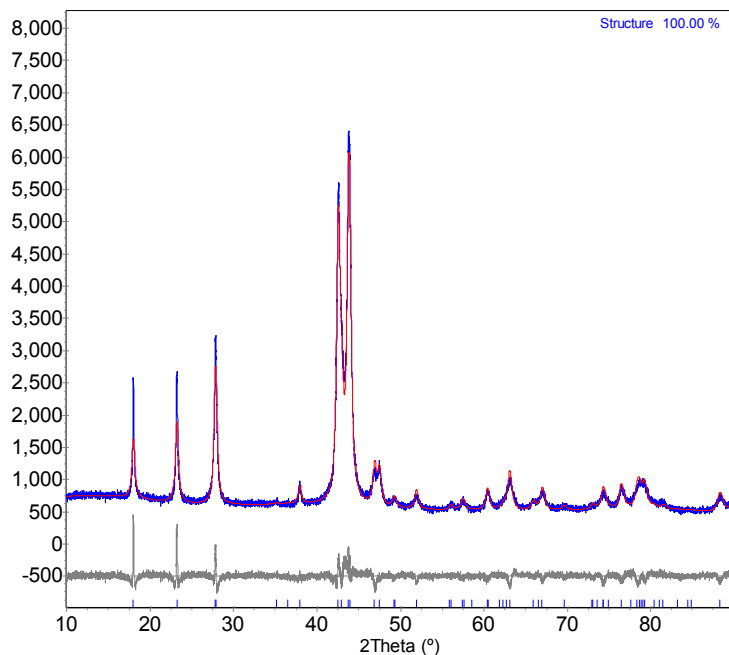
**Figura C 7** Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica  $Al_5Fe_2$  después de ser molida durante 4.0 h correspondiente a la serie A. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior.



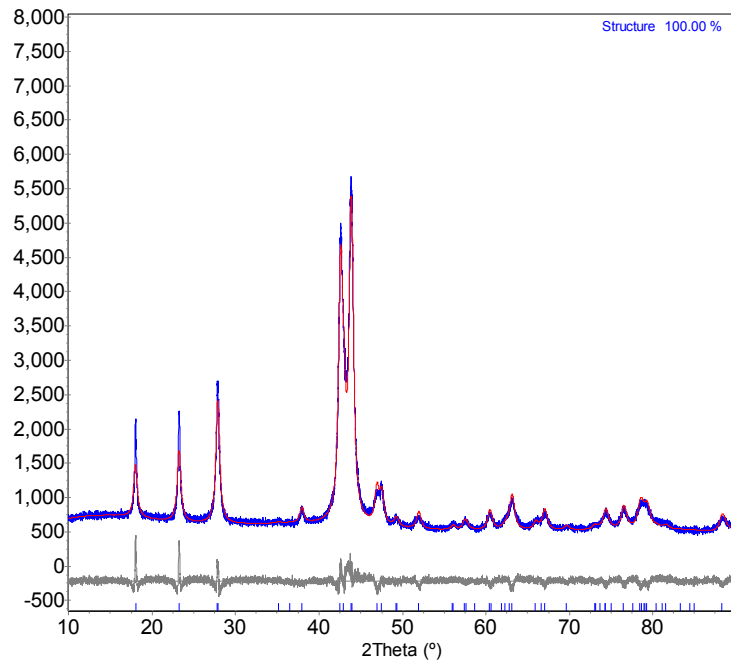
**Figura C 8** Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica  $Al_5Fe_2$  después de ser molida durante 5.0 h correspondiente a la serie A. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior.



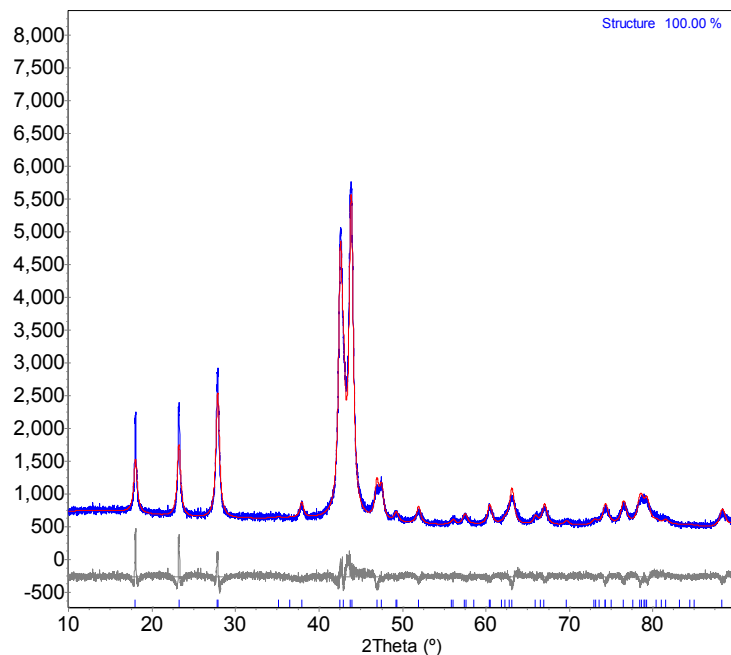
**Figura C 9** Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica  $Al_5Fe_2$  inicial después de ser compactada y sinterizada a 200 °C durante 3 h correspondiente a la serie A. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior.



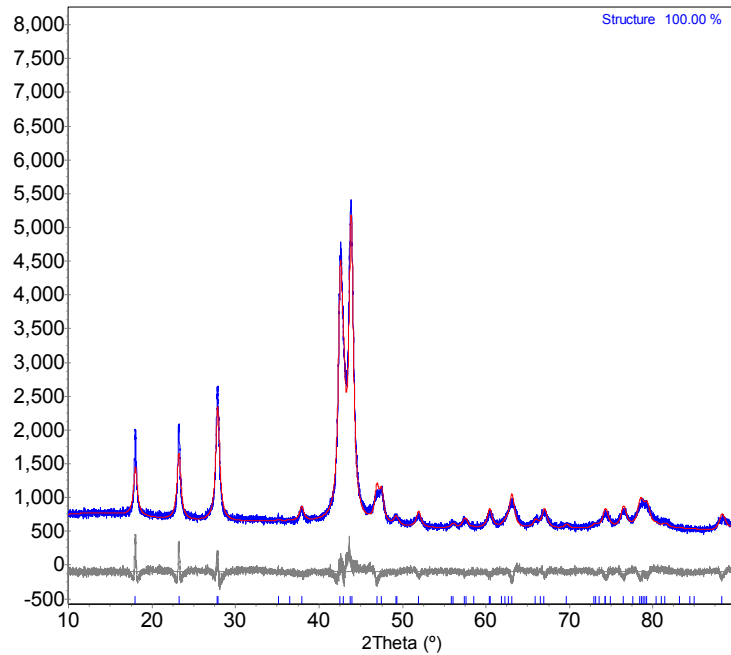
**Figura C 10** Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica  $Al_5Fe_2$  molida durante 0.5 h y luego de ser compactada y sinterizada a 200 °C durante 3 h correspondiente a la serie A. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior.



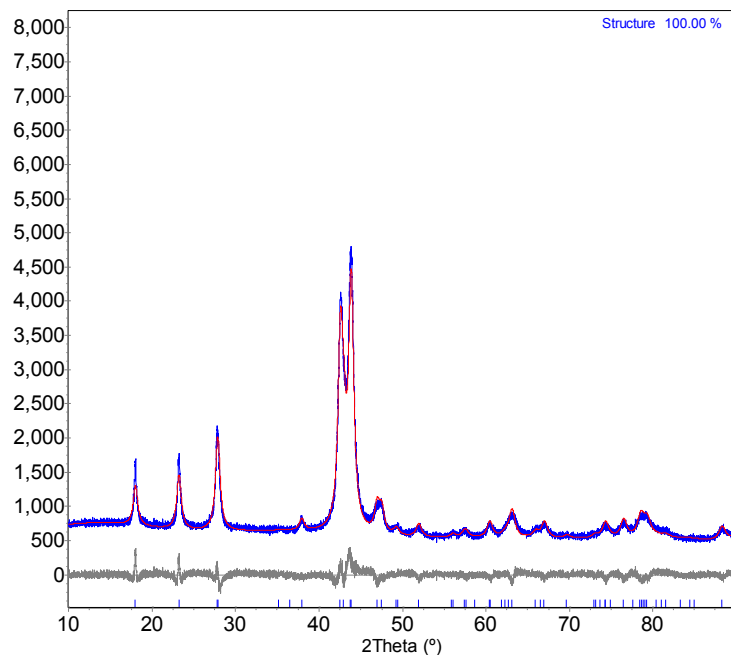
**Figura C 11** Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica  $Al_5Fe_2$  molida durante 1.0 h y luego de ser compactada y sinterizada a 200 °C durante 3 h correspondiente a la serie A. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior.



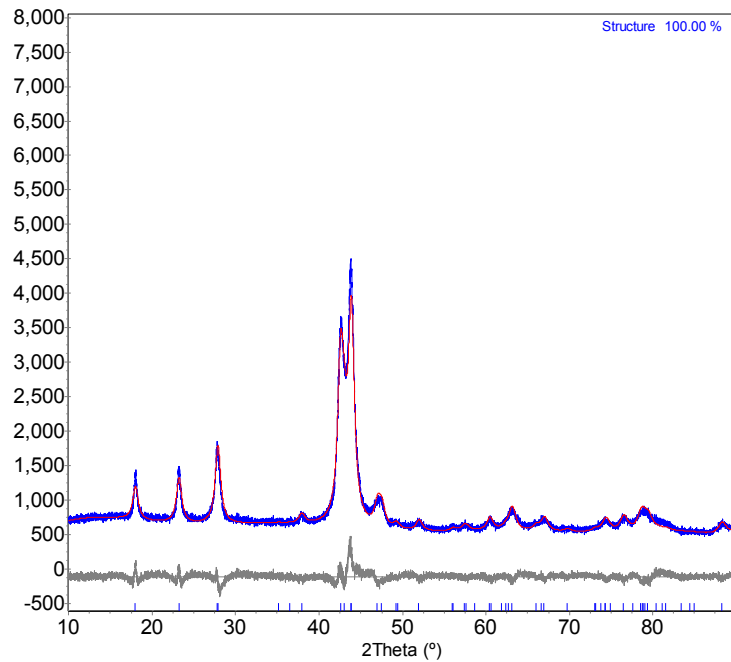
**Figura C 12** Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica  $Al_5Fe_2$  molida durante 1.5 h y luego de ser compactada y sinterizada a 200 °C durante 3 h correspondiente a la serie A. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior.



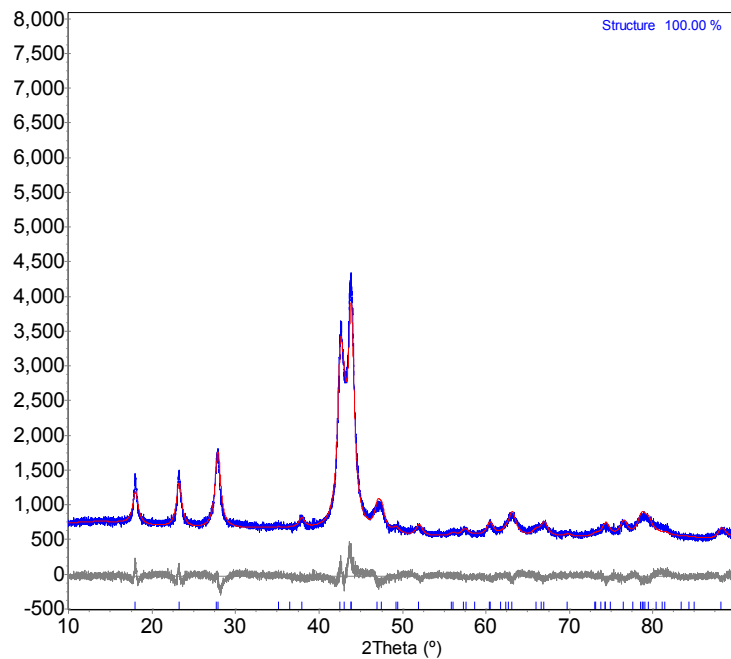
**Figura C 13** Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica  $Al_5Fe_2$  molida durante 2.0 h y luego de ser compactada y sinterizada a 200 °C durante 3 h correspondiente a la serie A. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior.



**Figura C 14** Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica  $Al_5Fe_2$  molida durante 3.0 h y luego de ser compactada y sinterizada a 200 °C durante 3 h correspondiente a la serie A. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior.



**Figura C 15** Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica  $Al_5Fe_2$  molida durante 4.0 h y luego de ser compactada y sinterizada a 200 °C durante 3 h correspondiente a la serie A. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior.



**Figura C 16** Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica  $Al_5Fe_2$  molida durante 5.0 h y luego de ser compactada y sinterizada a 200 °C durante 3 h correspondiente a la serie A. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior.

## C.2 Serie B

Los parámetros estructurales iniciales y nano-estructurados se presentan en el cuadro B-3, los respectivos refinamientos de la serie B se presentan en las figuras C17, C18, C19, C20, C21 y C22. Por otro lado, en el cuadro C-4 se presentan los resultados del refinamiento luego de la compactación y sinterizado correspondientes a la serie B los cuales se muestran en las figuras C23, C24, C25, C26, C27 y C28.

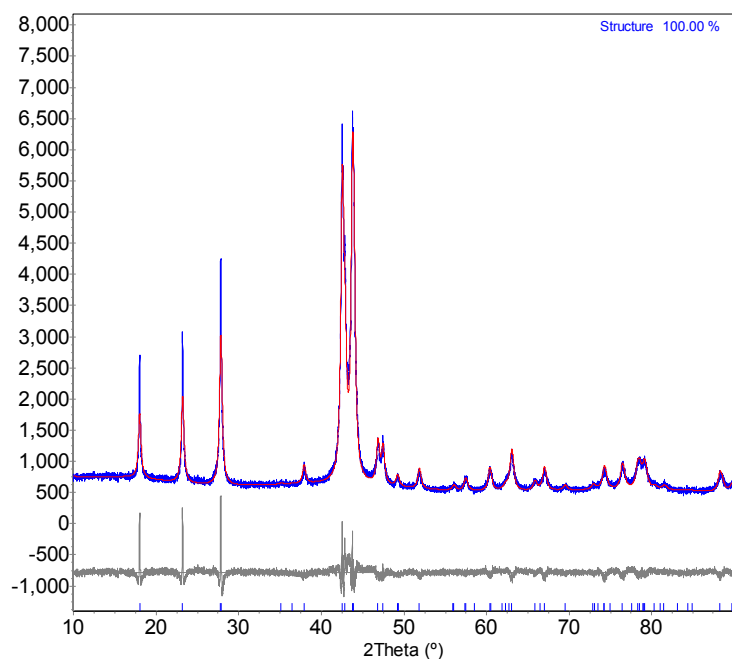
**Cuadro C 3** Parámetros de la red correspondiente a la serie B del sistema intermetálico  $Al_5Fe_2$ .

Tamaño de grano <D> (nm)	Parámetros de la red			$\beta$ (°)	Volumen de la celda ( $\text{Å}^3$ )	$R_{wp}$	GOF ( $\chi^2$ )
	a (Å)	b (Å)	c (Å)				
324(4)	7.658639(54)	6.415555(44)	4.218107(31)	90	207.2542(25)	10.10	2.51
25.1(1)	7.66109(33)	6.41739(29)	4.21862(19)	90	207.405(16)	6.31	1.79
19.7(1)	7.66085(39)	6.41758(36)	4.21847(23)	90	207.397(19)	5.70	1.63
18.8(1)	7.66166(41)	6.41646(37)	4.21794(24)	90	207.375(20)	5.62	1.60
19.3(1)	7.66428(41)	6.41717(37)	4.21877(24)	90	207.492(20)	5.78	1.65
13.2(1)	7.66330(59)	6.41577(54)	4.21763(33)	90	207.363(29)	5.11	1.46
11.9(1)	7.66165(72)	6.41784(66)	4.21544(39)	90	207.279(35)	5.16	1.48

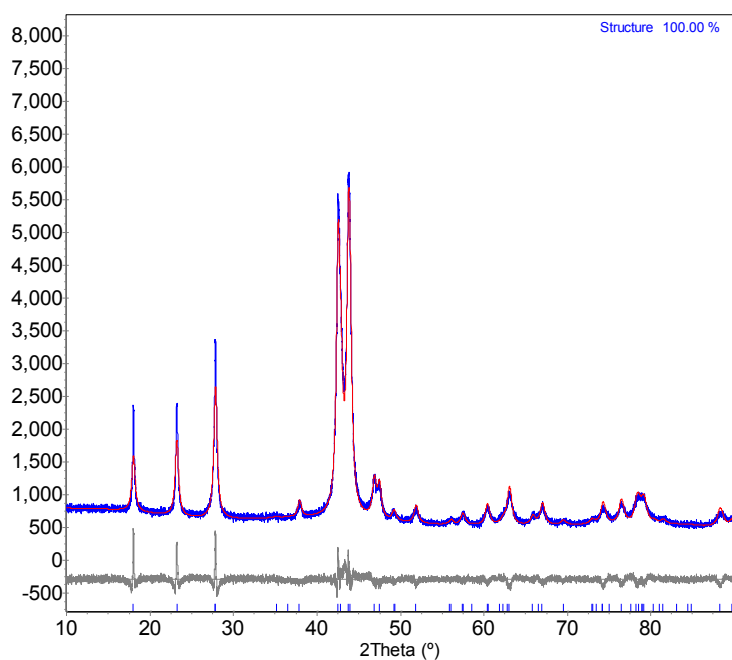
**Cuadro C 4** Parámetros de la red correspondiente a la serie B luego de la compactación y el tratamiento térmico.

Tamaño de grano <D> (nm)	Parámetros de la red			$\beta$ (°)	Volumen de la celda (Å <sup>3</sup> )	$R_{wp}$	GOF ( $\chi^2$ )
	a (Å)	b (Å)	c (Å)				
51.5(3)	7.65925(17)	6.41849(15)	4.21476(10)	90	207.2007(84)	7.07	1.95
23.8(1)	7.66001(34)	6.41978(31)	4.21398(20)	90	207.225(17)	6.12	1.72
19.5(1)	7.65840(43)	6.41994(39)	4.21186(24)	90	207.083(21)	5.84	1.65
18.5(1)	7.65824(45)	6.41905(41)	4.21145(25)	90	207.029(22)	5.75	1.62
19.4(1)	7.65841(44)	6.42000(40)	4.21147(25)	90	207.066(21)	5.90	1.65
14.1(1)	7.65441(63)	6.42107(58)	4.20787(33)	90	206.814(30)	5.43	1.54
13.0(1)	7.65303(75)	6.42167(69)	4.20412(39)	90	206.612(36)	5.54	1.57

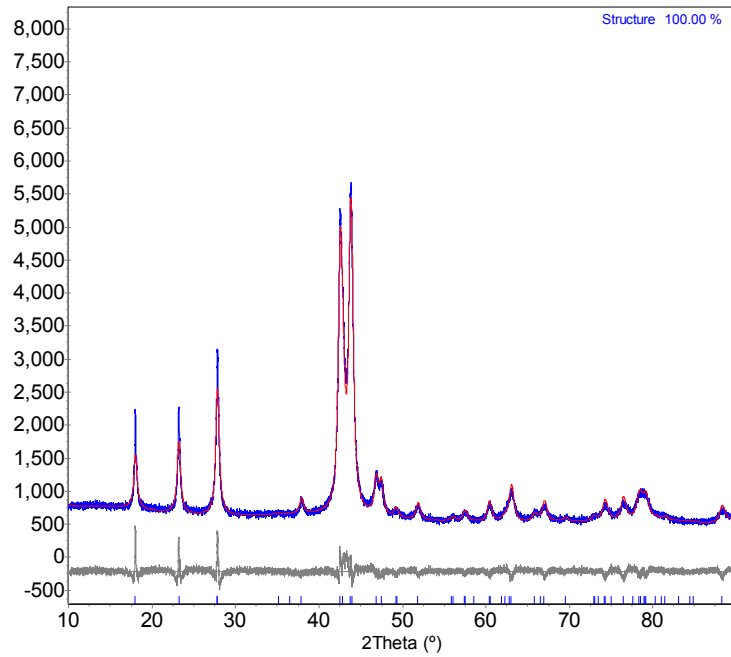




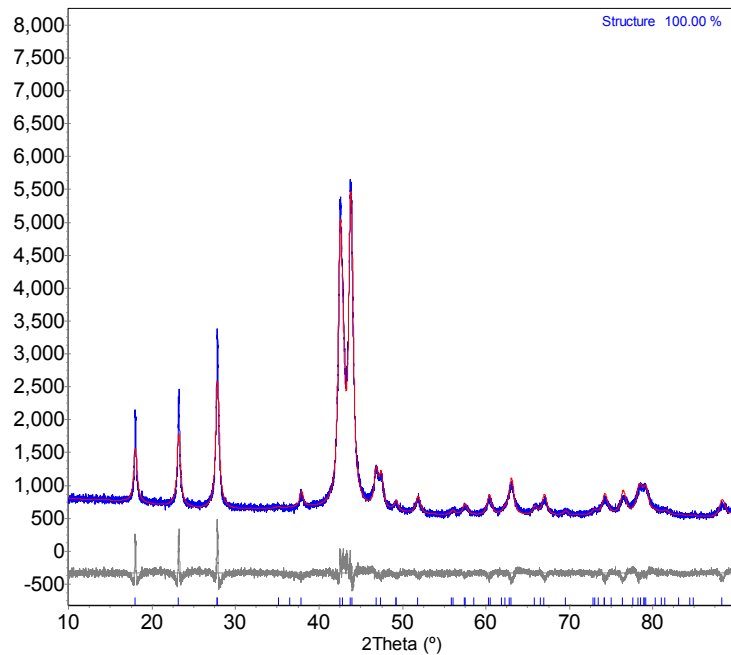
**Figura C 17** Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica  $Al_5Fe_2$  después de ser molida durante 0.5 h correspondiente a la serie B. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior.



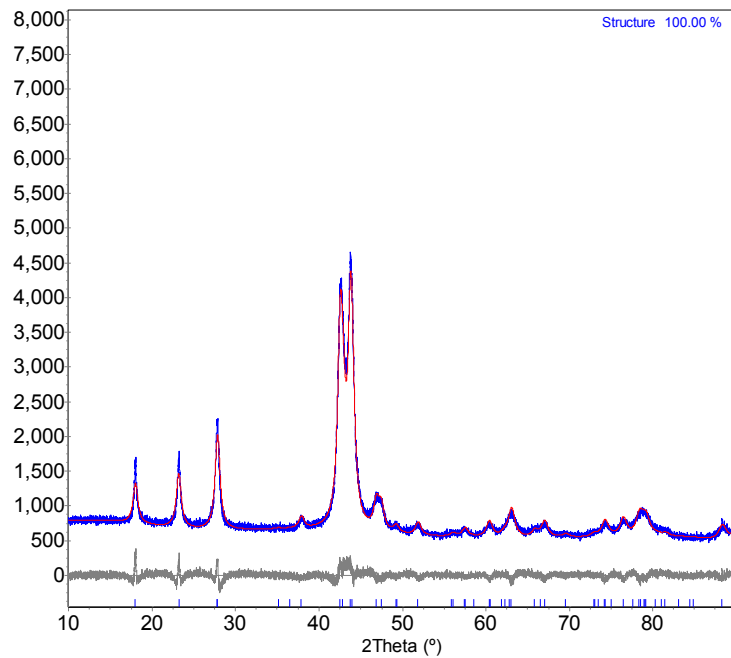
**Figura C 18** Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica  $Al_5Fe_2$  después de ser molida durante 1.0 h correspondiente a la serie B. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior.



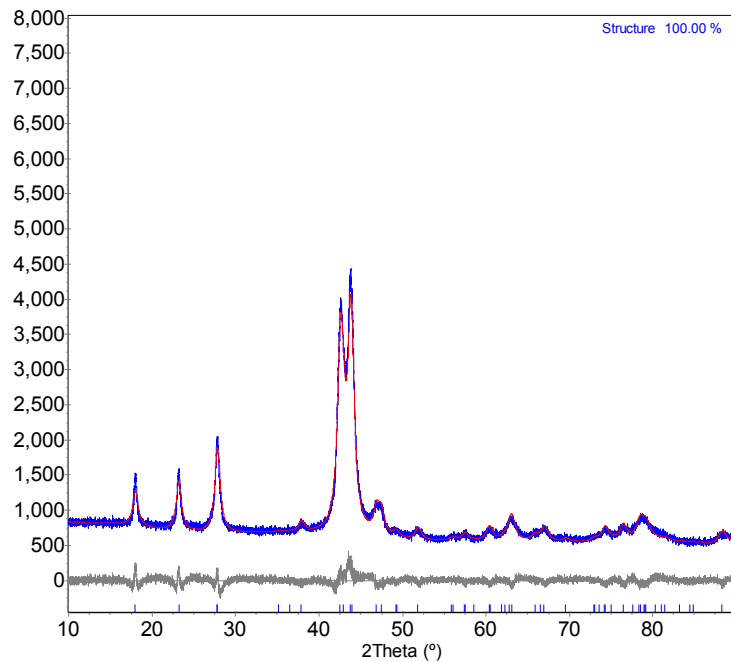
**Figura C 19** Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica  $Al_5Fe_2$  después de ser molida durante 1.5 h correspondiente a la serie B. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior.



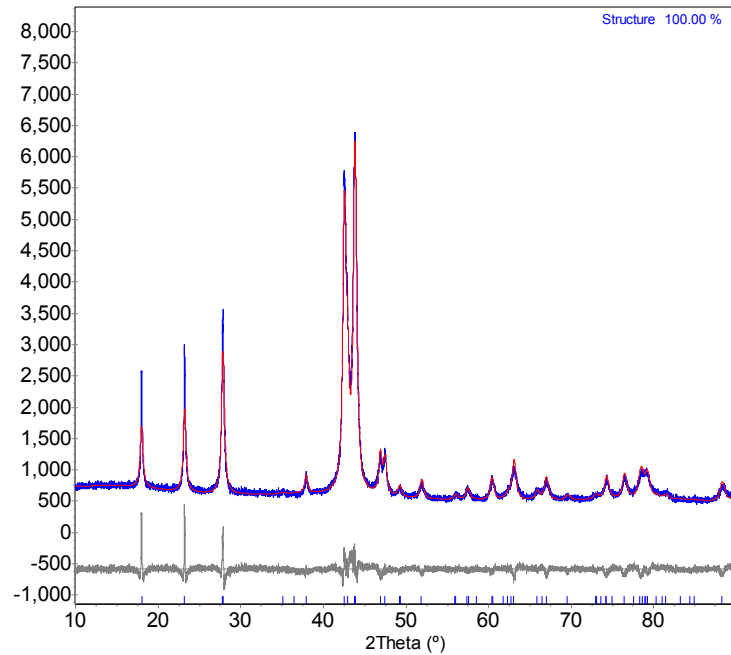
**Figura C 20** Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica  $Al_5Fe_2$  después de ser molida durante 2.0 h correspondiente a la serie B. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior.



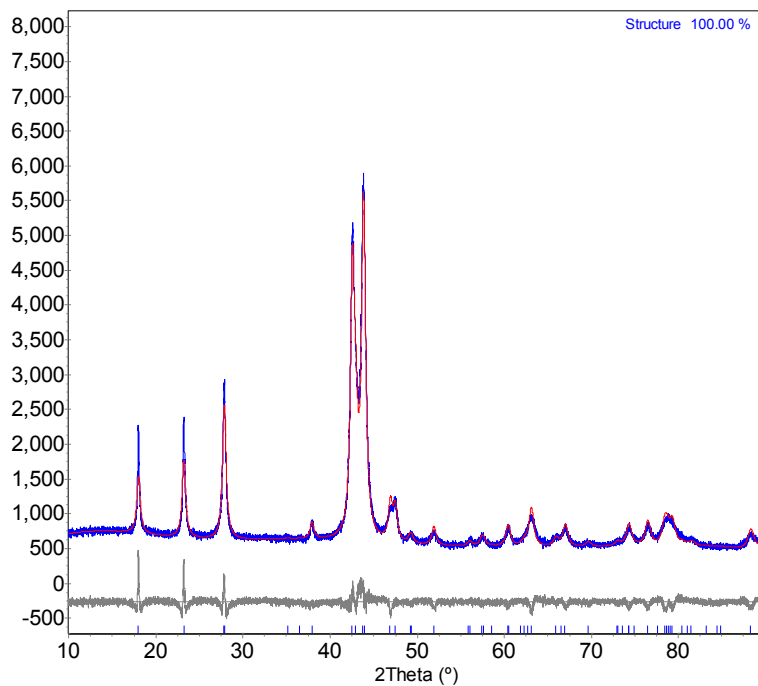
**Figura C 21** Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica  $Al_5Fe_2$  después de ser molida durante 3.0 h correspondiente a la serie B. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior.



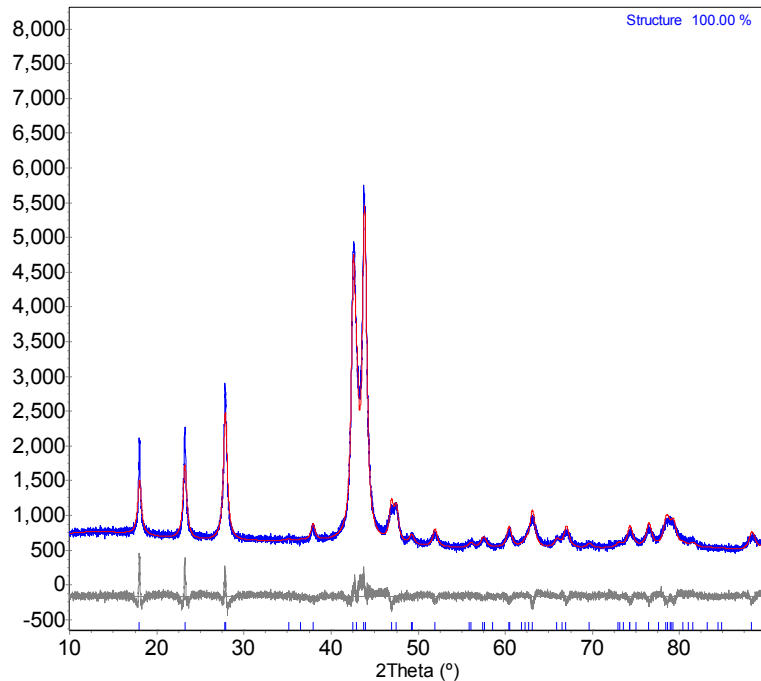
**Figura C 22** Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica  $Al_5Fe_2$  después de ser molida durante 5.0 h correspondiente a la serie B. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior.



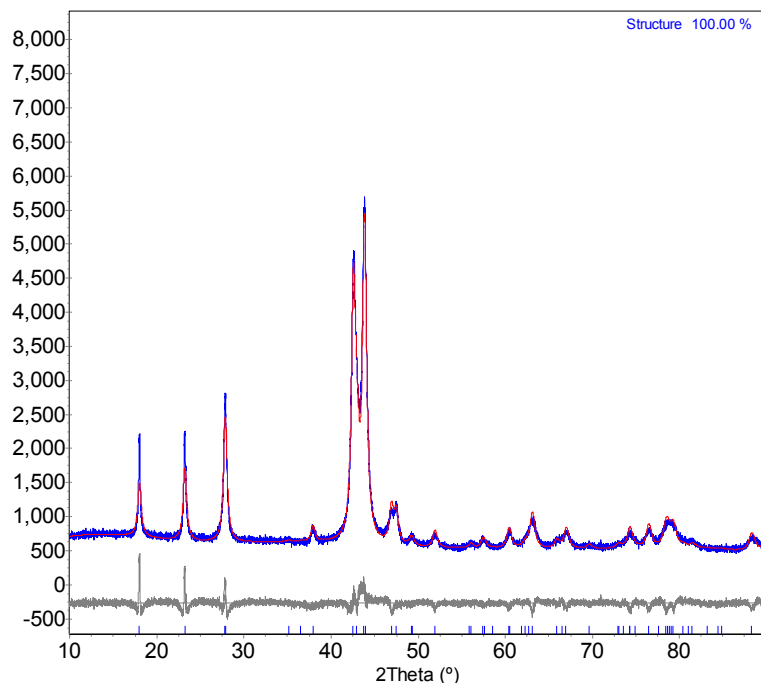
**Figura C 23** Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica  $Al_5Fe_2$  molida durante 0.5 h y luego de ser compactada y sinterizada a 200 °C durante 3 h correspondiente a la serie B. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior.



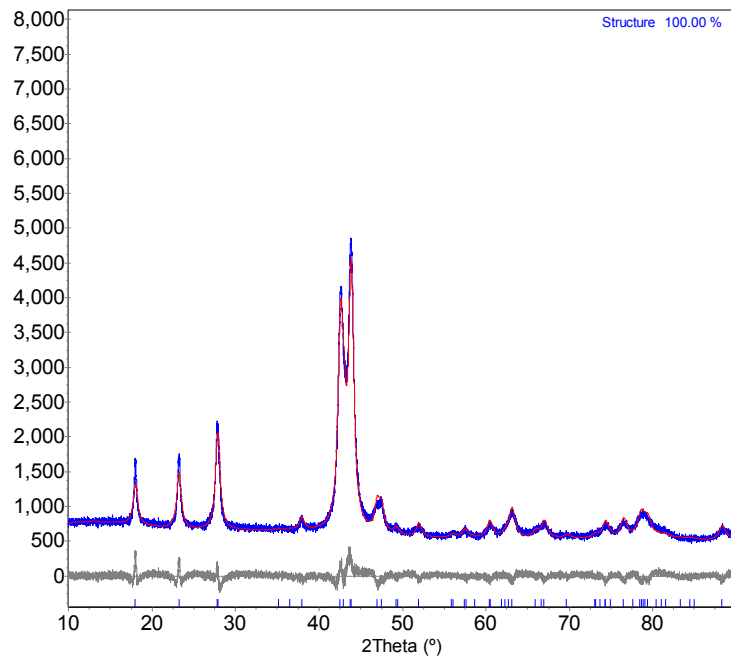
**Figura C 24** Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica  $Al_5Fe_2$  molida durante 1.0 h y luego de ser compactada y sinterizada a 200 °C durante 3 h correspondiente a la serie B. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior.



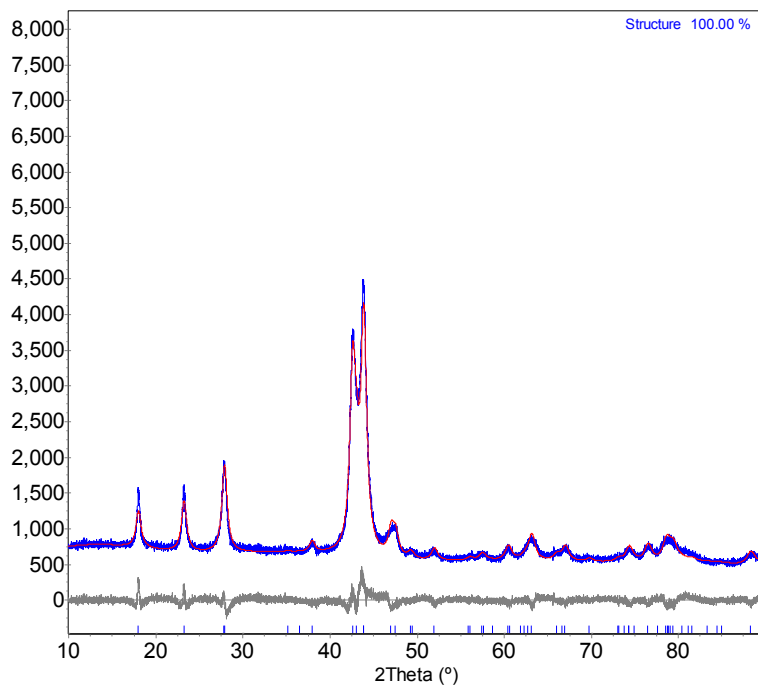
**Figura C 25** Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica  $Al_5Fe_2$  molida durante 1.5 h y luego de ser compactada y sinterizada a 200 °C durante 3 h correspondiente a la serie B. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior.



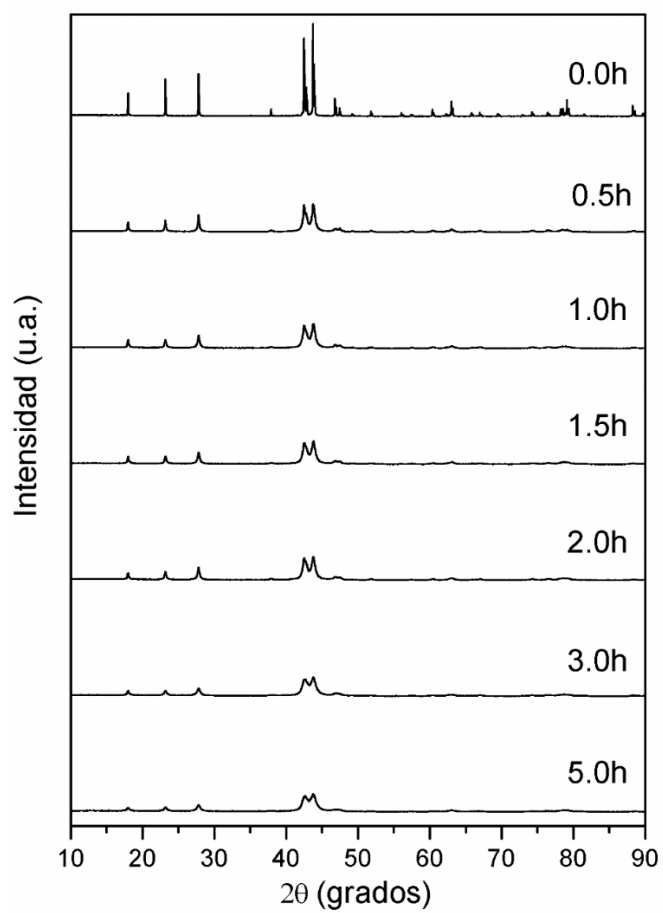
**Figura C 26** Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica  $Al_5Fe_2$  molida durante 2.0 h y luego de ser compactada y sinterizada a 200 °C durante 3 h correspondiente a la serie B. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior.



**Figura C 27** Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica  $Al_5Fe_2$  molida durante 3.0 h y luego de ser compactada y sinterizada a 200 °C durante 3 h correspondiente a la serie B. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior.



**Figura C 28** Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica  $Al_5Fe_2$  molida durante 5.0 h y luego de ser compactada y sinterizada a 200 °C durante 3 h correspondiente a la serie B. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior.



**Figura C 29** Evolución estructural del sistema intermetálico  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  correspondiente a la serie B.

## Apéndice D

### D. Nano-estructuración en planetario

Con el fin de obtener los parámetros micro-estructurales y los parámetros de la celda hemos realizado el refinamiento Rietveld usando el método de parámetros fundamentales del Software Topas 4.2.

#### D.1 Nano-estructuración en planetario:

En este caso, la contaminación surgida del desgaste del óxido de Zirconio se expresa en porcentajes en el cuadro D-1. Por otro lado, en el cuadro D-2 se presentan los parámetros estructurales mientras que los respectivos refinamientos correspondientes a la serie P molida en un molino Planetario son mostrados en las figuras D1, D2, D3, D4 y D5. (*Serie descartada por alta presencia de contaminación para el presente estudio*).

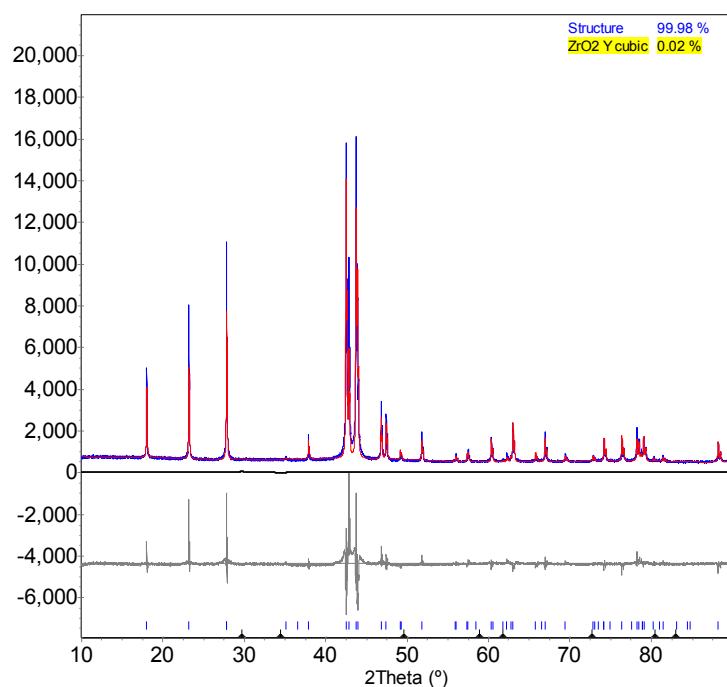
**Cuadro D 1** Fases presentes en la molienda del sistema intermetálico  $Al_5Fe_2$  usando molino planetario

Tiempo de molienda (h)	Porcentaje de fase (%)	
	$Al_5Fe_2$	Óxido de zirconio
0.0	100.0	0
0.5	99.98	0.02
1.0	99.97	0.03
3.0	99.95	0.05
5.0	98.87	1.13
7.0	98.34	1.66

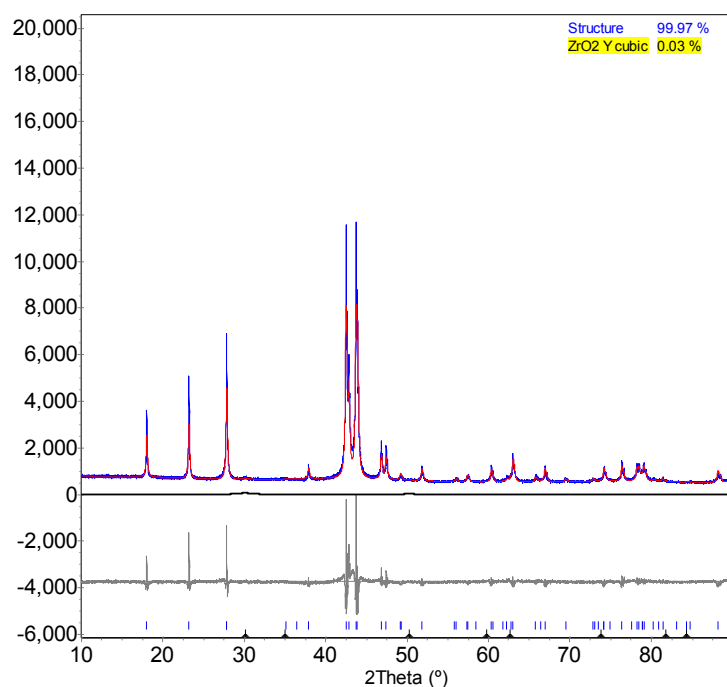


**Cuadro D 2** Parámetros de la red correspondiente a la serie P del sistema intermetálico  $Al_5Fe_2$ .

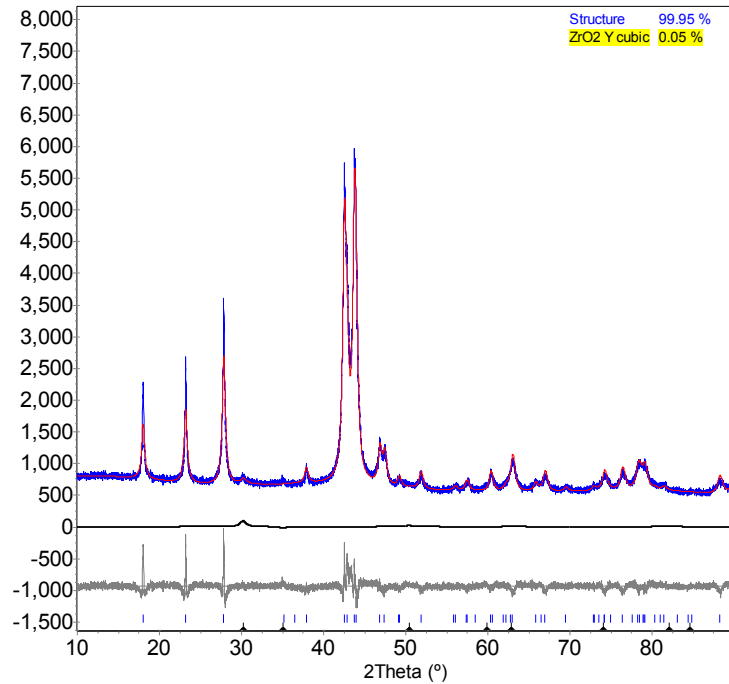
$Al_5Fe_2$ • Estructura cristalina: Ortorrómbica • Grupo espacial : Cmcm							
Tamaño de grano <D> (nm)	Parámetros de la red			$\beta$ (°)	Volumen de la celda ( $\text{Å}^3$ )	$R_{wp}$	GOF ( $\chi^2$ )
	a (Å)	b (Å)	c (Å)				
325	7.65823(8)	6.41531(6)	4.21796(4)	90	207.228(4)	9.94	2.47
153(2)	7.66009(10)	6.416087(84)	4.218582(61)	90	207.3341(49)	11.35	2.19
48.9(4)	7.66182(24)	6.41748(21)	4.21801(15)	90	207.398(12)	9.12	2.61
20.6(1)	7.66409(40)	6.41796(36)	4.21825(23)	90	207.487(19)	5.86	1.69
16.2(1)	7.66122(50)	6.41614(46)	4.21735(29)	90	207.306(24)	5.33	1.55
17.3(1)	7.66354(47)	6.41700(42)	4.21713(27)	90	207.386(23)	5.33	1.56



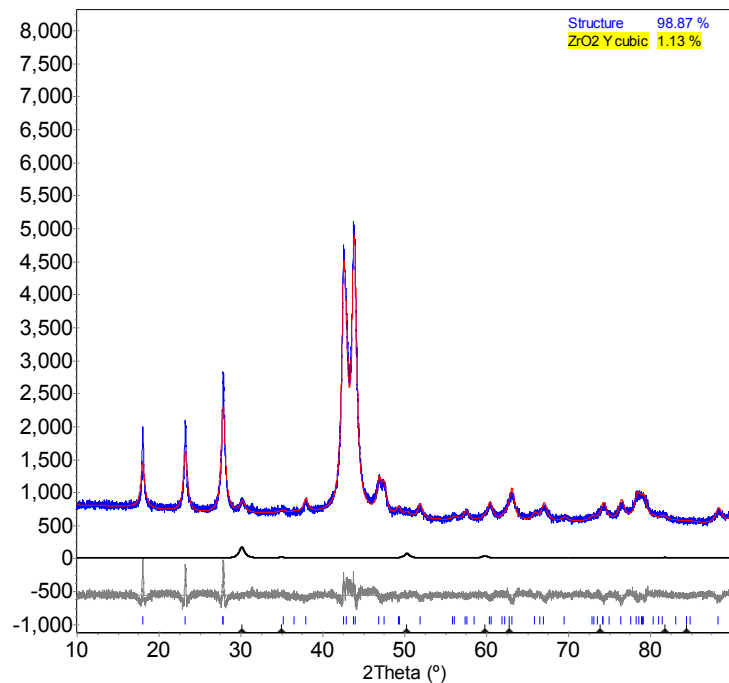
**Figura D 1** Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica  $Al_5Fe_2$  después de ser molida durante 0.5 h correspondiente a la serie P. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior.



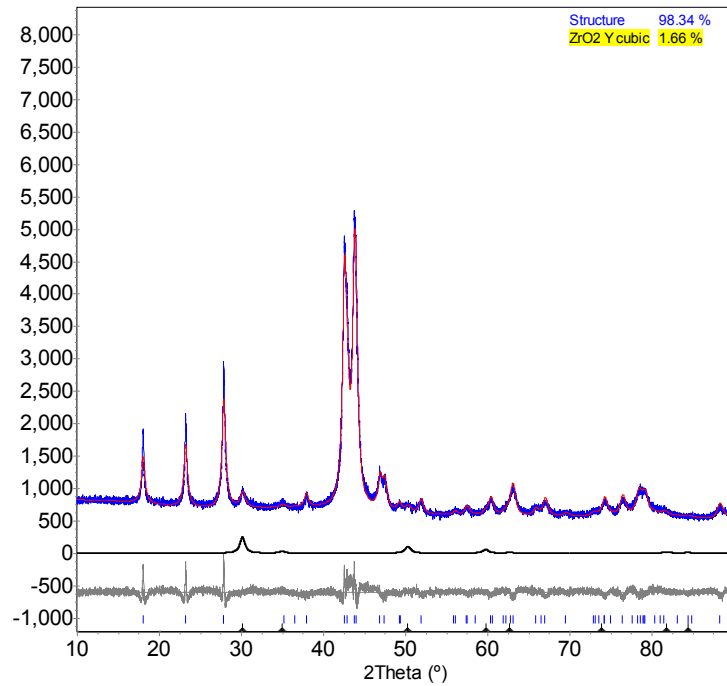
**Figura D 2** Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica  $Al_5Fe_2$  después de ser molida durante 1.0 h correspondiente a la serie P. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior.



**Figura D 3** Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica  $Al_5Fe_2$  después de ser molida durante 3.0 h correspondiente a la serie P. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior.



**Figura D 4** Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica  $Al_5Fe_2$  después de ser molida durante 5.0 h correspondiente a la serie P. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior.



**Figura D 5** Difractograma experimental (línea color azul) y calculado (línea color rojo) de la fase intermetálica  $Al_5Fe_2$  después de ser molida durante 7.0 h correspondiente a la serie P. La diferencia entre el difractograma experimental y calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior.

## Bibliografía

- [1] M. Krasnowski and T. Kulik, "Intermetallics Nanocrystalline Al – Fe intermetallics – light weight alloys with high hardness", *Intermetallics*, vol. 18, no. 1, pp. 47–50, 2010.
- [2] U. Burkhardt, Yu. Grin and M. Ellner, "Structure refinement of the iron–aluminium phase with the approximate composition  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ", *Acta Crystallogr. Sect. B*, vol. 50, pp. 313–316, 1994.
- [3] J. Grin, U. Burkhardt and M. Ellner, "Refinement of the  $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$  structure and its relationship to the quasihomological homeotypical structures", *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 209, pp. 479–487, 1994.
- [4] Knut Urban and M. Feuerbacher, "Structurally complex alloy phases", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 334–335, pp. 143–150, 2004.
- [5] E. A. Goremychkin, R. Osborn, B. D. Rainford, R. T. Macaluso, D. T. Adroja and M. Kosa, "Spin-glass order induced by dynamic frustration", *Nature Physics*, vol. 4, pp. 766–770, 2008.
- [6] Z. Jagličić, S. Vrtnik, M. Feuerbacher and J. Dolinšek, "Magnetic properties of  $\text{FeAl}_2$  and  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ", *Physical Review B*, vol. 83, no. 22, p. 224427, 2011.
- [7] U. Köster, W. Liu, H. Liebertz and M. Michel, "Mechanical properties of quasicrystalline and crystalline phases in Al-Cu-Fe alloys", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vols. 153–154, pp. 446–452, 1993.
- [8] Mirtha Pillaca Quispe, Carlos V. Landauero, Milida Z. Pinto Vergara, Justiniano Quispe-Marcatoma, Chachi Rojas-Ayala, Víctor A. Peña-Rodríguez and Elisa Baggio-Saitovitchb, "Influence of high energy milling on the microstructure and magnetic properties of the Al–Cu–Fe phases: the case of the  $\omega$ - $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  quasicrystalline and the  $\omega$ - $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$  crystalline phases", *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 5367–5376, 2016.
- [9] Marc Armbrüster, Robert Schlögl and Yuri Grin, "Intermetallic compounds in heterogeneous catalysis—a quickly developing field", *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 15, p. 034803, 2014.
- [10] R. Mitra, *Structural Intermetallics and Intermetallic Matrix Composites*. Boca Raton, FL, U.S.A. : CRC Press, 2005.
- [11] F. Stein and M. Palm, "Re-determination of transition temperatures in the Fe–Al system by differential thermal analysis", *Int. J. Mater. Res.*, vol. 98, pp. 580–588, 2007.
- [12] M. Palm, "Fe–Al materials for structural applications at high temperatures: Current research at MPIE", *Int. J. Mater. Res.*, vol. 100, no. 3, pp. 277–287, 2009.

- [13] S.V. Divinski and L.N. Larikov, "Diffusion by anti-structure defects in non-stoichiometric intermetallic compounds with B2 and L12 structures", *J. Phys.: Condens. Matter.*, vol. 9, pp. 7873–7883, 1997.
- [14] Eric J. Mittemeijer, *Fundamentals of Materials Science: The Microstructure–Property Relationship Using Metals as Model Systems*. Berlin, Germany: Springer-Verlag, 2011.
- [15] William Hume-Rothery, Research on the Nature, "Properties and Conditions of Formation of Intermetallic Compounds with Special Reference to Certain Compounds of Tin", *J. Inst Metals*, vol. 35, pp. 295-361, 1926.
- [16] A.P. Tsai, "A test of Hume-Rothery rules for stable quasicrystals", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vols. 334-335, pp. 317–322, 2004.
- [17] An Pang Tsai, "Icosahedral clusters, icosahedral order and stability of quasicrystals—a view of metallurgy", *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 9, p. 013008, 2008.
- [18] G.V. Raynor, "Progress in the theory of alloys", *Progress in Metal Physics*, vol. 1, pp. 1-76, 1949.
- [19] C.J. Hang, C.Q. Wang, M. Mayer, Y.H. Tian, Y. Zhou and H.H. Wang, "Growth behavior of Cu/Al intermetallic compounds and cracks in copper ball bonds during isothermal aging", *Microelectronics Reliability*, vol. 48, pp. 416–424, 2008.
- [20] Y. Grin, U. Schwarz and W. Steurer, "Crystal structure and chemical bonding", in *Alloy Physics*, Wolfgang Pfeiler, Ed. Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007, pp. 19-62.
- [21] Jean-Marie Dubois, "Properties and applications of quasicrystals and complex metallic alloys", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, pp. 6760–6777, 2012.
- [22] Legan Hou, Bingcheng Li, Ruizhi Wu, Lin Cui, Peng Ji, Ruiying Long, Jinghua Zhang, Xinlin Li, Anping Dong and Baode Sun, "Microstructure and mechanical properties at elevated temperature of Mg-Al-Ni alloys prepared through powder metallurgy", *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 33, pp. 947 - 953, 2017.
- [23] C.T. Liu and K.S. Kumar, "Ordered Intermetallic Alloys, Part I: Nickel and Iron Aluminides", *Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, vol. 45, pp. 38 - 44, 1993.
- [24] S. C. Deevi and V. K. Sikka, "Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications", *Intermetallics*, vol. 4, pp. 357-375, 1996.
- [25] R. K. Gupta, Bhanu Pant and P. P. Sinha, "Theory and Practice of  $\gamma + \alpha_2$  Ti Aluminide: A Review", *Trans Indian Inst Met.*, vol. 67, no. 2, pp. 143-165, 2013.
- [26] Mohammad Zamanzade, Afrooz Barnoush and Christian Motz, "A Review on the Properties of Iron Aluminide Intermetallics", *Crystals*, vol. 6, no. 1, p. 10, 2016.
- [27] Suk Won Park, Gwon Deok Han, Hyung Jong Choi, Fritz B. Prinz and Joon Hyung Shim, "Evaluation of atomic layer deposited alumina as a protective layer for domestic silver articles: Anti-corrosion test in artificial sweat", *Applied Surface*

- Science*, vol. 441, pp. 718–723, 2018.
- [28] Espedito Vassallo, Matteo Pedroni, Valentina Spampinato, Silvia Maria Deambrosis, Enrico Miorin, Enrica Ricci, and Valentina Zin, “Effect of alumina coatings on corrosion protection of steels in molten lead”, *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 36, no. 1, p. 01A105, 2018.
- [29] P. K. Datta, H. L. Du, J. S. Burnell-Gray and R. E. Ricker, “Corrosion of Intermetallics” , in *ASM Handbook Volume 13B Corrosion: Materials*, S. D. Cramer and B. S. Covino, Edts. Materials Park, OH, U.S.A. : ASM Intl., 2005, pp. 490-512.
- [30] F Liu, Alan, *Mechanics and Mechanisms of Fracture: An Introduction*. Materials Park, OH, U.S.A. : ASM Intl., 2005.
- [31] Russell, Alan M., “Ductility in intermetallic Compounds”, *Advanced Engineering Materials*, vol. 5, pp. 629-639, 2003.
- [32] Yasuda, H., Takasugi, K and Koiwa, M., “Elasticity of Ni based L12-type intermetallic compounds”, *Acta Metall.Mater.*, vol. 40, no. 2, pp. 381-387 , 1992.
- [33] V. Vitek., “Micromechanisms of intergranular brittle fracture in intermetallic compounds”, *Journal de Physique III*, vol. 1, pp. 1085-1097 , 1991.
- [34] Belin-Ferr, E., Ed., *Mechanical Properties of Complex Intermetallics ( Book series on Complex metallic alloys, vol. 4) .* Singapore, Singapore: World Scientific Publishing Co Pte Ltd, 2011.
- [35] J. H. Westbrook and R. L. Fleischer, Eds., *Basic mechanical properties and lattice defects of intermetallic compounds ( Intermetallic compounds, vol. 2)*. Chichester, England : John Wiley & Sons Ltd, 2000.
- [36] Liu, C.T., White, C. L. and Horton, J., “Effect of boro on grain boundaries in Ni<sub>3</sub>Al”, *Act. Metall. Mater.*, vol.23, no. 2, pp. 213-299 , 1985.
- [37] H J Buschow, “Intermetallic compounds of rare-earth and 3d transition metals”, *Rep. Prog. Phys.*, vol. 40, pp. 1179-1256, 1977.
- [38] P.Kumar, A .Kashyap, B. Balamurugan, J. E. Shield, D.J. Sellmyer and R. Skomski, “Permanent magnetism of intermetallic compounds between light and heavy transition-metal elements”, *J. Phys.: Condens. Matter.*, vol. 26, p. 064209, 2014.
- [39] G. J. Nieuwenhuys, B. H. Verbeek, and J. A. Mydosh, “Towards a uniform magnetic phase diagram for magnetic alloys with mixed types of order”, *Journal of Applied Physics*, vol. 50, pp. 1685-1690, 1979.
- [40] Mydosh, J.A., “Disordered magnetism and spin glasses”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vols. 157-158, 1996.
- [41] Prabodh Shukla and Michael mortis, “Spin-glass behavior in iron-aluminum alloys: A microscopic model”, *Phys. Rev. B.*, vol. 21, pp 159-164, 198.
- [42] Ji Chi, Yang Li, F. G. Vagizov, V. Goruganti, and Joseph H. Ross, “NMR and Mössbauer study of spin-glass behavior in FeAl<sub>2</sub>”, *Phys. Rev. B.*, vol. 71, p.

0244431, 2005.

- [43] Mohammed A. Albedah, Farshad Nejadstari, Zbigniew M. Stadnik and Janusz Przewoźnik, “ $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy and magnetic study of  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ ”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 619, pp. 839-845, 2015.
- [44] C. Suryanarayana, “Mechanical alloying and milling”, *Progress in Materials Science*, vol. 46, pp. 1-184, 2001.
- [45] R.Kumar Gupta, B.S. Murty and N. Birbilis, *An Overview of High-energy Ball Milled Nanocrystalline Aluminum Alloys*. Cham, Switzerland: Springer, 2017.
- [46] L. Lü and M. O. Lai., *Mechanical alloying*. New York, USA: Springer, 1998.
- [47] Z. Wu, Y. Liang, E. Fu, J. Du, P. Wang, Y. Fan and Y. Zhao, “Effect of Ball Milling Parameters on the Refinement of Tungsten Powder”, *Metals*, vol. 8, no. 4, pp. 281-294, 2018.
- [48] A. S. Kurlov and A. I. Gusev, “Model for Milling of Powders”, *Tech. Phys.*, vol. 56, pp. 975-980, 2011.
- [49] C. Suryanarayana, “Nanostructured Intermetallics”, in *Intermetallic compounds Principles and Practice, vol.3*, J. H. Westbrook, and R. L. Fleischer, Eds. Chichester, England : John Wiley & Sons Ltd., 2002, pp. 749-764 .
- [50] Diandra L. Leslie-Pelecky and R. L. Schalek, “Effect of disorder on the magnetic properties of  $\text{SmCo}_5$ ”, *Physical Review B.*, vol. 59, no. 1, pp. 457-462, 1999.
- [51] S.K. Xia, E. Baggio-Saitovitch, V.A. Rodriguez, E. Passamani, A.Y. Takeuchi, M. Ghfari, R.R. Avillez and F.C. Rizzo Assunção, “The effect of mechanical milling on the structure and magnetic properties of  $\text{Fe}_2\text{Sc}$  Laves phase”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 242, pp. 85-89, 1996.
- [52] H. Bakker, I. W. Modder, G.F. Zhou and H. Yang, “The role of enthalpy in structural and property changes of the intermetallics”, *Materials Science Forum*, vols. 235-238, pp. 477-486, 1997.
- [53] J. S. C. Jang and C. C. Koch, “Amorphization and disordering of the  $\text{Ni}_3\text{Al}$  ordered intermetallic by mechanical milling”, *J. Mater. Res.*, vol. 5, no. 3, pp. 498-510, 1990.
- [54] X. Amils, J. Nogués, S. Suriñach, M.D. Barò, M.A. Muñoz-Morris and D.G. Morris, “Hardening and softening of  $\text{FeAl}$  during milling and annealing”, *Intermetallics*, vol. 8, pp. 805-813, 2000.
- [55] C. Suryanarayana, “Disordering of intermetallics”, in *Mechanical alloying and milling*. NY, U.S.A : Marcel Dekker, 2004, pp. 243-267.
- [56] Peter Baláz, *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*. Berlin , Germany : Springer-Verlag, 2008.
- [57] M. Mihalkovič and M. Widom, “Structure and stability of  $\text{Al}_2\text{Fe}$  and  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ : First-principles total energy and phonon calculations”, *Physical Review B*, vol. 85, p. 014113, 2012.



- [58] Piotr Matysik , Stanisław Józwiak and Tomasz Czujko, “Characterization of Low-Symmetry Structures from Phase Equilibrium of Fe-Al System—Microstructures and Mechanical Properties”, *Materials*, vol. 8, pp. 914-931, 2015.
- [59] Xiaolin Li, Anke Scherf, Martin Heilmaier and Frank Stein, “The Al-Rich Part of the Fe-Al Phase Diagram”, *J. Phase Equilib. Diffus.*, vol. 37, pp. 162-173, 2016.
- [60] Massalski T. B. and H. Okamoto, *Binary Alloy Phase Diagrams*. Materials Park, OH, U.S.A: ASM Intl., 1990.
- [61] H. Becker, L. Amirkhanyan, J. Kortus and A. Leineweber, “Powder-X-ray diffraction analysis of the crystal structure of the  $\eta'$ -Al<sub>8</sub>Fe<sub>3</sub> ( $\eta'$ -Al<sub>2.67</sub>Fe) phase”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 721, pp. 691-696, 2017.
- [62] H.Becker and Andreas Leineweber, “Atomic channel occupation in disordered  $\eta$ -Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub> and in two of its low-temperatures phases,  $\eta''$  and  $\eta'''$ ”, *Intermetallics* , vol. 93, pp. 251-262, 2018.
- [63] Ji Chi, Xiang Zheng, Sergio Y. Rodriguez, Yang Li, Weiping Gou, V. Goruganti, K. D. D. Rathnayaka, and Joseph H. Ross, Jr , “Dilute magnetism and vibrational entropy in Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>”, *Phys. Rev. B*, vol. 82, pp. 1–7, 2010.
- [64] M. Krasnowski, S. Gierlotka, and T. Kulik, “Nanocrystalline Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub> intermetallic and Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub> -Al composites manufactured by high-pressure consolidation of milled powders,” *J. Alloys Compd.*, vol. 656, pp. 82–87, 2016.
- [65] E.O.Hall, “The Deformation and Ageing of Mild Steel : II Characteristics of the Lüders deformation”, *Proc. Phys. Soc. B*, vol. 64, p. 742, 1951.
- [66] N.J.Petch, “The cleavage strength of polycrystals”, *Journal of the Iron and Steel Institute*, vol. 174, pp. 25-28, 1953.
- [67] K.Lu, “Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solid : Nanocrystallization, structure and properties”, *Materials Science and engineering : R : Reports* , vol.16, pp. 161-221, 1996.
- [68] T. Christman, “Grain boundary strengthening exponent in conventional and ultrafine microstructures”, *Scr. Metall. Mater.* , vol. 28, pp. 1495 – 1500, 1993.
- [69] David R.H. Jones and Michael F. Ashby, “Strengthening and Plasticity of Polycrystals”, in *Engineering Materials 1 : An Introduction to Properties, applications and design*, 5th ed. Oxford, U.K. :Elsevier Ltd. ,2019, pp. 169-177.
- [70] Moon Kyu Cho, Jin Woo Cho, Jun Hua Wu, Ji Ung Cho, Young Jin Choi and Young Keun Kim, “Inverse Hall–Petch relation of nanostructured Ni films prepared by electrodeposition”, *Curr. Appl. Phys.*, vol. 10, pp. 57-59, 2010.
- [71] Hans Conrad and J. Narayan, “Mechanism for grain size softening in nanocrystalline Zn”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, pp. 2241-2243, 2002.
- [72] A.H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch, and H. Gleiter, “On the validity of the Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials”, *Scr. Metall.*, vol. 23, pp. 1679-1684, 1989.

- [73] N.K. Mukhopadhyay, F. Ali, S. Scudino, M. Samadi Khoshkhoo, M. Stoica, V.C. Srivastava, V.Uhlenwinkel, G. Vaughan, C. Suryanarayana and J. Eckert, "Inverse Hall-Petch like mechanical behaviour in nanophase Al-Cu-Fe quasicrystals: A new phenomenon", *Acta Phys. Pol. A*, vol. 126, no. 2, pp. 543-548, 2014.
- [74] C.E. Carlton and P.J. Ferreira, "What is behind the inverse Hall-Petch effect in nanocrystalline materials?", *Acta Mater.*, vol. 55, pp. 3749-3756, 2007.
- [75] J. R. Romero-Romero, J. Luis López-Miranda, R. Esparza, M.A. Espinosa-Medina, and G. Rosas, "High-energy ball-milling of FeAl<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> intermetallic systems", *Materials Science Forum*, vol. 755, pp. 47-52, 2013.
- [76] M. Raviathul Basariya, RajatK.Roy, A.K.Pramanick, V.C.Srivastava, and N.K.Mukhopadhyay, "Structural transition and softening in Al-Fe intermetallic compounds induced by high energy ball milling", *Materials Science and Engineering : A*, vol. 638, pp.282-288, 2015.
- [77] M. Raviathul Basariya, V. C. Srivastava and N. K. Mukhopadhyay, "Inverse Hall-Petch like behaviour in a mechanically milled nanocrystalline Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub> intermetallic phase", *Philosophical Magazine*, vol. 96, pp.2445-2456, 2016.
- [78] T.G. Nieh and J. Wadsworth, "Hall Petch relation in nanocrystalline solids", *Scripta Metallurgica et materialia*, vol. 25, pp.955-958, 1991.
- [79] S. Hirose, T. Itoh, M. Makita, S. Fujii, S. Arai, K. Sasaki and H. Saka, "Defect structure of deformed Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> intermetallic compound", *Intermetallics*, vol. 11, pp.633-642, 2003.
- [80] K.Lu, "Interfacial structural characteristics and grain-size limits in nanocrystalline materials crystallized from amorphous solids", *Physical Review B*, vol. 51, pp. 18-27, 1995.
- [81] M.L. Sui and K. Lu, "Thermal expansion behavior of nanocrystalline Ni-P alloys of different grain sizes", *NanoStructured materials*, vol.6, pp.651-654, 1995.
- [82] K. Lu, R. Luck, and B. Predel, "The interfacial excess energy in nanocrystalline Ni-P materials with different grain sizes", *Scripta Metallurgica et materialia*, vol. 28, pp. 1387-1392, 1993.
- [83] Shouxin Li, Ke Lu, Faqiang Guo, Ruiqing Chu and Zhongguang Wang, "The strength of amorphous and nanocrystalline FeMoSiB alloys", *Materials Letters*, vol. 30, pp. 305-310, 1997.
- [84] S. S. Nayak, M. Wollgarten, J. Banhart, S. K. Pabi, and B. S. Murty, "Nanocomposites and an extremely hard nanocrystalline intermetallic of Al – Fe alloys prepared by mechanical alloying", *Materials Science and Engineering A*, vol. 527, pp. 2370–2378, 2010.
- [85] Tilo Zienert, Lilit Amirkhanyan, Jürgen Seidel, René Wirnata, Torsten Weissbach, Thomas Gruber, Olga Fabrichnaya and Jens Kortus, "Heat capacity of η-AlFe (Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>)", *Intermetallics*, vol. 77, pp.14-22, 2016.
- [86] M. Ellner and J. Mayer, "X-ray and electron diffraction investigations on the liquid-

- quenched Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>”, *Scr. Metall. Mater.*, vol. 26, no. 8, pp. 501–504, 1992.
- [87] C. C. Koch and J. D. Whittenberge, “Review Mechanical milling/alloying of intermetallics”, *Intermetallics*, vol. 4, pp. 339-355, 1996.
- [88] Yongsoo Yang, Chien-Chun Chen, M. C. Scott, Colin Ophus, Rui Xu, Alan Pryor Jr., Li Wu, Fan Sun, Wolfgang Theis, Jihan Zhou, Markus Eisenbach, Paul R. C. Kent, Renat F. Sabirianov, Hao Zeng, Peter Ercius and Jianwei Miao, “Deciphering chemical order/disorder and material properties at the single-atom level”, *Nature*, vol. 543, pp.75-79, 2017.
- [89] B.D.Cullity and S.R.Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd ed. London, U.K. : Pearson educational Ltd.,2014.
- [90] Vitalij K. Pecharsky and Peter Y. Zavalij, *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. New York, USA: Springer, 2005.
- [91] Bermudez Polonio, J., *Métodos de Difracción de Rayos X. Principios y aplicaciones*. Madrid, España: Ed. Piramide, 1981.
- [92] Alessandra L. Da Róz, Marystela Ferreira, Fabio de Lima Leite and Osvaldo N. Oliveira Jr., Eds. *Nanocharacterization Techniques*. Oxford, U.K.: Elsevier, 2017.
- [93] Hammond, C., *The Basics of Crystallography and Diffraction*. Oxford, UK: Oxford University Press, 2015.
- [94] Abraham Clearfield, Joseph H. Reibenspies and Nattamai Bhuvanesh, Eds., *Principles and Applications of Powder Diffraction*. England, UK: John Wiley and Sons Ltd, 2008.
- [95] Reimer, L., *Scanning Electron Microscopy*. New York, U.S.A : Springer, 1998.
- [96] Akhtar K., Khan S.A., Khan S.B. and Asiri A.M. ,“Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization”, in *Handbook of Materials Characterization*, Sharma S.K., Ed. Cham, Switzerland : Springer International Publishing, 2018, pp.113-145.
- [97] Reinhold Klockenkämper and Alex von Bohlen, *Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods*. New Jersey, USA: John Wiley and Sons Inc., 2015.
- [98] Rudolf L. Mössbauer, “Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in Ir<sup>191</sup>”, *Zeitschrift für Physik*, vol. 151, pp.124-143, 1958.
- [99] V.V. Ovchinnikov, *Mössbauer analysis of the atomic and magnetic structure of alloys*. Cambridge, U.K. : Cambridge International Science Publishing, 2006.
- [100] Philipp Gütlich, Eckhard Bill and Alfred X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and transition Metal chemistry Fundamentals and applications*. Heidelberg, Germany: Springer, 2011.
- [101] Yi-Long Chen and De-Ping Yang., *Mössbauer Effect in Lattice Dynamics Experimental techniques and applications*. Weinheim, Germany : WILEY-VCH, 2007.
- [102] N.J. Stone, “Table of nuclear magnetic dipole and electric quadrupole moments”,

*Atomic Data and Nuclear Data Tables*, vol. 90, no.1, pp.75-176,2005.

- [103] S.M. Dubiel, "Relationship between the magnetic hyperfine field and the magnetic moment", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 488, pp. 18-22, 2009.
- [104] Xing-Qiu Chen, Haiyang Niu, Dianzhong Li and Yiyi Li, "Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses", *Intermetallics*, vol. 19, pp. 1275-1281, 2011.
- [105] B.D. Cullity and C.D. Graham, *Introduction To Magnetic Materials*, 2<sup>nd</sup> ed. Hoboken, N.J., U.S.A. : John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [106] A. Chernikov, A. Bernasconi, C. Beeli, A. Schilling and H.R. Ott, "Low-temperature magnetism in icosahedral Al<sub>70</sub>Mn<sub>9</sub>Pd<sub>21</sub>", *Phys Rev B Condens Matter.*, vol. 48, pp.3058-3065, 1993.
- [107] TOPAS V4.2 User's Manual, Bruker. Karlsruhe, Germany : Bruker AXS GmbH , 2008.
- [108] R. Fernández-Ruiz, J. P. Cabañero, E. Hernández and M. León, "Determination of the stoichiometry of Cu<sub>x</sub>In<sub>y</sub>Se<sub>z</sub> by total-reflection XRF", *Analyst.*, vol. 126, pp. 1797-1799 , 2001.
- [109] M. García-Heras, R. Fernández-Ruiz and J. D. Tornero, "Analysis of Archaeological Ceramics by TXRF and Contrasted with NAA", *Journal of Archaeological Science*, vol. 24, 1003-1014, 1997.
- [110] R.A. Dunlap and D.W. Lawther, "Application of Mössbauer effect spectroscopy to the study of quasicrystalline materials", *Materials Science and Engineering*, vol. 10, pp. 141-185, 1993.
- [111] D.Bahadur, V.Srinivas, R.A.Dunlap, R.C.O'Handley and M.C.McHenry, "Properties of rapidly solidified Ti-Ni-Fe-Si alloys", *Philosophical Magazine B*, vol. 60, pp. 871-880, 1989.
- [112] Z.M. Stadnik and G. Stroink, "Local environment of iron sites in icosahedral Al<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Fe<sub>15</sub>", *Physical Review B*, vol. 38, pp. 10447-10453, 1988.
- [113] A.M. Van Der Kraan and K.H.J.Buschow, "The <sup>57</sup>Fe Mossbauer isomer shift in intermetallic compounds of Iron", *Physica B + C*, vol. 138, pp. 55-62, 1986.
- [114] V.A. Shabashov, I.G. Brodova, A.G. Mukoseev, V.V. Sagaradze and A.V. Litvinov, "Deformation-induced phase transformations in the Al-Fe system under intensive plastic deformation", *J. Phys.: Condens. Matter.*, vol. 19, pp.386222-386238, 2007.
- [115] S.D. Kaloshkin, V.V. Tcherdyntsev, I.A. Tomilin, D.V. Gunderov, V.V. Stolyarov, Yu.V. Baldokhin, I.G. Brodova and E.V. Shelekhov, "Composed phases and microhardness of Aluminum rich Aluminum-Iron alloys obtained by rapid quenching, mechanical alloying, and High pressure torsion deformation", *Mater.Trans. JIM*, vol.43, pp. 2031-2038, 2002.
- [116] C.A. Stickles and R.H. Bush, "Precipitation in the system Al-0.05 Wt. Pct. Fe", *Metallurgical Transactions*, vol.2, pp. 2031-2042, 1971.

- [117] Antoine Van Alboom, Babs Lemmens, Benjamin Breitbach, Eddy De Grave, Stefaan Cottenier and Kim Verbeken, "Multi-method identification and characterization of the intermetallic surface layers of hot-dip Al-coated steel:  $\text{FeAl}_3$  or  $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$  and  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  or  $\text{Fe}_2\text{Al}_{5+x}$ ", *Surface and Coatings Technology*, vol. 324, pp. 419-428, 2017.
- [118] Zbigniew M. Stadnik, "Mossbauer spectroscopy of quasicrystals", *Hyperfine Interactions*, vol. 90, pp. 215-227, 1994.
- [119] S. Ii, K. Hirayama, K. Matsunaga, H. Fujii, and S. Tsunekawa, "Direct measurement of local magnetic moments at grain boundaries in iron", *Scr. Mater.*, vol. 68, pp. 253-256, 2013.
- [120] S. Li, K. Wang, L. Sun and Z. Wang, "A simple model for the refinement of nanocrystalline grain size during ball milling", *Scr. Metall. Mater.*, vol. 27, pp. 437-442, 1992.
- [121] G. Laplanche, J. Bonneville, A. Joulain, V. Gauthier-Brunet and S. Dubois, "Mechanical properties of Al-Cu-Fe quasicrystalline and crystalline phases: An analogy", *Intermetallics*, vol. 50, pp. 54-58, 2014.
- [122] Laplanche G., "Synthesis and characterisation of the  $\omega$ - $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  phase and Al/Al-Cu-Fe Composites". PhD Thesis, Université de Poitiers, France, 2011.
- [123] W.M. Baldwin Jr., "Yield strength of metals as a function of grain size", *Acta Met.*, vol. 6, no.2, pp. 139-141, 1958.
- [124] S. Scheller, T. Salge, and R. Terborg, "High Count Rate Standardless and Standard-Based Quantification in EDS – Practical Limits and Root Causes for Deviations in the Result", *Microsc. Microanal.*, vol. 16, no. 2, pp. 1314-1315, 2010.
- [125] S. Scheller, J. Berlin, T. Salge, R. Terborg and M. Falke, "EDS Spectrometry at Low Accelerating Voltages: Pushing the Boundaries of Nano- and Light Element Analysis with Enhanced SDD Technology", *Microsc. Microanal.*, vol. 18, no. 2, pp. 1064-1065, 2012.
- [126] Long, G.J. and Grandjean, F., Eds., *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*. NY, U.S.A. : Springer Science and Business Media, 2013.
- [127] Rajagopalan Subramanian, "Mössbauer spectroscopy, nuclear inelastic scattering and density functional theory studies on oxobridged iron complexes and their reaction under Gif-type conditions", PhD Thesis, Universität Stuttgart, Germany, 2010.
- [128] M. B. Bebek, C. M. Stanley, T. M. Gibbons and S. K. Estreicher, "Temperature dependence of phonon-defect interactions: phonon scattering vs. Phonon trapping", *Sci. Rep.*, vol. 6, pp. 32150-32160, 2016.
- [129] S. K. Estreicher, T. M. Gibbons, By. Kang, and M. B. Bebek, "Phonons and defects in semiconductors and nanostructures: Phonon trapping, phonon scattering, and heat flow at heterojunctions", *Journal of Applied Physics*, vol. 115, p. 012012, 2014.

- [130] H. Zhang, D. Zeng, and Z. Liu, "The law of approach to saturation in ferromagnets originating from the magnetocrystalline anisotropy", *J. Magn. Magn. Mater.*, vol.322, pp. 2375-2380, 2010.
- [131] Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials, ASTM E 92-82 (1997) , 1997.