Andrés David Ocampo Suárez

Caracterización Estructural, Morfológica e Hiperfina de Cintas de $La(Fe,Si,Ti)_{13}$ Para Aplicaciones de Refrigeración Magnética



FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Santiago de Cali, 2023



Caracterización Estructural, Morfológica e Hiperfina de Cintas de La(Fe,Si,Ti)$_{13}$ Para Aplicaciones de Refrigeración Magnética

Andrés David Ocampo Suárez

Trabajo de grado como requisito parcial para optar al título de Físico

Director:
Luis A. Rodríguez, Doctor en Ciencias Física

Codirector:
Hugo M. Sánchez, Doctor en Ciencias Física

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Santiago de Cali, 2023

A mis padres, mi familia y a todos aquellos que creyeron en mí,
este trabajo está dedicado con gratitud y amor.

Agradecimientos

Quiero expresar mi profundo agradecimiento a mis padres, cuyo amor infinito ha sido mi guía constante a lo largo de mi vida. Su presencia inquebrantable en cada fase de mi existencia y su esfuerzo incansable son las razones de mi ser y seguirán siéndolo. Son mi razón de ser.

A mi querida familia, agradezco su apoyo inquebrantable y su lealtad incondicional en todo momento. Me siento afortunado de compartir cada instante de mi vida con todos ustedes.

Mis directores de trabajo de grado, Luis Rodríguez y Hugo Martínez, merecen mi más sincera gratitud. Sus enseñanzas, paciencia y apoyo inquebrantable han hecho posible todo lo que he logrado hasta hoy.

No puedo pasar por alto agradecer a todos mis amigos y compañeros de carrera. Cada uno de ustedes ha contribuido a mi felicidad y crecimiento a lo largo de este viaje.

Por último, quiero destacar el esfuerzo incansable de mi novia, Margareth, en la labor de traducir este trabajo de PDF a Word para su revisión. Su contribución invaluable fue fundamental para culminar este proyecto.

Resumen

El efecto magnetocalórico consiste en un cambio de temperatura adiabático que presenta un material magnético por las variaciones de un campo magnético aplicado a una temperatura específica llamada temperatura crítica. Uno de los materiales más utilizados es el compuesto $La(Fe,Si)_{13}$ por sus propiedades magnetocalóricas, sin embargo, su baja temperatura crítica, $T_C \sim -78$ ^{o}C, le resta posibilidades de una futura aplicación doméstica. Por esta razón se realizan dopajes con H, aumentando su temperatura crítica alrededor del ambiente, pero, disminuyendo sus propiedades mecánicas como la ductilidad. En este trabajo de grado, se realizaron cintas del compuesto $LaFe_{11.57}Si_{1.43}$ dopadas con Ti y se estabilizó la fase 1:13 mediante un tratamiento térmico de 1 h a 1100 ^{o}C. Se caracterizaron las cintas por Difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) con un 13 %, 7 %, 8 %, 0 % y 17 % de porcentaj en peso de la fase 1:13 estabilizada para los valores de $x = 0,\ 0.05,\ 0.10,\ 0.15,\ 0.20$, respectivamente. Microscopia electrónica de barrido junto con un análisis de Espectroscopía de energía de rayos X dispersada (SEM/EDS, por sus siglas en inglés) en la que se observaron partículas muy brillantes asociadas a posibles La_2O_3 formados en el proceso de fabricación de las muestras. Espectroscopía Mössbauer a través de la cual se obtuvo un porcentaje de área relativa asociada a la fase 1:13 de 18 %, 9 %, 10 %, 3 % y 23 % para los valores de $x = 0,\ 0.05,\ 0.10,\ 0.15,\ 0.20$, respectivamente. El área relativa faltante corresponde a impurezas de bcc-Fe(Si,Ti) desordenada.

Palabras clave— $La(Fe,Si)_{13}$, efecto magnetocalórico, difracción de rayos x, Espectroscopía Mössbauer, microscopía electrónica de barrido, análisis de Espectroscopía de energía de rayos X dispersada

Índice general

1. Introducción **1**
1.1. Antecedentes . . . 2
1.1.1. La($Fe_{13-x}Si_x$) . . . 2
1.1.2. Dopaje con Ti . . . 4
1.1.3. Cintas de La($Fe_{13-x}Si_x$) . . . 4

2. Objetivos **7**
2.1. General . . . 7
2.2. Específicos . . . 7

3. Marco Teórico **9**
3.1. Compuesto La($Fe_{13-x}Si_x$) . . . 9
3.1.1. Fase 1:13 . . . 9
3.1.2. Estructura . . . 10
3.1.3. Sistema Cúbico . . . 10
3.1.4. Posiciones de Wyckoff . . . 10
3.1.5. Estructura del La(Fe,Si)$_{13}$ . . . 10
3.2. Técnicas de caracterización . . . 11
3.2.1. Difracción de rayos X . . . 11
3.2.2. Espectroscopía Mössbauer . . . 13
3.2.3. Microscopía electrónica de barrido . . . 16
3.3. Melt-Spinning . . . 17

4. Metodología **19**
4.1. Obtención de las muestras . . . 19
4.1.1. Producción de bulk de $LaFe_{11.57-x}Si_{1.43}Ti_x$ . . . 19
4.1.2. Producción de cintas de $LaFe_{11.57-x}Si_{1.43}Ti_x$ . . . 20
4.2. Caracterización del material . . . 22
4.2.1. DRX . . . 22
4.2.2. SEM/EDS . . . 22
4.2.3. Espectroscopía Mössbauer . . . 23

5. Resultados y análisis **25**
5.1. Difracción de rayos X . . . 25

5.2. Microscopía electrónica de barrido 27
5.2.1. Análisi EDS 28
5.3. Espectroscopía Mössbauer 31
5.4. Análisis comparativo 35

6. Conclusiones **37**

Índice de figuras **39**

Índice de tablas **43**

Referencias **45**

Capítulo 1

Introducción

La refrigeración magnética es un sistema termodinámico y magnético basado en el efecto magneto-calórico [1], el cual consiste en el cambio de temperatura adiabática que experimenta un material magnético debido a un campo magnético variable tal como se esquematiza en la Figura 1.1.

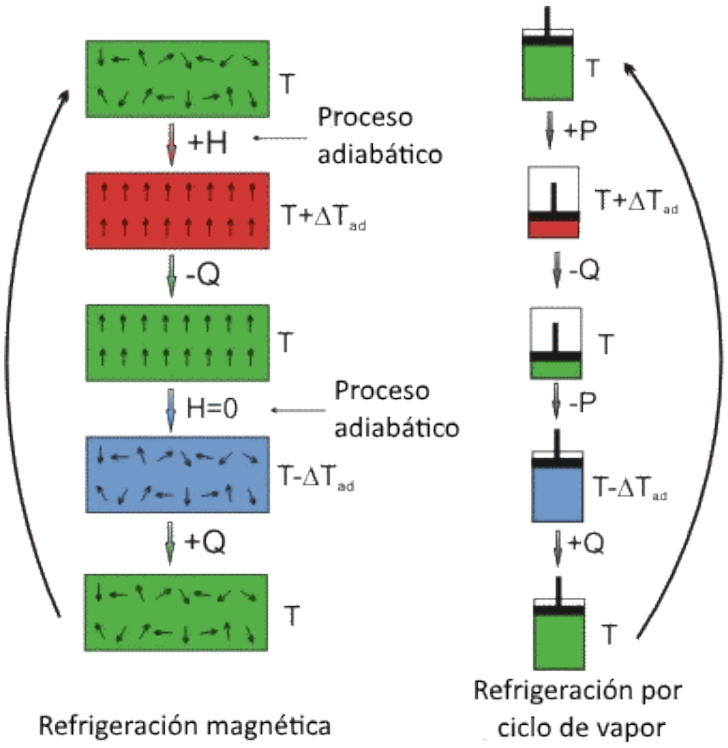


Figura 1.1: Diagrama esquemática de un ciclo de refrigeración magnética [2].

En este tipo de materiales, la entropía magnética varía de acuerdo al acople entre las subredes magnéticas y el campo magnético. Ya que este sistema se desarrolla a entropía constante, se genera un proceso reversible en el que se aplica un campo magnético para disminuir la entropía magnética del material, produciendo así un aumento adiabático de la temperatura. De forma contraria, al

quitar el campo magnético, la temperatura del material disminuye [3]. Continuando con el ciclo, cuando el sistema aumenta su temperatura, se aplica un fluido refrigerante para que el material magnético esté en equilibrio térmico con el sistema. Así, al quitar el campo magnético, el material magnetocalórico reducirá su temperatura por debajo de la temperatura del refrigerante como se observa en la Figura 1.1. Una vez en ese estado, este es utilizado para enfriar el objeto de interés. Finalmente, se aísla el imán magnetocalórico y se repite el ciclo de la Figura 1.1 [1].

A la fecha, los materiales que presentan mejores propiedades magnetocalóricas son los tipo $RT_{13-x}M_x$ en su fase 1:13 con una estructura tipo $NaZn_{13}$ [4], donde, R se refiere a una tierra rara, T a un metal de transición y M a un metal estabilizador. Estos poseen grandes momentos magnéticos, grandes cambios de entropía magnética y temperatura adiabática y una gran magnetostricción isotrópica [5–8]. En este trabajo se estudió el compuesto base $LaFe_{11.57}Si_{1.43}$, el cual, posee un cambio de entropía magnética y temperatura adiabática de $\Delta S_M = -28\ J(kgK)^{-1}$ y $\Delta T_{ad} = 8.1\ K$, respectivamente, a una temperatura crítica $T_C = -78\ ^{o}C$ y un cambio del campo magnético de 0 a 2 T, conservando su estructura cúbica tipo $NaZn_{13}$ al cambiar de fase [9].

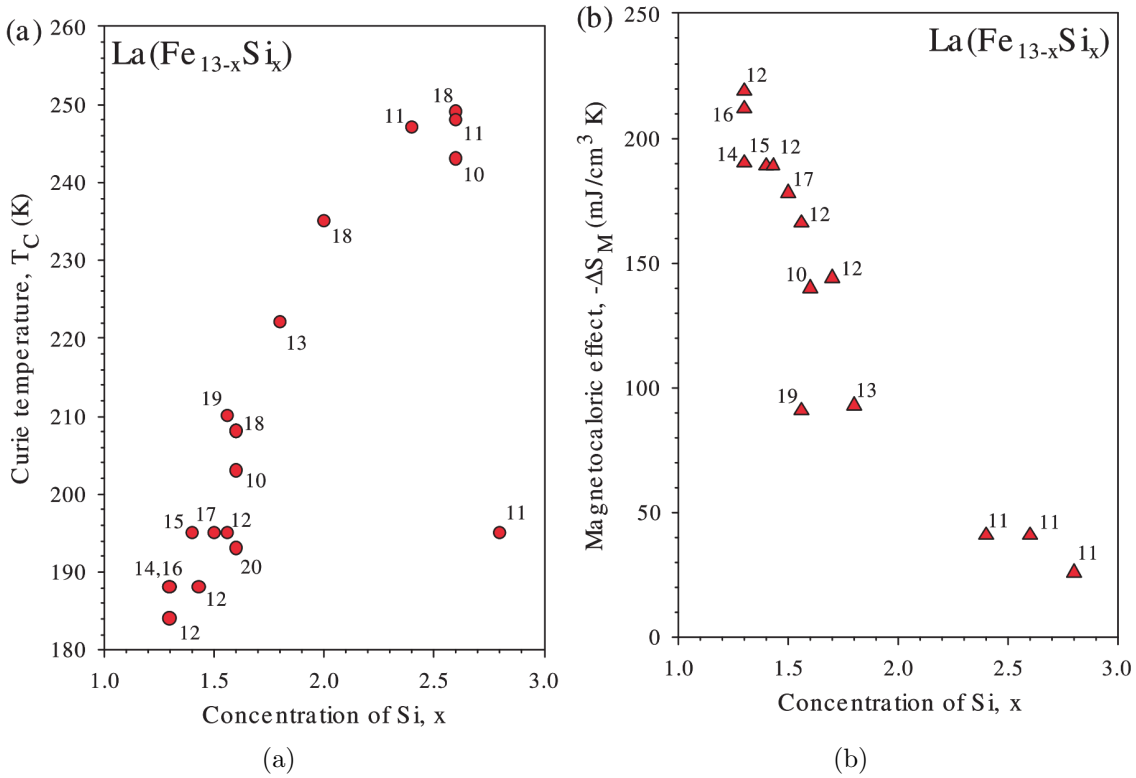
La baja T_C del compuesto $LaFe_{11.57}Si_{1.43}$, con respecto a la temperatura ambiente, lo hace inviable como refrigerante doméstico. Una forma de aumentar la temperatura crítica alrededor de la ambiente es hidrogenando el compuesto. Sin embargo, esto ocasiona la disminución de sus propiedades mecánicas como la ductilidad del material por la fragilidad inherente y el agrietamiento por hidrógeno [7, 10]. Es por esto que el Ti aparece como un dopante de interés, ya que este dispone de alta ductilidad, alta resistencia a la corrosión, gran resistencia mecánica, baja densidad y un radio atómico de 160 pm que facilita el dopaje sustitucional de los sitios de Fe en la estructura 1:13 [11]. De esta forma, en este trabajo de grado, se estudió como el Ti afecta la estructura cúbica de las cintas de $LaFe_{11.57}Si_{1.43}$ fabricadas en un Melt-Spinning home-made. También se estudió la composición y la morfología de esta mediante técnicas de caracterización de XRD, SEM/EDS y Espectroscopía Mössbauer, respectivamente.

1.1. Antecedentes

1.1.1. $La(Fe_{13-x}Si_x)$

En la Figura 1.3 se muestran los materiales magnetocalóricos más estudiados, entre ellos se encuentran la familia de los lantánidos en fases de Laves RM_2, donde R hace referencia a las tierras raras, por su sigla en inglés, y M = Al, Co y Ni, la 5:4 $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$. Las aleaciones basdas en Mn como $Mn(As_{1-x}Sb_x)$, $MnFe(P_{1-x}As_x)$. Las manganitas $R_{1-x}M_xMnO_3$ con M = Ca, Sr y Ba, finalizando con la familia 1:13 $La(Fe_{13-x}Si_x)$, estudiada en este trabajo [12].

Este último se ha convertido en un candidato prometedor por sus propiedades magnetocalóricas y bajo costo [1, 9, 13, 14]. Con la intención de aumentar la temperatura crítica, los primeros estudios realizados se basaron en el aumento de la concentración del Si como se observa en la Figura 1.2(a). En este estudio se reportaron valores de la T_C y $-\Delta S_M$ en función de la concentración del Si obtenidos en diferentes estudios, Figura 1.2(a) y 1.2(b), respectivamente. Esto mostró que el aumento de la concentración del Si logró aumentar la T_C del material hasta un máximo de 250 K pero disminuyó el $-\Delta S_M$ notoriamente.



(a) (b)

Figura 1.2: (a) Aumento de la T_C del La($Fe_{13-x}Si_x$) a medida que se incrementa la concentración de Si. (b) Disminución de la ΔS_M del La($Fe_{13-x}Si_x$) cuando el contenido de Si es mayor. Cada número corresponde al artículo que reporta el compuesto con dichos valores, estos están referenciados en [12].

Para la família La($Fe_{13-x}Si_x$), se ha reportado que el aumento en la concentración del Si ayuda a la estabilización de la estructura cúbica de la fase 1:13, sustituyendo en los sitios del Fe_2 [15]. Aunque, estudios reaizados por Wang et al. [16] mostraron que el Si también sustituye sitios del Fe_1. No obstante, para valores de $x = 2.6$, el material presenta transiciones magnéticas de segundo orden, disminuyendo así ΔS_M como se observa en la Figura 1.2 b), aunque para mayores valores de x la T_C del compuesto crece (Figura 1.2 a)) [12]. Adicionalmente, la transición metamagnética de electrones iterantes (IEM, por sus siglas en inglés), solo ocurre para $1.3 < x < 2.08$. Esta transición IEM, es la que permite un cambio magnético de primer orden del estado paramagnético al estado ferromagnético, mediante la aplicación de un campo magnético externo alrededor de la T_C [17].

Como posible solución a la problemática de obtener una T_C alrededor de la temperatura ambiente y mantener las propiedades magnetocalóricas del material, destacan hasta la fecha dopantes tipo $LaFe_{11.0}M_{0.5}Si_{1.5}$ con M = Cu, Ni, Mg y la hidrogenación La($Fe_{13-x}Si_x$)H_y [12, 18]. De los estudios referentes a los dopantes anteriores se concluye que el aumento de la T_C trae consigo una disminución de las propiedades magnetocalóricas, como es el caso del Ni con un valor de $T_C = 252$ K pero con un $\Delta S_M = -8\ J(kgK)^{-1}$. Por otro lado, la hidrogenación de este compuesto, como se observa en la Figura 1.3, muestra una T_C de hasta 340 K, es decir, con una transición magnética de primer orden a una temperatura tres veces mayor que la del ambiente con un $\Delta S_M = -20\ J(kgK)^{-1}$ [1, 12].

Sin embargo, los enlaces de hidrógeno generados en el proceso, provocan pérdidas en las propiedades mecánicas de la aleación [10]. Esto genera fracturas en el material con unos pocos ciclos de

refrigeración magnética, haciendo que el material se vuelva inviable para aplicaciones domésticas, alimentarias, tecnológicas, entre otras.

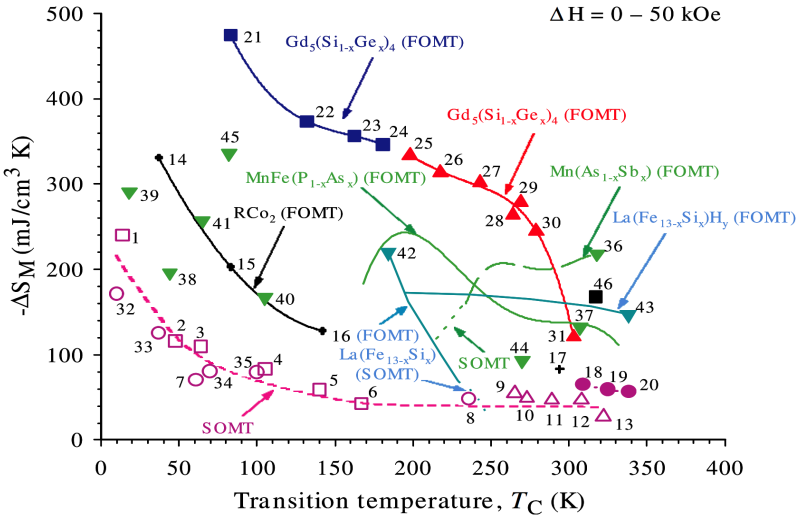


Figura 1.3: Temperatura de Curie (T_C) en la que se presenta la transición magnética de primer orden (FOMT), por sus siglas en inglés, y de segundo orden (SOMT), por sus siglas en inglés, para diferentes materiales magnetocalóricos sometidos a un campo magnético inicial de 0 Oe y final de 50 kOe con su respectivo ΔS_M [12].

Es por esto que se plantea el Ti como un dopante prometedor, ya que mejora la ductilidad, resistencia a la corrosión, entre otras propiedades mecánicas en las aleaciones que lo contienen [19].

1.1.2. Dopaje con Ti

El presente trabajo es un estudio reciente del $LaFe_{11.57}Si_{1.43}$ dopado con Ti, en el que no se encuentra información al respecto del sistema. Un material magnetocalórico, al cual se le ha realizado un estudio con dopaje de Ti es el $Gd_{5-x}Ti_xSi_2Ge_2$. A este compuesto se le reemplazaron átomos de Gd (tierra rara) por átomos de Ti para valores de $x = 0,\ 0.05\ y\ 0.10$, mostrando un aumento de la T_C y ΔT_{ad} de 271 K a 293 K y de 1.5 K a 1.63 K para $\Delta H = 13.5$ kOe, respectivamente, en enfriamiento, para $x = 0.05$ y una disminución de ΔS_M de 5.2 J/kg K a 1.7 J/kg K, en el mismo proceso, para un campo magnético aplicado de 10 kOe [11]. En el mismo artículo se explicó que esta disminución en el cambio de entropía magnética es debido al desacople de la transición de fase magnética y estructural que se promueve en la aleación, lo que produjo un cambio estructural de la red monoclínica del $Gd_5Si_2Ge_2$ a una ortorrómbica y una transición magnética de primer a segundo orden [11].

1.1.3. Cintas de $La(Fe_{13-x}Si_x)$

Para obtener la fase 1:13 del $La(Fe_{13-x}Si_x)$ en bulk, es necesario realizar un tratamiento térmico a 1100 °C entre 6 a 31 días [13]. Sin embargo, al reducir el tamaño de grano, mediante la producción de cintas via Melt-Spinning, el tiempo requerido para establizar la fase magnetocalórica disminuye a 1 h. Este proceso, además de ser rápido, ya que solo toma entre 1 a 2 h en producir las cintas; también es eficiente en la obtención de la fase deseada, puesto que, el lado de la cintas que ha

tocado directamente la rueda, a una velocidad de 30 m/s, promueve la estabilización de la fase 1:13 [14].

Capítulo 2

Objetivos

2.1. General

Estudiar las propiedades estructurales, morfológicas e hiperfinas de cintas de $LaFe_{11.57-x}Si_{1.43}Ti_x$, con $x = 0,\ 0.05,\ 0.10,\ 0.15,\ 0.20$.

2.2. Específicos

- Producir cintas de $LaFe_{11.57-x}Si_{1.43}Ti_x$, con $x = 0,\ 0.05,\ 0.10,\ 0.15,\ 0.20$ y estabilizar la fase 1:13.
- Caracterizar hiperfina, morfológica y estructuralmente las cintas de $LaFe_{11.57-x}Si_{1.43}Ti_x$, con $x = 0,\ 0.05,\ 0.10,\ 0.15,\ 0.20$.

Capítulo 3

Marco Teórico

3.1. Compuesto La($Fe_{13-x}Si_x$)

3.1.1. Fase 1:13

La fase del compuesto La($Fe_{13-x}Si_x$) con estructura cúbica tipo $NaZn_{13}$ (τ_1) se estabiliza para concentraciones de Si en el rango de $1.3 \leq x \leq 2.73$ (Figura 3.1), en donde, la temperatura de Curie T_C es proporcional a la cantidad de Si en el sistema [20].

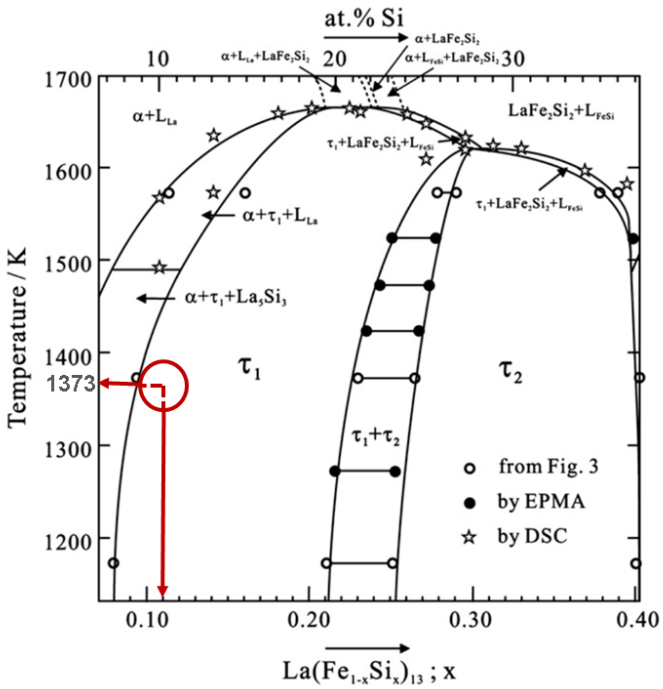


Figura 3.1: Diagrama de fase del La($Fe_{1-x}Si_x)_{13}$ en el que se muestra con flechas y una circunferencia de color rojo la concentración y temperatura del La($Fe_{1-x}Si_x)_{13}$ que se produjo en este trabajo. La concentración atómica de los metales de transición en esta figura se encuentra normalizada. Por tal motivo, todos los valores referenciados respecto a esta figura se han multiplicado por 13.

Por otro lado, alrededor de $x = 1.82$, se presenta una transición de primer orden entre los estados paramagnético y ferromagnético a una temperatura T_0, en la cual ocurre una IEM debida a los electrones deslocalizados del hierro en su capa *3d* [21, 22], con un aumento en T_0 para $x \leq 1.82$ [17, 23]. De esta forma, en la región de temperatura entre T_C y T_0, se presenta un gran ΔS_M debido a la transición IEM, haciendo que la fase τ_1, presente un excelente efecto magnetocalórico sobre un rango de temperatura amplio [9].

Por este motivo, el valor $x = 1.43$ se encontró como un buen candidato en el rango de composición para la obtención de la fase τ_1 y alrededor del valor con menor cantidad de Si en el que se presenta la transición IEM. Esta última es relevante debido a que promueve un excelente efecto magnetocalórico [9].

3.1.2. Estructura

3.1.3. Sistema Cúbico

Se caracteriza por tener tres vectores de base de igual longitud y ángulos internos de 90° [24]. Este sistema presenta una simetría rotacional de 3 ejes de cuatro pliegues (C_4), una simetría de reflexión en tres planos perpendiculares y una simetría de inversión en el centro del cristal. En términos de su estructura cristalina, puede existir en tres formas principales: celda simple (P), centrada en el cuerpo (I) y centrada en las caras (F), denotadas como *Pm3m*, *Im3m* y *Fm3m*, respectivamente. Estas diferentes formas se distinguen por los vectores de traslación adicionales que describen las posiciones de los átomos en la red [24–27].

3.1.4. Posiciones de Wyckoff

Existen varias maneras de caracterizar los grupos espaciales. Una de ellas es mediante la utilización de los puntos en la estructura cristalina que son equivalentes con respecto a las operaciones de simetría del grupo espacial. Estos puntos reciben el nombre de puntos cristalográficos, y el conjunto de estos se denomina órbitas cristalográficas, las cuales se denotan con letras romanas de la a a la k [26].

De esta manera, nace una notación para identificar las operaciones de simetría que hacen que estos puntos sean equivalentes, así como la cantidad de ellos que son similares bajo estas operaciones. Así, los puntos de red de una estructura cristalina pueden ser identificados mediante las operaciones de simetría que estos tengan en común, utilizando la letra representativa de la órbita cristalográfica del grupo espacial al cual pertenezca la red y un número que indica cuántos puntos del cristal pertenecen a esa órbita. Por ejemplo, si un punto de red se identifica como *2a* quiere decir que existen dos puntos cristalográficos pertenecientes a la órbita cristalográfica a asociada a dicho grupo espacial [27]. Para el caso del La($Fe_{13-x}Si_x$), se tienen tres órbitas cristalográficas: la a, la b y la i. En la órbita a y la b se tienen 8 puntos de red, mientras que en la i se tienen 96. De esta forma, estos puntos de red se denotan como *8a*, *8b* y *96i* [4, 15]. Esta combinación entre números y letras se conoce como posición de Wyckoff [27].

3.1.5. Estructura del La(Fe,Si)$_{13}$

La estructura de la fase 1:13 (τ_1) es cúbica tipo $NaZn_{13}$ [15]. En dónde, el La, brinda su capa 4f para dar propiedades magnéticas al compuesto y se ubica en la posición de Wyckoff 8a en $(1/4, 1/4, 1/4)$. El Fe, ubicado en los sitios 8b (Fe1) y 96i(Fe2), da propiedades de metal de transición permitiendo

la transición ferromagnética IEM. Finalmente, se encuentra el Si como elemento estabilizador de la fase 1:13 y comparte los sitios del (Fe2) (Figura 3.2) [4, 15].

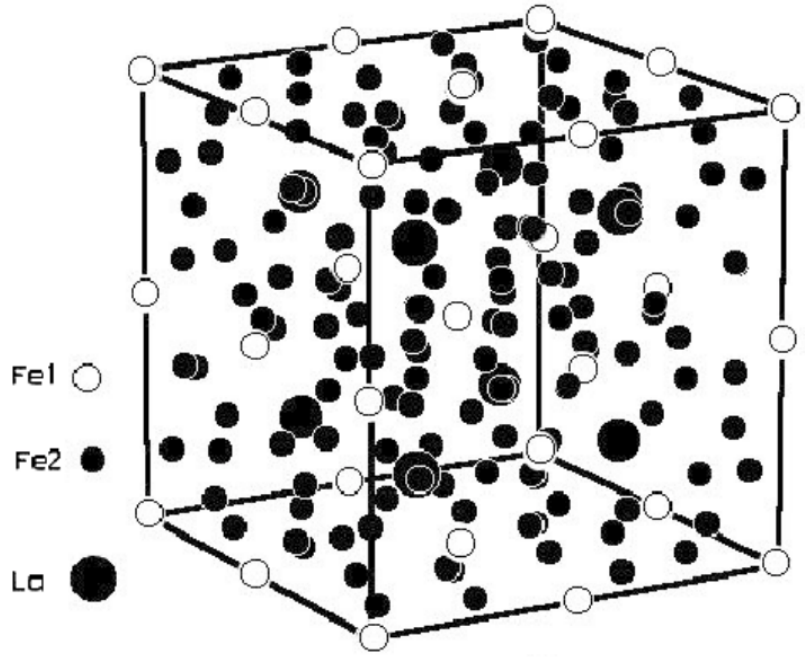


Figura 3.2: Celda unitaria del compuesto $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$, en donde, los átomo de La ocupan los sitios 8a, el Fe1 los sitios 8b y el Fe2 junto con el Si, ocupan los sitios 96i [15].

Esto último toma relevancia en cuanto a la aplicación del material como refrigerante magnético, ya que, al aumentar la concentración de Si aumenta la T_C del material y disminuye el cambio de anisotropía magnética, de hecho, para cantidades de Si de $x > 2.6$ se ha observado que la transición IEM pasa de ser de primer orden a ser de segundo orden [15].

3.2. Técnicas de caracterización

3.2.1. Difracción de rayos X

A medida que se busca observar la materia en escalas cada vez más reducidas, como en el nivel nanométrico, se requieren fotones de alta energía, lo que equivale a longitudes de onda más cortas, del orden de los nanómetros [28]. Por ejemplo, para dimensiones del orden de micrómetros, se necesitan longitudes de onda en la escala de nanómetros o picómetros, como los rayos X. Por esta razón, la interacción de los rayos X con la materia se emplea para investigar diversas propiedades microscópicas de un objeto de interés, como la estructura de materiales cristalinos mediante la ley de Bragg [24].

En este proceso, los rayos X se generan mediante un tubo de rayos catódicos, como se ilustra en la Figura 3.3. Los electrones que se desprenden del cátodo debido al efecto termoiónico son acelerados por una diferencia de potencial hasta alcanzar el ánodo o blanco, lo que provoca la emisión de rayos X (Figura 3.3) [24, 28].

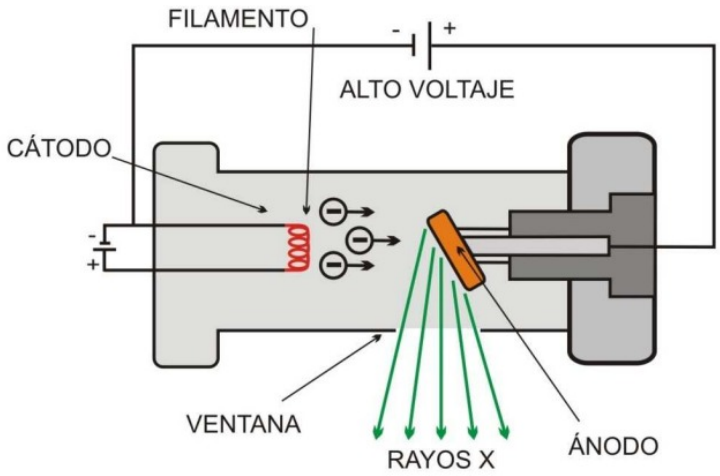


Figura 3.3: Diagrama esquemático de la producción de rayos X en un tubo de rayos catódicos [24]

Estos rayos X exhiben un espectro continuo debido a la desaceleración causada por los iones positivos del ánodo sobre los electrones acelerados del cátodo. Adicionalmente, estos fotones también presentan un espectro discreto, resultado del desplazamiento orbital que ocurre cuando un electrón acelerado del cátodo, con la energía suficiente, expulsa un electrón de alguna de las capas internas del ánodo, dejando el átomo en un estado excitado. Después, un electrón de una capa superior ocupa dicha vacancia de la capa interna y libera un fotón de rayos X en el proceso [24, 28].

Después de atravesar un conjunto de filtros y colimadores, estos haces de fotones emergen de forma paralela y monocromática, interactuando con el material según se muestra en la Figura 3.4. Dado que el material está compuesto por redes de Bravais, la distancia entre los cristales es constante, como se aprecia en la Figura 3.4 para las líneas de átomos A, B y C [24, 25].

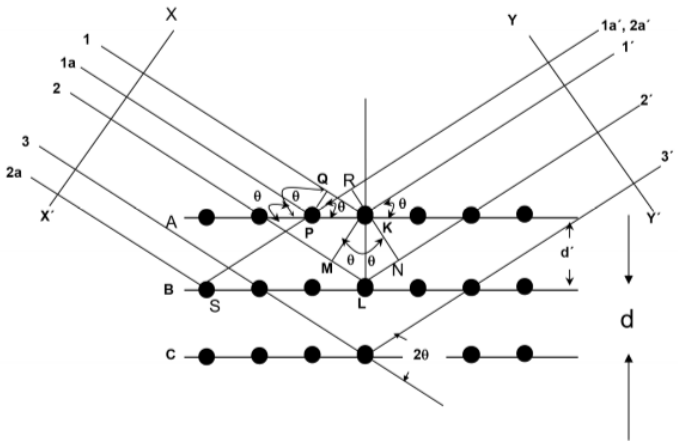


Figura 3.4: Diagrama esquemático de la ley de Bragg [24].

En consecuencia, los haces que inciden bajo un ángulo θ, son dispersados en diversas direcciones. Sin embargo, aquellos que se reflejan desde un plano h, k, l, con el mismo ángulo θ, e interfieren constructivamente, son los que cumplen la ley de Bragg [28].

$$2d \sin\theta = n\lambda \tag{3.1}$$

Estos últimos son detectados por un equipo de difracción de rayos X. De esta manera, se forma un espectro característico (difractograma) del material como se observa en la Figura 3.5. Del difractograma se puede obtener información sobre la estructura cristalina del material determinando las distancias interplanares mediante la ley de Bragg y las intensidades relativas de los picos característicos [24].

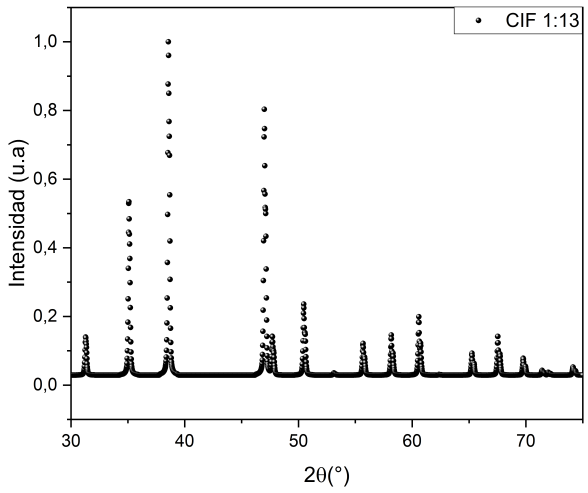


Figura 3.5: Difractograma correspondiente a la fase 1:13 del $LaFe_{11.57}Si_{1.43}$.

3.2.2. Espectroscopía Mössbauer

La cuantización de los niveles energéticos de los núcleos atómicos, permite la absorción de rayos γ resonantes provenientes de una fuente radiactiva [29]. Esta fuente radiactiva decae debido a la desexcitación de sus núcleos atómicos, dando lugar a la emisión de rayos γ con energías discretas y específicas [30, 31]. Esta energía es absorbida por los núcleos atómicos de la misma especie en la muestra que se pretende estudiar (Figura 3.6) [32].

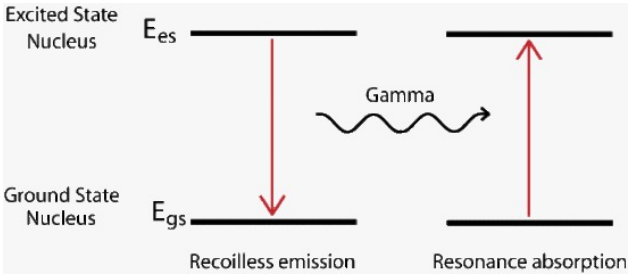


Figura 3.6: Absorción resonante de fotones γ [33].

A medida que estos núcleos atómicos se desexcitan, emiten un fotón γ con energía modificada. Esto

se debe a que los niveles energéticos de los núcleos en la muestra son influenciados por los átomos vecinos de elementos diferentes [31].

Las interacciones entre los núcleos absorbentes y su entorno se estudian a través del análisis del espectro medido. Estas interacciones son denominadas interacciones hiperfinas:

- **Desvío Isomérico:**
  El desvío isomérico proporciona información acerca del estado de valencia del absorbente [34]. La variación de energía medida está directamente relacionada con los electrones de la capa S, y puede verse afectada por el apantallamiento y/o los electrones de capas más externas [33, 34]. Este valor puede ser positivo o negativo (ver Figura 3.7) y se emplea para calibrar la referencia de la fuente utilizada en la medición de la muestra [32].

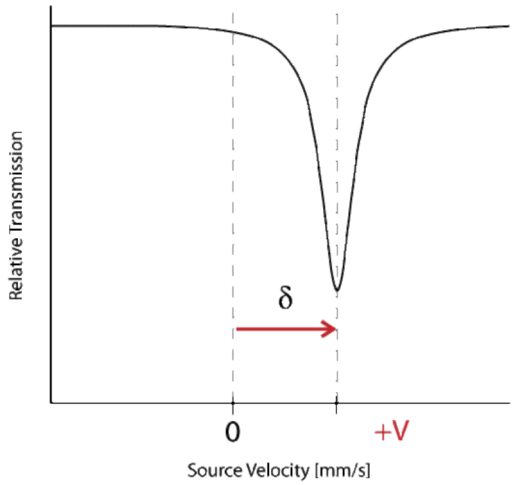


Figura 3.7: Iluestración del desvío isomérico que presenta una muestra al ser medida con una fuente emisora de rayos γ de la misma especie [33].

- **Interacción Cuadrupolar:**

  Para una fuente de ^{57}Co que decae en ^{57}Fe, emitiendo fotones γ, el Hamiltoniano de la interacción cuadrupolar de un núcleo excitado está dado por la expresión [29, 31].

$$H_Q = \frac{eQV_{ZZ}}{12}\left[3I_Z^2 - I(I+1) + \eta\left(I_X^2 - I_Y^2\right)\right] \tag{3.2}$$

  En donde e es la carga del electrón, Q el momento cuadrupolar, V_{ZZ} la componente en Z del potencial eléctrico, I número cuántico asociado al momento angular total, I_i componentes de I con $i = X, Y, Z$ y η parámetro de asimetría [31, 33].

  Así, los estados nucleares excitados presentan una degeneración doble en ausencia de interacciones magnéticas [31, 33]. Para $\eta = 0$, los niveles de energía adoptan los números cuánticos $m_{es} = \pm 3/2, \pm 1/2$, siendo $\pm 3/2$ el nivel energético más alto como se observa en la Figura 3.8 [29, 31].

  La diferencia energética entre los dos niveles energéticos de la Figura 3.8 se obtiene de la ecuación 3.2 [29, 31], teniendo que.

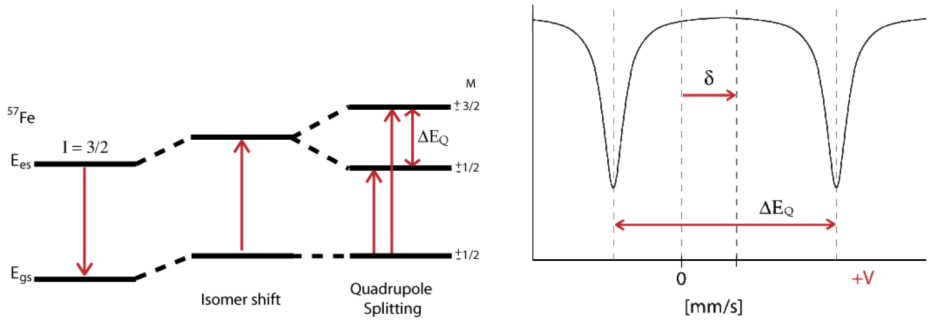


Figura 3.8: Diagrama de energía y correspondiente espectro de la interacción cuadrupolar de un núcleo de ^{57}Fe [33].

$$\Delta E_Q = \frac{eQV_{XX}}{2}\sqrt{1+\frac{\eta^2}{3}} \tag{3.3}$$

- **Interacción Dipolar Magnética:**

  Para núcleos con $I \neq 0$, se produce una interacción dipolar con un campo magnético **H**. Esta interacción se describe mediante el hamiltoniano [30, 31].

$$H_M = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} \tag{3.4}$$

  Tomando la dirección z para el campo magnético, los valores propios de la expresión previa (Ec. 3.4) se describen mediante la ecuación [31].

$$E_M(m_I) = g_N \beta_N H_0 m_I \quad , \; con \; m_I = I, I-1, ..., -I \tag{3.5}$$

  Donde, g_n es el factor de Landé y β_n el magnetón de Bohr.

  Para el núcleo ^{57}Fe, el nivel fundamental de energía $I_{gs} = 1/2$ presenta una degeneración doble, mientras que el nivel excitado $I_{es} = 3/2$ presenta una degeneración cuádruple, lo que resulta en seis niveles energéticos posibles, como se muestra en la Figura 3.9 [29, 31, 33].

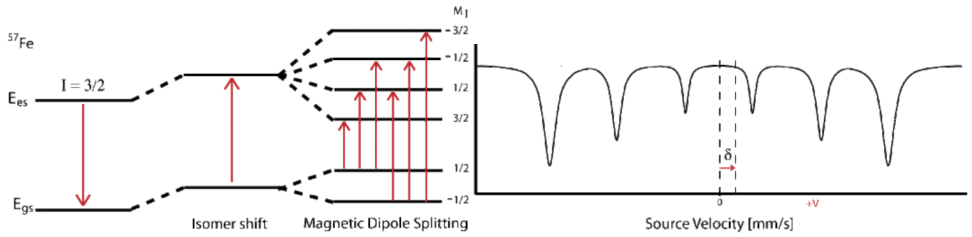


Figura 3.9: Diagrama de energía y correspondiente espectro de la interacción magnética de un núcleo de ^{57}Fe [33].

La diferencia energética entre los dos niveles energéticos de la Figura 3.9 se obtiene de la ecuación 3.2 [29, 31], teniendo que.

$$\Delta E = g_n \beta_n B_{eff} \tag{3.6}$$

3.2.3. Microscopía electrónica de barrido

La interacción entre un haz de electrones incidentes y los electrones de los orbitales atómicos de una muestra, da lugar a múltiples tipos de interacción, tales como electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X característicos, cátodoluminiscencia, corriente absorbida y electrones transmitidos, como se muestra en la Figura 3.10.

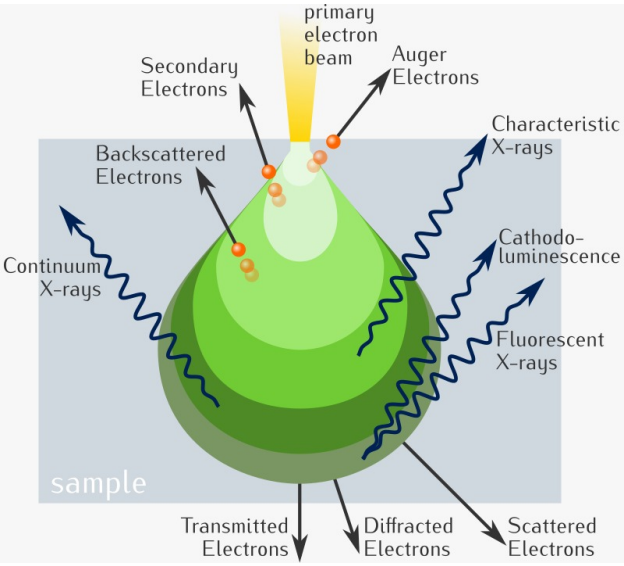


Figura 3.10: Interacción de electrones primarios con la materia [35].

La imagen obtenida mediante SEM se forma principalmente con tres componentes: los electrones secundarios, emitidos desde las capas atómicas de la muestra debido a colisiones con electrones del haz primario, como se aprecia en la Figura 3.11.

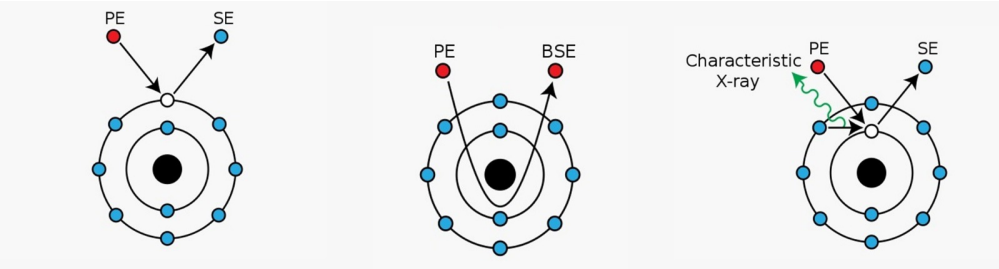


Figura 3.11: Producción de electrones secundarios, retrodispersados y rayos X característicos mediante un haz primario de electrones [35].

Los electrones retrodispersados, que se originan por la desviación de los electrones primarios debido a los núcleos atómicos del objeto en estudio; y los rayos X característicos, generados cuando un electrón secundario crea una vacancia en un orbital atómico, siendo ocupada por otro electrón de una capa superior, lo cual resulta en la emisión de un fotón con longitud de onda relacionada a la diferencia de energía entre los orbitales, como se ilustra en la Figura 3.11. Este último también es utilizado para realizar EDS [36].

El haz primario de electrones se genera a partir de un filamento de tungsteno mediante efecto termoiónico. Estos electrones son luego focalizados por un conjunto de lentes condensadoras y colimadores para que puedan interactuar con la muestra, como se aprecia en la Figura 3.12. Posteriormente, todas las partículas generadas, debido a la interacción del haz primario con la muestra, son detectadas por dispositivos específicos diseñados para capturar cada una de las señales emitidas por estas partículas (Figura 3.12). Formando así la imagen SEM de la muestra.

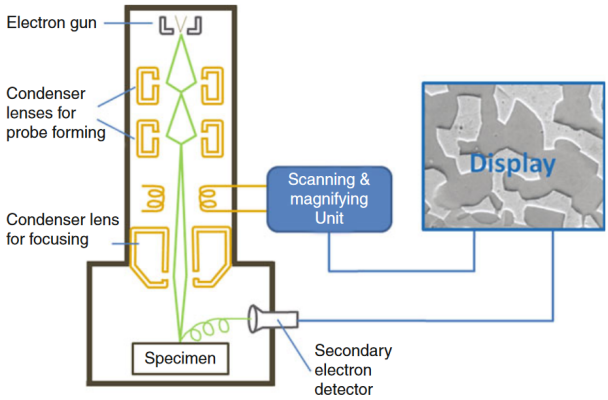


Figura 3.12: Diagrama esquemático de la producción del haz primario de electrones y generación de imagen SEM [36].

3.3. Melt-Spinning

En una cámara de alto vacío se encuentra una bobina de cobre por la que pasa una corriente eléctrica variable que induce, por ley de inducción de Faraday, un campo magnético varibale. En el centro de esta bobina se encuentra un crisol de cuarzo con la muestra sobre la cual el campo magnético variable genera una corriente eléctrica perpendicular a este, estas corrientes son conocidas como corrientes de Eddy y su producción se ilustran en la Figura 3.13 [37].

Es así como un fluido a alta temperatura es producido dentro del crisol y enfriado a velocidades comprendidas entre 10^4 y 10^7 K/s al entrar en contacto con una rueda de cobre [38]. Esta rueda gira a alta velocidad, como se ilustra en la Figura 3.14. El fluido desciende en forma de hilo debido a la inyección de un gas inerte, como el argón y es solidificado en forma de cinta al interactuar con la rueda, que se encuentra a temperatura ambiente, permitiendo un enfriamiento rápido.

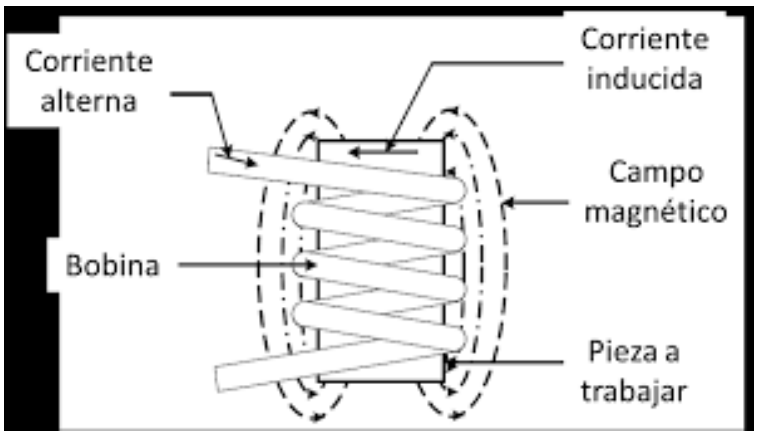


Figura 3.13: Diagrama esquemático de las corrientes de Eddy generadas por un campo magnético variable inducido por una corriente alterna que alimenta una bobina de cobre [37].

El principio físico detrás de este proceso se describe mediante la ecuación $R_C = \frac{T_m - T_r}{\Delta t}$, donde T_m y T_r representan la temperatura de la aleación fundida y la temperatura del medio refrigerante (rueda), respectivamente, y Δt es el intervalo de tiempo en el que ocurre la transferencia de calor.

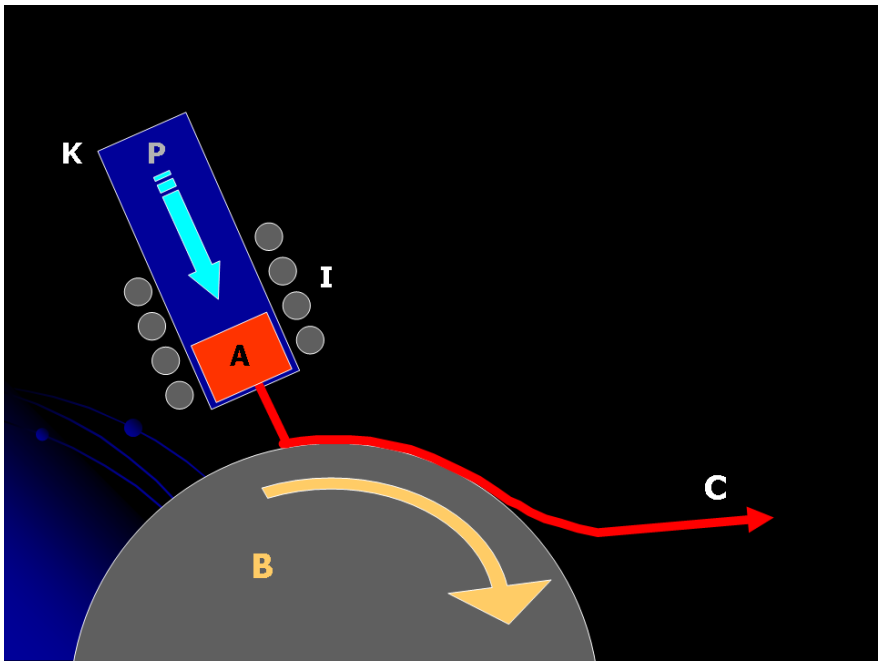


Figura 3.14: Diagrama esquemático de la producción de cintas utilizando la técnica Melt-Spinning [39].

La idea es mantener una diferencia de temperatura significativamente grande, es decir, $T_m - T_r \gg \Delta t$, con el objetivo de preservar las propiedades estructurales del material a la temperatura de fusión. Por este motivo, se utiliza un material conductor en la rueda, como el cobre, para aumentar la diferencia de temperatura, y se emplea una alta velocidad para reducir el tiempo de contacto [40].

Capítulo 4

Metodología

4.1. Obtención de las muestras

4.1.1. Producción de bulk de $LaFe_{11.57-x}Si_{1.43}Ti_x$

Para la fabricación de la aleación, se realizó primeramente, un cálculo estequiométrico para cada valor de x, hallando la cantidad necesaria de cada elemento para cada composición (Tabla 4.1). Dado que la muestra se va a realizar por el método de fundición, se calculó un 10 % adicional de lantano (La) previendo las pérdidas en el proceso [13].

Tabla 4.1: Estequiometría para la fabricación de las muestras en bulk con un exceso del 10 % de La.

		Masa (g ± 0.0001 g)					
Muestra	x	La+10 %	La	Fe	Si	Ti	Masa total con exceso
1	0	0.4695	0.4268	1.9854	0.1234	0.0000	2.5783
2	0.05	0.4630	0.4209	1.9494	0.1217	0.0073	2.5414
3	0.1	0.4797	0.4361	2.0110	0.1261	0.0150	2.6318
4	0.15	0.4666	0.4242	1.9475	0.1226	0.0219	2.5587
5	0.2	0.4622	0.4202	1.9207	0.1215	0.0290	2.5334

Cada bulk se fabricó con una pastilla de Fe, Si y Ti, excepto para $x = 0$, que es de solo Fe y Si, y un pequeño bloque de La al 99.5 %. La pastilla fue hecha con precursores en polvo de alta pureza de Fe al 99.9 %, nanopolvos de Si al 99.9 % y fragmentos de Ti provenientes de un bulk hecho con un precursor en polvo de alta pureza esféricos al 99.9 %. Luego, todos los componentes de la pastilla fueron colocados en un troquel Specac FTIR de 13 mm de diámetro, al cual se le aplicó una presión de 7 ton en una prensa manual hidráulica Specac de 25 ton durante 30 min. El bloque de La permaneció en un horno de arco ARCTHERM AN-10000 a una presión de 500 mbar de Ar mientras se realizaba la pastilla.

Una vez lista la pastilla, se interrumpió la atmósfera de Ar en el horno de arco y se introdujo la pastilla en el crisol junto al La. Se realizaron 3 purgas de Ar a 500 mbar y se fundió bajo la misma presión como se observa en la Figura 4.1(a). Con la intención de lograr una muestra homogénea,

se hicieron 2 fundiciones de 1800 °C por cada lado, para un total de 4 fundidas [13]. Finalmente, la muestra en bulk resultante fue encapsulada bajo una atmósfera de Ar a 5 psi para ser preservada mientras se transformaba en cintas (Figura 4.1(b)).

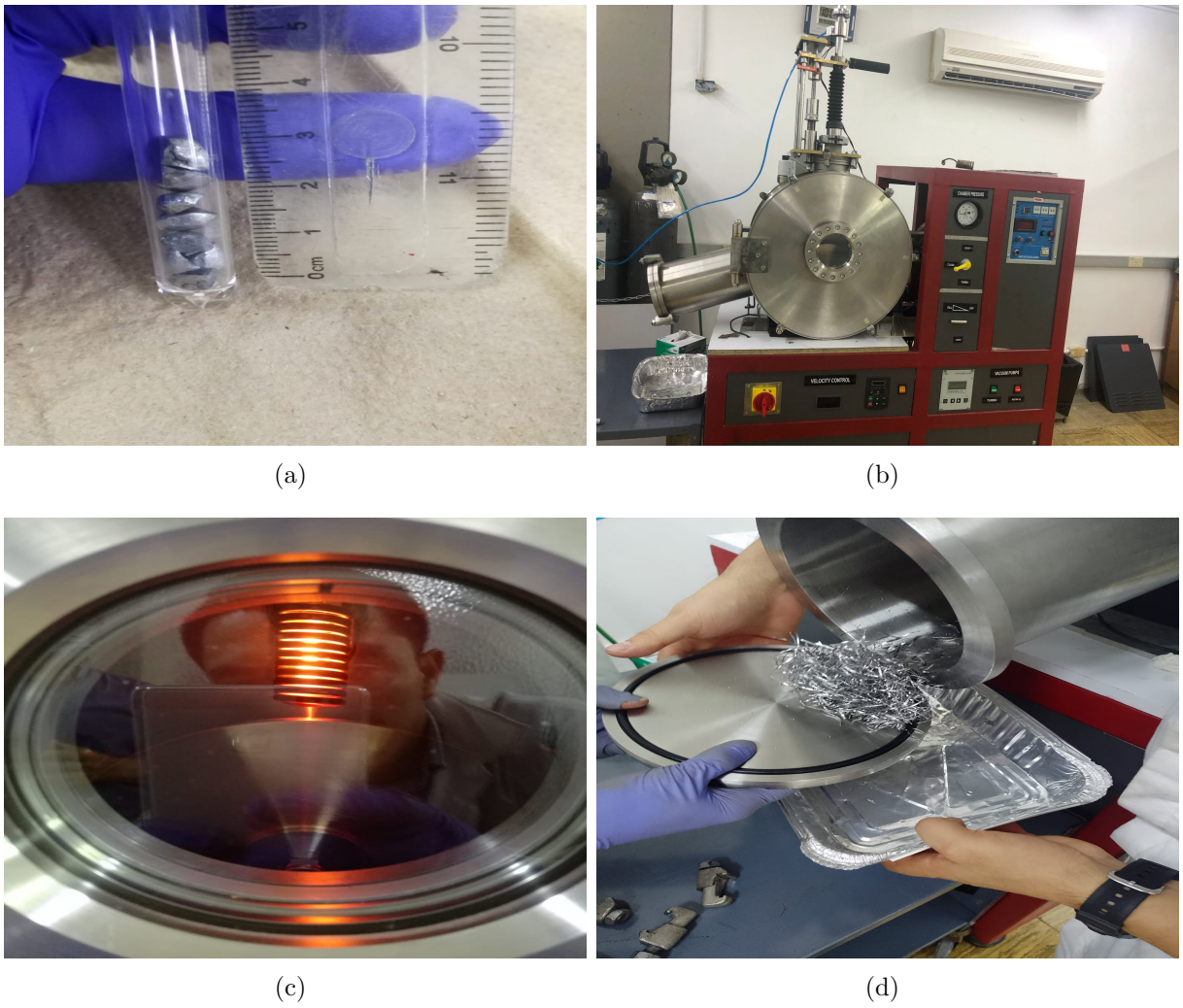


(a) (b)

Figura 4.1: (a) Proceso de fundición en un horno de arco ARCTHERM AN-10000 para la fabricación de las muestras en bulk. (b) Muestra en bulk encapsulada en un tubo de cuarzo a 5 psi inmediatamente después de salir del horno de arco.

4.1.2. Producción de cintas de $LaFe_{11.57-x}Si_{1.43}Ti_x$

Las cintas fueron hechas en el Melt-Spinning del Laboratorio de Espectroscopía Mössbauer, el cual, fue fabricado y ensamblado en el mismo laboratorio por el director del grupo Mössbauer, Jesús Anselmo Tabares. La ruta utilizada para la producción de cintas de $LaFe_{11.57-x}Si_{1.43}Ti_x$ se basó en la ruta de un Melt-Spinning comercial con la intención de comparar los resultados entre ambos equipos e ir optimizando la ruta mediante el Melt-Spinning del Laboratorio de Espectroscopía Mössbauer [14]. Cada muestra se limpió con una herramienta rotativa (mototool), se dividió en lingotes de aproximadamente 0.25 cm, los cuales, se colocaron en un crisol a una altura de 3 cm, como se observa en la Figura 4.2(a). El crisol se ubicó en la cámara de alto vacío del Melt-Spinning, a la cual se le realizaron tres purgas de Ar a 600 mbar y se mantuvieron en una atmósfera de 800 mbar. La rueda de cobre se hizo girar a 30 m/s y, posteriormente, se calentó la muestra con una bobina inductora en pasos de 350 A, 450 A y 650 A, donde finalmente se fundieron los lingotes (Figura 4.2(c)). Inyectando 5 psi en el interior del crisol, la muestra fundida fue expulsada, realizando enfriamiento rápido con la rueda y solidificándose en forma de cintas, tal como se observa en la Figura 4.2(d).

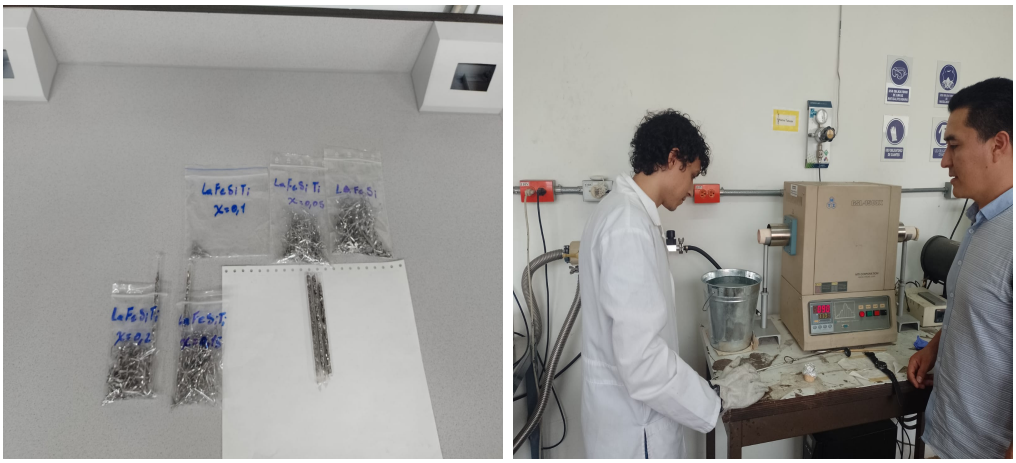


(a) (b)

(c) (d)

Figura 4.2: (a) Lingotes de aproximadamente 0.25 cm ocupando una altura de 3 cm para generar las corrientes de Eddy necesarias en el proceso de fundición. (b) Melt-Spinning del Laboratorio de Espectroscopía Mössbauer diseñado y fabricado por el director del grupo Jesús Anselmo Tabares. (c) Muestra fundida a 650 A y expulsada con una inyección de 5 psi de Ar. (d) Cintas resultantes del enfriamiento rápido entre la muestra líquida y la rueda a 30 m/s.

Se encapsuló 1 g de estas cintas en tubos de cuarzo en una atmósfera de Ar de 5 psi, utilizando un tubo para cada composición (Figura 4.3(a)), y se colocaron en un horno tubular MTI Corporation modelo GSL-1500X-40 con un controlador de rampas de temperatura modelo WEST 6400 durante 1 h a 1100 °C [14]. Luego, se les realizó un enfriamiento rápido en agua fría para estabilizar la fase 1:13 como se observa en la Figura 4.3(b). Finalmente, se desencapsularon y se molieron hasta convertirlas en polvo para realizar análisis de DRX, SEM/EDS y Espectroscopía Mössbauer.



(a) (b)

Figura 4.3: (a) 1 g de cintas de cada muestra, encapsuladas en tubos de cuarzo en una atmósfera de Ar a 5 psi. (b) Finalización del tratamiento térmico mediante un enfriamiento rápido de 1100 °C a temperatura ambiente para estabilizar la fase 1:13 [14].

4.2. Caracterización del material

4.2.1. DRX

Se colocaron 300 mg de los polvos de cada composición en el portamuestras de un Difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance Eco, equipo instalado en la Universidad del Norte (Barranquilla), con cátodo de Cu-α ($\lambda = 0.15418$ nm) calibrado con una muestra de Al_2O_3. Se obtuvieron los difractogramas de rayos X para cada composición en un rango 2θ entre 30° y 90° en pasos de 0.01°. Los difractogramas fueron analizados con el programa X'Pert HighScore Plus y refinados con el programa GSAS utilizando el método Rietveld [41, 42]. La información cristalográfica se obtuvo de la base de datos de estructuras cristalinas inorgánicas identificadas (ICSD, por sus siglas en inglés) [43].

4.2.2. SEM/EDS

En el Centro de Excelencia de Nuevos Materiales (CENM), el portamuestras del microscopio electrónico de electrones retrodispersados Phenom se colocó una cinta de cada muestra y se cortó por la mitad para observarla por ambos lados (Figura 4.4). En el Phenom se tomaron imágenes SEM de cada muestra a diferentes magnificaciones. Finalmente, se realizó EDS en imágenes ampliadas a 30000X en toda el área y en puntos de interés que se explicarán en la sección 5.2.

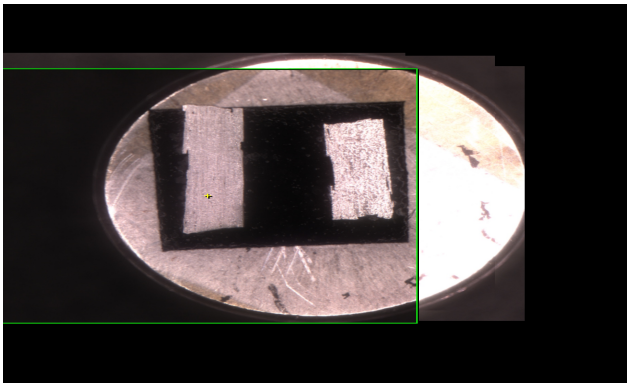


Figura 4.4: Portamuestra del Phenom con la mitad de una cinta en un sentido (izquierda) y la otra mitad en el sentido opuesto (derecha).

4.2.3. Espectroscopía Mössbauer

Se prepararon 60 mg de los polvos de cada composición y se colocaron en un portamuestras, cada uno. En el espectrómetro 2 del laboratorio del Grupo Metalurgia Física y Teoría de Transiciones de Fase (G.M.T.F) se obtuvieron los espectros Mössbauer para las composiciones $x = 0$ y 0.05 durante 5 días cada una, mientras que en el espectrómetro Ortech se midieron las composiciones $x = 0.10$, 0.15, y 0.20 durante la misma cantidad de tiempo. Se utilizó una muestra de calibración de α-Fe para todos los espectros y se ajustaron utilizando el programa Mosfit.

Capítulo 5

Resultados y análisis

5.1. Difracción de rayos X

Los difractogramas de la Figura 5.1 mostraron picos correspondientes a la fase 1:13.

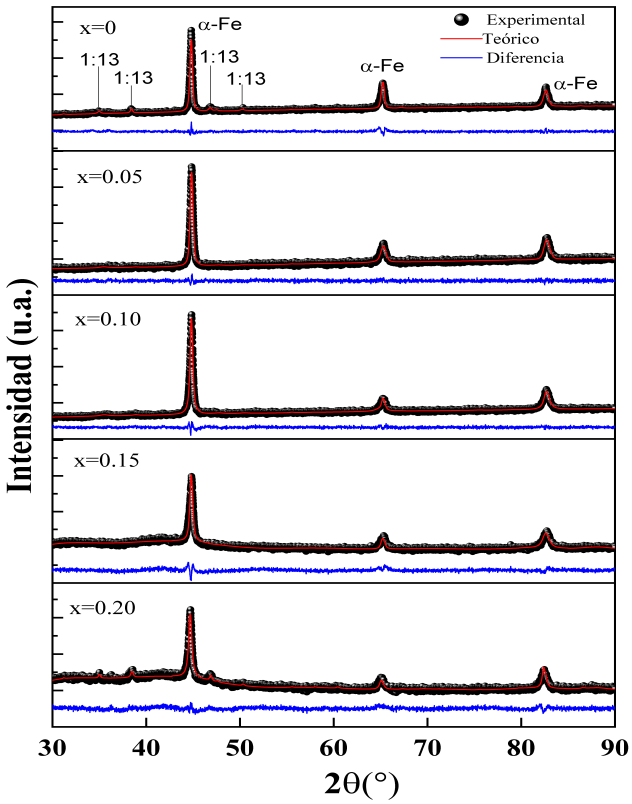
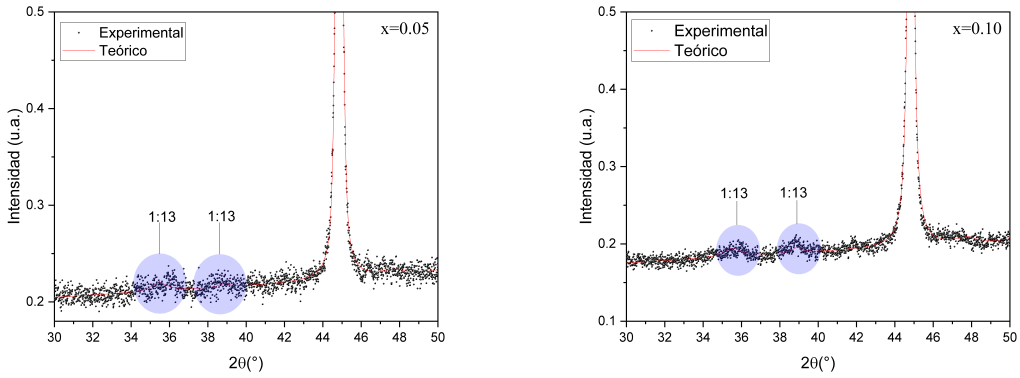


Figura 5.1: Difractogramas de rayos X de las composiciones de $LaFe_{11.57-x}Si_{1.43}Ti_x$, con $x = 0,\ 0.05,\ 0.10,\ 0.15,\ 0.20$.

Para $x = 0.05, 0.10$, se realizó una ampliación en los ángulos correspondientes a los picos principales de la fase 1:13 [44] debido a la baja intensidad de estos como se observa en la Figura 5.2. Esto justificó la adición de la fase 1:13 en el refinamiento.



(a) (b)

Figura 5.2: Vista ampliada de los difractogramas de $x = 0.05, 0.10$ en la que se observan los picos principales de la fase 1:13 [44].

Previo al refinamiento mostrado en la Figura 5.1 y la obtención de los parámetros de la Tabla 5.1, los archivos de información cristalográfica (.cif, por sus siglas en inglés) de la fase 1:13 fueron modificados con base al factor de ocupación, ya que no se encontraron .cif de la fase 1:13 con la fórmula utilizada en este trabajo en la ICSD.

Tabla 5.1: Parámetros Rietveld obtenidos del refinamiento con el programa GSAS. Parámetro de red (a), $\Phi_\perp$ tamaño de cristalito perpendicular, $\Phi_\parallel$ tamaño de cristalito paralelo y fracción en peso (wt.) .

x	Fases	a ($\AA$) $\pm$ 0.005	$\Phi_\perp$ (nm) $\pm$ 0.002	$\Phi_\parallel$ (nm) $\pm$ 0.004	wt. (%)
0	$1:13$	11.523	20.675	863.173	13
	$\alpha - Fe$	2.866	72.456	400.666	87
0.05	$1:13$	11.682	7.855	49.726	7
	$\alpha - Fe$	2.864	41.950	25.642	93
0.10	$1:13$	11.678	7.732	417.958	8
	$\alpha - Fe$	2.865	29.687	12.486	92
0.15	$\alpha - Fe$	2.866	28.961	9.155	100
0.20	$1:13$	11.478	41.512	23.606	17
	$\alpha - Fe$	2.864	23.112	80.376	83

Los parámetros mostrados en la Tabla 5.1 se obtuvieron refinando todos los difractogramas con dos fases, la 1:13 y $\alpha - \text{Fe}$ excepto para $x = 0.15$ que se refinó tan solo con $\alpha - \text{Fe}$ ya que no presentó picos visibles de la fase 1:13, como se observa en la Figura 5.1.

La relación utilizada fue LaFe1(Fe,Si, Ti)$_{12}$, lo que permitió obtener el factor de ocupación de cada átomo en el sitio del Fe2. Con ayuda del programa X'Pert HighScore Plus, se identificaron picos intensos del $\alpha - Fe$ y picos menos intensos de la fase 1:13 [44].

Para las muestras con $x = 0.15,\ 0.20$, se observó un abultamiento en los primeros ángulos de la línea base, lo que corresponde a la existencia de material amorfo en la muestra [24]. Es posible que la baja conductividad térmica del Ti (21.9 W/(mK) [45]) comparada con la del Fe (80.2W/(mK) [46]) haya provocado una distribución de la energía en el tratamiento térmico, la cual, no ha sido suficiente para que todos los átomos del compuesto ocupasen los sitios correspondientes de mínima energía para formar cristales.

De los valores obtenidos en el refinamiento (Tabla 5.1), se encontró una alteración en el parámetro de red a de la fase 1:13 para $x = 0.05,\ 0.10,\ 0.15,\ 0.20$ con respecto a $x = 0$, lo que respalda la idea de que átomos de Ti pudieron haber sustituido sitios del Fe en la fase 1:13. Por otro lado, el parámetro de red del $\alpha - Fe$ tiende a un valor mas estable, pero las fluctuaciones presentes en la diferencia entre el refinamiento y los datos experimentales de cada concentración (linea azul de la Figura 5.1) mostraron la posible presencia de estructuras cúbicas del $\alpha - Fe$ bcc-Fe(Si) deformadas para $x = 0$ y $\alpha - Fe$ bcc-Fe(Si, Ti) deformadas para las otras composiciones, análogo a lo estudiado por J. Ipus et al [44]. Además, los espectros obtenidos presentaron bastante ruido ya que no fueron tamizados antes de ser caracterizados, esto hizo que el tamaño medio de las partículas no fuese homogéneo y se perdiese claridad de los pequeños picos de la fase 1:13 en todas las muestras.

En la Tabla 5.1, se obtuvieron valores de $\Phi_\perp$ y $\Phi_\parallel$ propios de cristalitos alargados, es decir, con $\Phi_\perp < \Phi_\parallel$, lo cual sugier que la técnica de Melt-Spinning generó un cambio morfológico en el momento en estos cristalitos al generar las cintas. Es probable que la dirección y la velocidad de la rueda hayan producido una orientación anisotrópica en la dirección de giro y un enfriamiento lo suficientemente rápido que evitó la formación de cristalitos uniformes, promoviendo los cristalitos alargados [14].

5.2. Microscopía electrónica de barrido

Las imágenes SEM de la Figura 5.3 se observó que la superficie de las cintas en contacto con la rueda de cobre presentaron mayores defectos, posiblemente debido al gradiente de temperatura en el material que entra en contacto con la rueda y a la velocidad de cristalización en la que se formaron las cintas a partir del material en fase líquida. Por otro lado, la superficie de las cintas que no tiene contacto directo con la rueda de cobre muestra menos defectos y es más homogénea. Adicionalmente, se observó que al aumentar la concentración de Ti, las cintas tienden a ser más brillantes y presentan menos defectos. Esto podría deberse a las propiedades mecánicas que aporta el Ti a la composición [11]. En cuanto a los colores presentes en las diferentes regiones, los grises más oscuros se asociaron a las fases bcc-Fe(Si, Ti), los grises intermedios a la fase 1:13 y los blancos más intensos a las regiones ricas en La, probablemente oxidado debido a su afinidad electrónica para oxidarse [44].

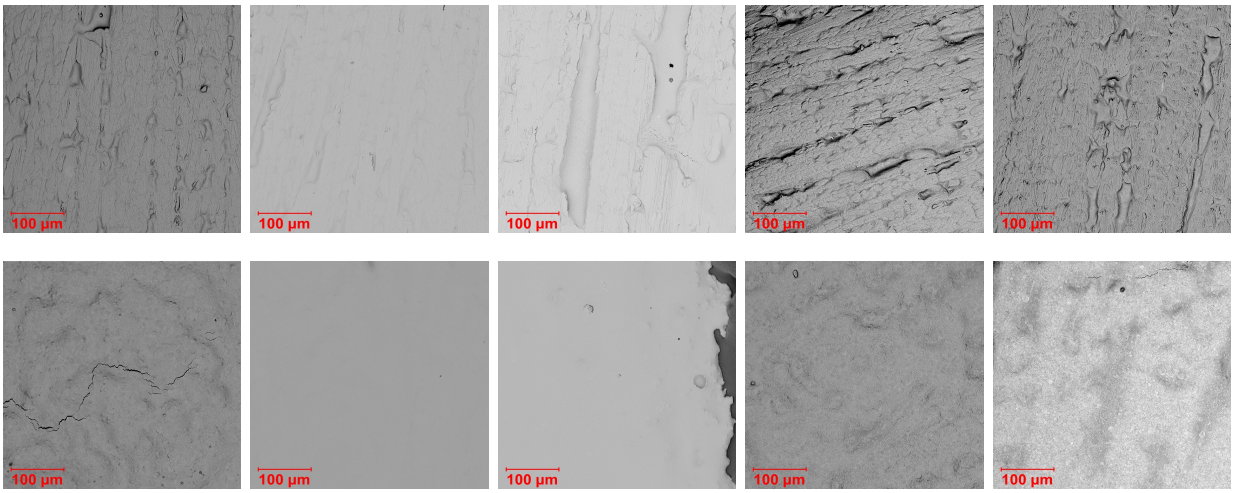


Figura 5.3: Imágenes SEM de cintas de $LaFe_{11.57-x}Si_{1.43}Ti_x$, con $x = 0,\ 0.05,\ 0.10,\ 0.15,\ 0.20$ de izquierda a derecha, respectivamente. La fila superior corresponde a la superficie de la cinta que tiene contacto con la rueda de cobre del Melt-Spinning, y la fila inferior a la superficie de la cinta que no tiene contacto con la rueda. Estas imágenes tienen una escala de 100 µm y 500X de magnificación.

5.2.1. Análisi EDS

Al aumentar la magnificación de 500X a 30000X, se observó en la Figura 5.4 puntos blancos con una mayor concentración atómica de O y La en comparación con las regiones de color gris, como se muestra en el análisis EDS de la Tabla 5.2 y la (Tabla 5.3). Esto muestra regiones ricas en La, posiblemente formadas en la fundición con el horno de arco, las cuales, se encuentran probablemente oxidadas.

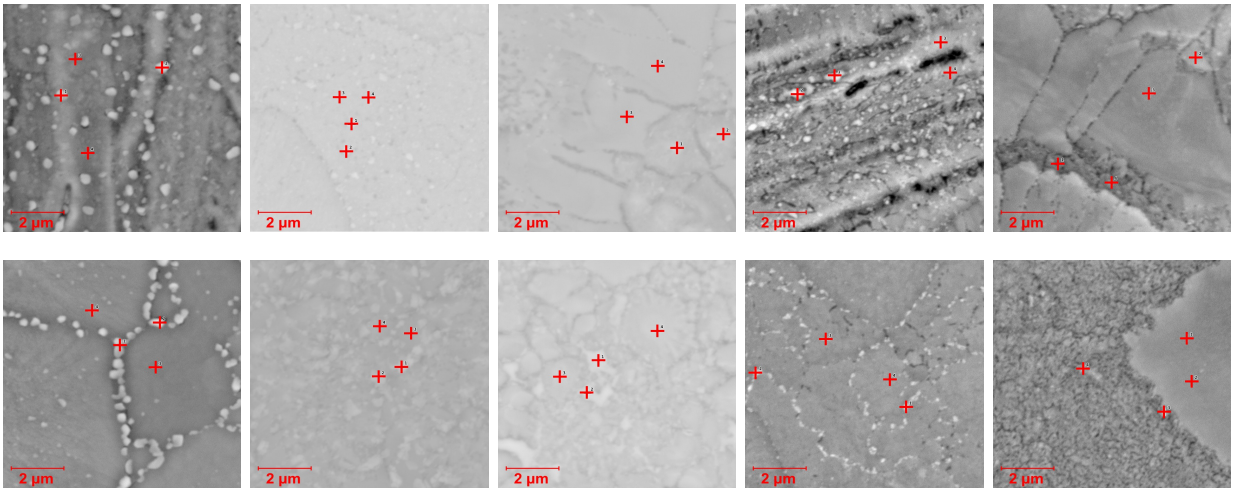


Figura 5.4: Imágenes SEM de cintas de $LaFe_{11.57-x}Si_{1.43}Ti_x$, con $x = 0,\ 0.05,\ 0.10,\ 0.15,\ 0.20$ de izquierda a derecha, respectivamente. La fila superior corresponde a la superficie de la cinta que tiene contacto con la rueda de cobre del Melt-Spinning, y la fila inferior a la superficie de la cinta que no tiene contacto con la rueda. Las imágenes tienen una escala de 2 μm y una magnificación de 30000X con un análisis EDS en cuatro puntos, dos en áreas blancas y dos en áreas grises.

Estos puntos blancos se presentaron tanto en el lado de la cinta que toca la rueda como en el que no. Esto se debe a las regiones ricas en La presentes en el gradiente de composición cuando la muestra salió en estado as-cast del horno de arco. Estas regiones entraron en contacto con el ambiente al pasar del horno de arco al tubo de cuarzo, lo que dio lugar a la oxidación del La (La_2O_3) antes de ser encapsulado en atmósfera de Ar.

Tabla 5.2: Análisis EDS puntual del promedio de las regiones blancas de cada una de las composiciones señaladas en la Figura 5.4 de las cintas de $LaFe_{11.57-x}Si_{1.43}Ti_x$, con $x = 0,\ 0.05,\ 0.10,\ 0.15,\ 0.20$.

		Concentración en Peso (%)				
Muestra	x	La	O	Fe	Si	Ti
1	0	19	9	68	4	0
2	0.05	20	8	64	4	4
3	0.1	7	3	77	9	4
4	0.15	8	5	76	7	4
5	0.2	12	4	74	6	4

Además, de acuerdo con la fórmula de $LaFe_{11.57-x}Si_{1.43}Ti_x$, con $x = 0,\ 0.05,\ 0.10,\ 0.15,\ 0.20$, se quiso sintetizar 7.14 % de La, 10.21 % de Si, Fe en un rango entre 82.64 % y 81.21 %, y Ti en un rango entre 0.36 % y 1.43 %. De esta manera, en la Tabla 5.3 se observó que los puntos grises tuvieron una menor cantidad de La y una mayor cantidad de Fe, en comparación con lo esperado. Lo contrario ocurrió con los puntos blancos (Tabla 5.2). Esto sugiere que la principal razón de las pérdidas de La, en el proceso de fabricación de esta aleación, fue la oxidación de estas regiones ricas en La.

Tabla 5.3: Análisis EDS puntual del promedio de las regiones grises de cada una de las composiciones señaladas en la Figura 5.4 de las cintas de $LaFe_{11.57-x}Si_{1.43}Ti_x$, con $x = 0,\ 0.05,\ 0.10,\ 0.15,\ 0.20$.

		Concentración en Peso (%)				
Muestra	x	La	O	Fe	Si	Ti
1	0	6	2	87	5	0
2	0.05	5	2	86	5	2
3	0.1	3	3	85	7	2
4	0.15	3	3	84	7	3
5	0.2	12	2	81	4	1

Cuando se realizó una magnificación a 6000X, en la Figura 5.5 se observó la formación de regiones delimitadas por cadenas de puntos blancos con mayores concentraciones de regiones blancas ricas en La en el lado de la cinta que no toca la rueda. También se observó, en la misma figura, que el lado de la cinta que toca la rueda tiene estos puntos blancos, pero en la dirección paralela al giro de esta. Esto indica que la temperatura de fundición de la aleación $LaFe_{11.57-x}Si_{1.43}Ti_x$, con $x = 0,\ 0.05,\ 0.10,\ 0.15,\ 0.20$, generada por el horno de inducción del Melt-Spinning, no es suficiente para derretir estas partículas blancas.

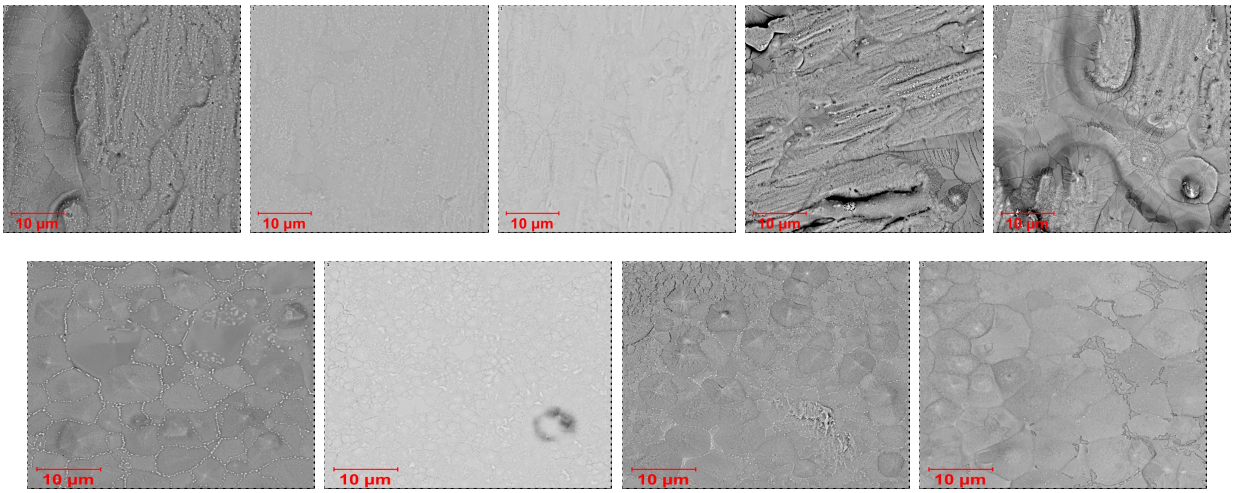


Figura 5.5: Imágenes SEM de cintas de $LaFe_{11.57-x}Si_{1.43}Ti_x$, con $x = 0,\ 0.05,\ 0.10,\ 0.15,\ 0.20$ de izquierda a derecha, respectivamente. La fila superior corresponde a la superficie de la cinta que tiene contacto con la rueda de cobre del Melt-Spinning. La fila inferior corresponde a la superficie de la cinta que no tiene contacto con la rueda para $x = 0,\ 0.10,\ 0.15,\ 0.20$ de izquierda a derecha, respectivamente. Las imágenes de la fila inferior tienen una escala de 10 μm y 6000X de magnificación con análisis EDS en la zona.

Por otra parte, el análisis EDS realizado a las imágenes SEM de la Figura 5.5 mostró un panorama más general con respecto al EDS puntual. La Tabla 5.4 mostró un mayor porcentaje de óxido en todas las muestras en el lado de la cinta que tuvo contacto con la rueda en comparación con el lado que no (5.5). Probablemente se deba a que las regiones ricas en La, discutidas anteriormente, se dispersaron de manera más homogénea por la rueda a diferencia del lado que no tiene contacto con la rueda, en donde las regiones blancas se encuentran más espaciadas (Figura 5.5).

Tabla 5.4: Análisis EDS del lado de las cintas de $LaFe_{11.57-x}Si_{1.43}Ti_x$, con $x = 0,\ 0.05,\ 0.10,\ 0.15,\ 0.20$ que tuvieron contacto con la rueda en la Figura 5.4.

		Concentración en Peso (%)				
Muestra	x	La	O	Fe	Si	Ti
1	0	7	2	86	5	0
2	0.05	10	5	75	5	5
3	0.1	4	3	84	6	3
4	0.15	4	3	84	6	3
5	0.2	11	3	78	5	3

Finalmente, de todos los elementos medidos mediante EDS, el Fe mostró ser el más estable en ambos lados de la cinta. Esto puede explicarse en el momento de la fabricación de las pastillas, ya que las cantidades de Fe calculadas en la estequiometría (Tabla 4.1) fueron mucho mayores que el resto de los elementos, haciendo más fácil la medida del Fe. En contraposición, los otros elementos tenían cantidades en gramos del orden de los cientos de mg, lo cual hacía difícil la manipulación exacta al agregar las cantidades indicadas en la Tabla 4.1.

Tabla 5.5: Análisis EDS del lado de las cintas de $LaFe_{11.57-x}Si_{1.43}Ti_x$, con $x = 0,\ 0.05,\ 0.10,\ 0.15,\ 0.20$ que no tuvieron contacto con la rueda en la Figura 5.4.

		Concentración en Peso (%)				
Muestra	x	La	O	Fe	Si	Ti
1	0	7	2	86	5	0
3	0.1	5	3	79	6	7
4	0.15	4	2	84	6	4
5	0.2	10	3	80	5	2

5.3. Espectroscopía Mössbauer

El modelo de ajuste utilizado combinó dos estudios relacionados con la fase 1:13. Para los dobletes, se utilizó el modelo de un estudio sobre los sitios de ocupación del hierro y el silicio en la fase 1:13 [47], en el cual, con la ayuda de un estudio de difracción de neutrones [16], se determinaron tres dobletes asociados a los sitios de Fe1 y Fe2, uno con un QS de 0.11 mm/s para el Fe1 y dos QS para el Fe2 de 0.37 mm/s y 0.65 mm/s, correspondientes a los hierros rodeados por 1 o 2 vecinos de silicio y más de 3 vecinos, respectivamente [47].

Por otro lado, los polvos de las cintas, al no haber sido tamizados, se esperaba que sus partículas tuvieran un tamaño irregular del orden de cientos de micras, de acuerdo al estudio realizado por J. J. Ipus, et al [44]. Esto último hizo que fuera más probable encontrar entornos del Fe en la fase desordenada bcc-Fe(Si). Por este motivo, se propusieron 5 sextetos independientes asociados a los diferentes entornos del Fe en la fase desordenada bcc-Fe(Si) para $x = 0$ y bcc-Fe(Si, Ti) para $x = 0.05,\ 0.10,\ 0.15,\ 0.20$ y dos dobletes asociados a la fase 1:13 como se explicó anteriormente, planteando así los espectros de la Figura 5.6. Este modelo se utilizó para $x = 0,\ 0.05$. para $x = 0.10,\ 0.15,\ 0.20$ se ajustaron 6 sextetos de manera análoga, en donde cada sexteto corresponde a los diferentes entornos del Fe en la fase desordenada bcc-Fe(Si, Ti) con más de siete vecinos, como se observa en la Figura 5.7 [44, 48].

De esta manera, el espectro del compuesto $LaFe_{11.57}Si_{1.43}$ fue modelado con 2 dobletes y 5 sextetos (Figura 5.6), con un ancho medio de línea de 0.150 mm/s, el cual se dejó fijo para todos los modelos. Los dobletes, con QS de 0.306 mm/s y 0.699 mm/s (Tabla 5.6), correspondieron a los descritos en el estudio anterior con respecto a los hierros con silicios de primeros vecinos (Fe2). Sin embargo, debido al bajo porcentaje del área espectral asociado a la fase 1:13

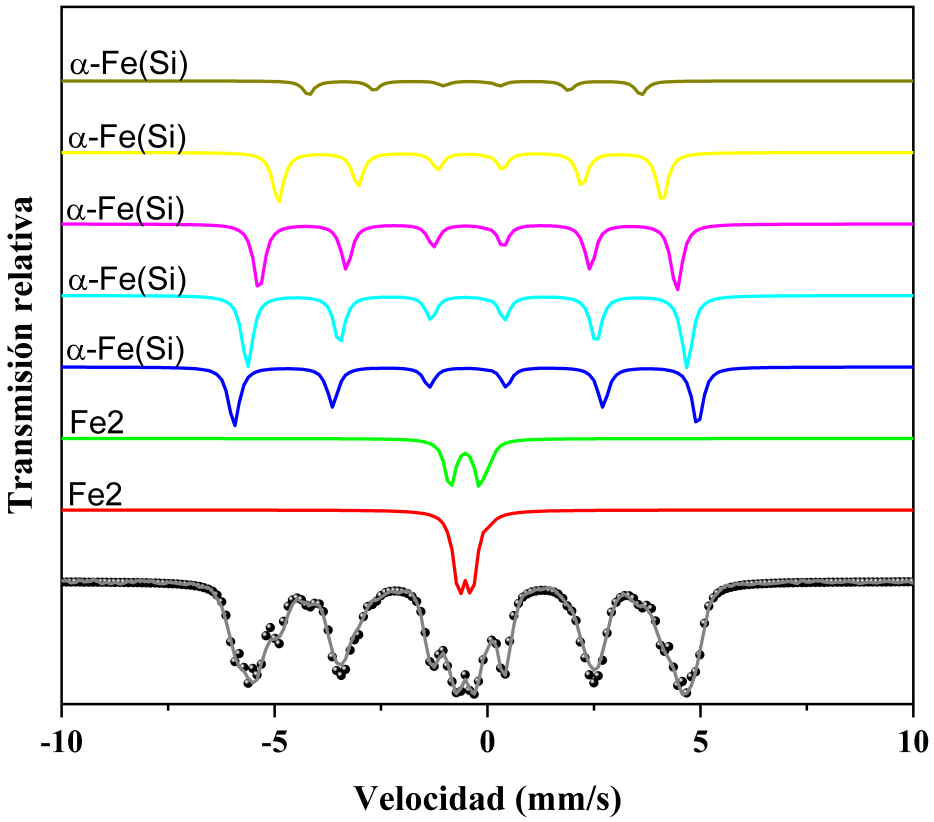


Figura 5.6: Modelo utilizado para el ajuste del espectro Mössbauer de $LaFe_{11.57}Si_{1.43}$ en el cual se utilizaron 5 sextetos y 2 dobletes asociándole estos últimos a la fase 1:13.

(18 %, como se observa en la Tabla 5.6), no fue posible ajustar un tercer doblete correspondiente al sitio Fe1, ya que la amplitud del doblete total no fue suficiente.

En cuanto a las impurezas en la red bcc-Fe(Si), se observó un rango de B_{hf} entre 33.49 T y 23.94 T, los cuales, aumentaron su IS a medida que disminuyeron su B_{hf}, como se muestra en la Tabla 5.6. Esto indica que la interacción dipolar eléctrica entre los núcleos de los átomos de hierro y su orbital S se encuentra deformada por sus primeros vecinos de Si, formando así la red bcc-Fe(Si) desordenada, es decir, la existencia de cadenas Fe-Fe fue sustituida por Fe-Si-Fe, lo que generó la disminución del campo hiperfino evidenciada en la Tabla 5.6.

Del mismo modo, se utilizó el mismo modelo para $LaFe_{11.52}Si_{1.43}Ti_{0.05}$, como se observa en la Figura 5.7.

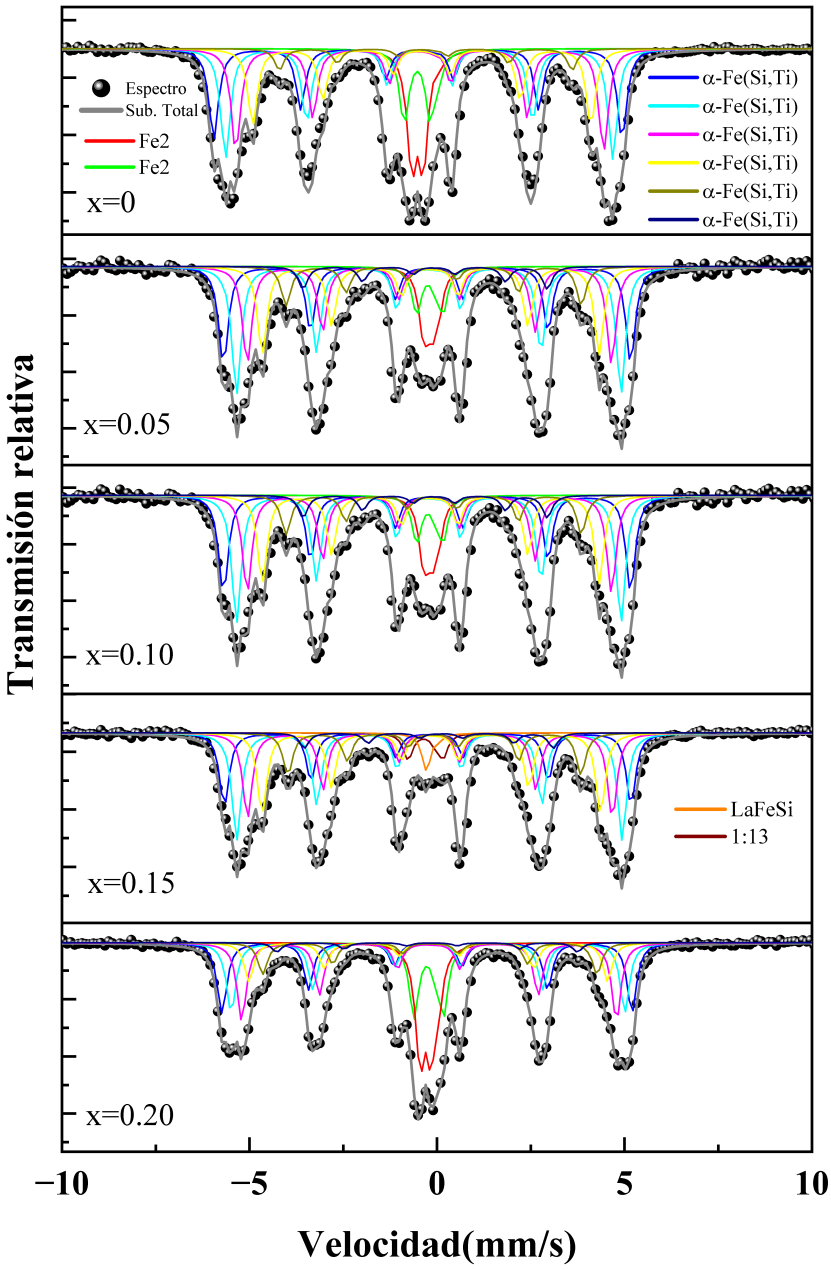


Figura 5.7: Ajuste del espectro Mössbauer de las cintas de $LaFe_{11.57-x}Si_{1.43}Ti_x$, con $x = 0,\ 0.05,\ 0.10,\ 0.15,\ 0.20$.

Los valores de QS correspondientes a los dobletes, fueron de 0.674 mm/s y 0.275 mm/s según la Tabla 5.6, mostraron el mismo comportamiento que el espectro anterior, pero con una disminución en estos parámetros, lo que indica que la pequeña adición de Ti afectó la interacción cuadrupolar de los átomos de hierro que conforman la fase 1:13. Como resultado, se evidenció una disminución

en la estabilización de la fase 1:13, con un área espectral asociada del 8 % como se muestra en la Tabla 5.6.

Además, las impurezas en la red bcc-Fe(Si) se mantuvieron aproximadamente en el mismo rango de B_{hf}, mostrando un comportamiento descendente para el campo hiperfino y ascendente para el desvío isomérico. Esto sugiere que, en el caso de las impurezas, la cantidad de Ti que pudo haber ingresado fue muy pequeña debido a la cantidad dopada.

En el caso de la muestra $LaFe_{11.47}Si_{1.43}Ti_{0.10}$, como se observa en la Figura 5.7, se evidenció un nuevo sexteto con un campo hiperfino B_{hf} de 199.280 T y un desdoblamiento cuadrupolar (QS) de -0.241 mm/s, de acuerdo a la Tabla 5.6. Esto sugiere un aumento en el número de primeros vecinos que afectaron el campo hiperfino, lo que llevó a la aparición de una nueva impureza asociada al posible enlace de Fe-Ti, dando lugar a la fase bcc-Fe(Si, Ti).

Por otro lado, los dobletes asociados a la fase 1:13 mostraron una disminución más notoria en sus valores de QS, con valores de 0.597 mm/s y 0.239 mm/s, como se observa en la Tabla 5.6. Mostrando una relación inversa entre la cantidad de Ti en la fase 1:13 y la interacción eléctrica de los átomos de Fe2 entre sus vecinos, adicionalmente se observó un aumento en el área espectral del 10 % correspondiente a la fase 1:13 (Tabla 5.6).

En la muestra $LaFe_{11.42}Si_{1.43}Ti_{0.15}$ ocurrió algo inusual. Como se muestra en la Figura 5.7, la amplitud del doblete total asociado a la fase 1:13 está casi desaparecida. Además, el modelo de los dos dobletes no funcionó en este caso, por lo tanto, se utilizó un doblete y un singlete, uno asociado a la fase 1:13 y el otro a la fase LaFeSi reportado por J. J. Ipus, et al [44].

El área espectral asociada a la fase 1:13 obtenida fue de 3 %, con un QS de 0.824 mm/s y un IS de -0.041, como se muestra en la Tabla 5.6. Esto difiere significativamente de lo reportado en la literatura y de las muestras obtenidas en este trabajo, lo que sugiere una estabilización casi nula y desordenada de la fase 1:13.

Para la última composición, $LaFe_{11.37}Si_{1.43}Ti_{0.20}$, se mantuvo el modelo de los 6 sextetos y 2 dobletes, como se observa en la Figura 5.7. En esta muestra, se evidenció la mayor estabilización de la fase 1:13, alcanzando un área espectral del 23 % según se muestra en la Tabla 5.6. Los valores de desdoblamiento cuadrupolar de los dobletes fueron muy similares a los del $LaFe_{11.57}Si_{1.43}$, con valores de 0.686 mm/s y 0.301 mm/s, lo que indica una interacción eléctrica similar en la fase 1:13 a la composición no dopada. Sin embargo, se observó un IS mayor para el Doblete 1 (0.046 mm/s, como se muestra en la Tabla 5.6), lo que sugiere una mayor interacción dipolar eléctrica entre los núcleos de los átomos de hierro del sitio Fe2 y su orbital S en comparación con la muestra no dopada. Esto sugiere la posibilidad de que átomos de Ti, con un radio atómico de 176 pm [45], que es mayor que el del silicio (111 pm) [49], compartieron sitios en Fe2.

En cuanto a las impurezas, se observó una nueva con un campo hiperfino B_{hf} de 30.74 T y un IS de 0.053 mm/s, como se muestra en la Tabla 5.6. La impureza con un campo hiperfino de aproximadamente 20 T presentada en las muestras anteriores dopadas con Ti desapareció, y en su lugar, apareció esta nueva impureza con un IS menor y un B_{hf} mayor, es decir, una fase bcc-Fe(Si, Ti) con un menor número de primeros vecinos de Si y Ti. Esto explica la mayor estabilización de la fase 1:13 con la adición de Ti en esta muestra.

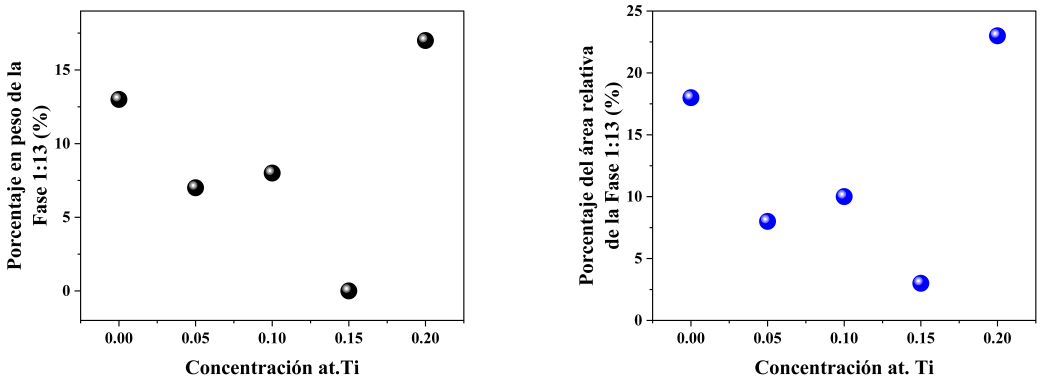
Tabla 5.6: Parámetros Mössbauer de $LaFe_{11.57-x}Si_{1.43}Ti_x$, con $x = 0,\ 0.05,\ 0.10,\ 0.15,\ 0.20$, en donde IS corresponde al desvío isomérico, QS es el desdoblamiento cuadrupolar, B_{hf} el campo hiperfino y A(%) el área espectral.

x	Fase	Subespectro	IS (mm/s) ± 0.007	QS (mm/s) ± 0.02	B_{hf} (T) ± 0.05	A (%)
0	1:13	Doblete 1	0.021	0.70	0	7
		Doblete 2	0.026	0.31	0	11
	bcc-Fe(Si)	Sexteto 1	0.007	-0.04	33.50	18
		Sexteto 2	0.023	-0.01	31.75	24
		Sexteto 3	0.037	-0.01	30.14	21
		Sexteto 4	0.085	0.01	27.70	15
		Sexteto 5	0.155	0.08	23.94	4
0.05	1:13	Doblete 1	0.037	0.67	0	3
		Doblete 2	0.067	0.28	0	6
	bcc-Fe(Si, Ti)	Sexteto 1	-0.001	-0.05	33.53	17
		Sexteto 2	0.013	-0.02	31.69	24
		Sexteto 3	0.029	-0.01	29.95	22
		Sexteto 4	0.073	0	27.68	19
		Sexteto 5	0.152	0.05	24.00	9
0.10	1:13	Doblete 1	0.075	0.60	0	4
		Doblete 2	0.082	0.24	0	6
	bcc-Fe(Si, Ti)	Sexteto 1	0.033	-0.06	33.42	19
		Sexteto 2	0.048	0	31.55	24
		Sexteto 3	0.057	0.01	29.86	18
		Sexteto 4	0.089	0.02	27.56	18
		Sexteto 5	0.162	0.04	24.16	7
		Sexteto 6	0.070	-0.24	19.92	4
0.15	1:13	Doblete	-0.041	0.82	0	3
	LaFeSi	Singlete	0.038	0	0	2
	bcc-Fe(Si, Ti)	Sexteto 1	0.047	-0.05	33.39	17
		Sexteto 2	0.064	0	31.63	24
		Sexteto 3	0.072	0.01	29.90	20
		Sexteto 4	0.100	0.03	27.70	19
		Sexteto 5	0.181	0.04	23.99	10
		Sexteto 6	0.212	-0.33	20.31	5
0.20	1:13	Doblete 1	0.046	0.69	0	9
		Doblete 2	0.019	0.30	0	14
	bcc-Fe(Si, Ti)	Sexteto 1	0.017	-0.03	33.65	18
		Sexteto 2	0.027	0	32.31	18
		Sexteto 3	0.053	0	30.74	20
		Sexteto 4	0.046	-0.03	29.38	10
		Sexteto 5	0.087	-0.02	27.36	8
		Sexteto 6	0.072	-0.13	24.60	3

5.4. Análisis comparativo

Del análisis de los espectros Mössbauer y el refinamiento de los difractogramas de rayos X, se observó que inicialmente la adición de Ti a la muestra no presentó una mejora significativa en la estabilización de la fase 1:13. Sin embargo, al comparar exclusivamente las composiciones que contienen Ti, se notó un incremento de la fase 1:13 a medida que se aumentó la concentración del dopante en las muestras, excepto para $x = 0.15$ como se observa en la Figura 5.8. Tanto el QS

y el IS de los dobletes en el ajuste Mössbauer como los parámetros de red ampliados, obtenidos del refinamiento Rietveld, indicaron que la fase 1:13 estabilizada en las composiciones dopadas, sugieren que los átomos de Ti lograron sustituir átomos de Fe en las posiciones Fe2 de la estructura 1:13. No obstante, a medida que se incrementó la cantidad de Ti, se hizo más evidente la presencia de una impureza bcc-Fe(Si, Ti) para $x = 0.10,\ 0.15$. El aumento de la B_{hf} de la bcc-Fe(Si, Ti) para $x = 0.20$, posiblemente se deba a una disminución de primeros vecinos de Ti en el entorno de los átomos de Fe que conforman la red, según se reflejó en el subespectro asociado a esta en el ajuste Mössbauer (Tabla 5.6).



(a) (b)

Figura 5.8: a) Porcentaje de la fase 1:13 estabilizada en las cintas de $LaFe_{11.57-x}Si_{1.43}Ti_x$, con $x = 0,\ 0.05,\ 0.10,\ 0.15,\ 0.20$ de acuerdo al refinamiento del difractograma de rayos X. b) Porcentaje del área espectral de los dobletes correspondientes a la fase 1:13 estabilizada en las cintas de $LaFe_{11.57-x}Si_{1.43}Ti_x$, con $x = 0,\ 0.05,\ 0.10,\ 0.15,\ 0.20$ de acuerdo al ajuste Mössbauer.

Para ambos estudios se observó la misma tendencia en la estabilización de la fase 1:13 a medida que aumentaba la concentración de Ti, recordando que lo obtenido mediante el análisis Rietveld hace referencia al porcentaje en peso de la fase 1:13 y el ajuste Mössbauer a la fracción de átomos de Fe en la fase 1:13. Tanto en la Figura 5.8(a) como en la Figura 5.8(b) se notó como las adiciones de Ti $x = 0.05,\ 0.10$ disminuyen la estabilización de la fase 1:13, luego, ambos mostraron una caída abrupta del porcentaje de la fase 1:13 para $x = 0.15$ y, finalmente, una mayor estabilización de la fase 1:13 para $x = 0.20$.

Capítulo 6

Conclusiones

Del estudio de las propiedades estructurales, morfológicas e hiperfinas de las cintas de $LaFe_{11.57-x}Si_{1.43}Ti_x$, con $x = 0,\ 0.05,\ 0.10,\ 0.15,\ 0.20$ se concluye que:

- Se logró obtener cintas de las aleaciones de $LaFe_{11.57-x}Si_{1.43}Ti_x$, con $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$, utilizando el equipo de Melt-Spinning fabricado en la Universidad del Valle por el profesor Jesús Anselmo Tabares.
- A pesar de la diferencia morfológica entre el lado que entra en contacto con la rueda y el que no, la composición química es comparable en los dos lados de la cinta.
- Se estabilizó la fase 1:13 dopada con Ti, con una probable preferencia de ocupación en los sitios del Fe2 de acuerdo al modelo utilizado en el ajuste Mössbauer.
- se evidenció una fase secundaria asociada a este sistema la cual consiste en una bcc-Fe(Si) desordenada para $x = 0$ y bcc-Fe(Si,Ti) desordenada para $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$.
- Del análisis comparativo se encontró que la presencia de la fase 1:13 muestra una tendencia similar estimada desde los experimentos de XRD y EM.
- Las técnicas utilizadas y sus respectivos análisis permitieron estudiar a fondo la inclusión de Ti en la aleación basada en LaFeSi. Demostrando la factibilidad de dopar con Ti la fase 1:13 y los cambios que este produce en la red cristalina.

Índice de figuras

1.1. Diagrama esquemática de un ciclo de refrigeración magnética [2]. 1
1.2. (a) Aumento de la T_C del La($Fe_{13-x}Si_x$) a medida que se incrementa la concentración de Si. (b) Disminución de la ΔS_M del La($Fe_{13-x}Si_x$) cuando el contenido de Si es mayor. Cada número corresponde al artículo que reporta el compuesto con dichos valores, estos están referenciados en [12]. 3
1.3. Temperatura de Curie (T_C) en la que se presenta la transición magnética de primer orden (FOMT), por sus siglas en inglés, y de segundo orden (SOMT), por sus siglas en inglés, para diferentes materiales magnetocalóricos sometidos a un campo magnético inicial de 0 Oe y final de 50 kOe con su respectivo ΔS_M [12]. 4

3.1. Diagrama de fase del La($Fe_{1-x}Si_x)_{13}$ en el que se muestra con flechas y una circunferencia de color rojo la concentración y temperatura del La($Fe_{1-x}Si_x)_{13}$ que se produjo en este trabajo. La concentración atómica de los metales de transición en esta figura se encuentra normalizada. Por tal motivo, todos los valores referenciados respecto a esta figura se han multiplicado por 13. 9
3.2. Celda unitaria del compuesto La($Fe_{1-x}Si_x)_{13}$, en donde, los átomo de La ocupan los sitios 8a, el Fe1 los sitios 8b y el Fe2 junto con el Si, ocupan los sitios 96i [15]. 11
3.3. Diagrama esquemático de la producción de rayos X en un tubo de rayos catódicos [24] 12
3.4. Diagrama esquemático de la ley de Bragg [24]. 12
3.5. Difractograma correspondiente a la fase 1:13 del $LaFe_{11.57}Si_{1.43}$. 13
3.6. Absorción resonante de fotones γ [33]. 13
3.7. Iluestración del desvío isomérico que presenta una muestra al ser medida con una fuente emisora de rayos γ de la misma especie [33]. 14
3.8. Diagrama de energía y correspondiente espectro de la interacción cuadrupolar de un núcleo de ^{57}Fe [33]. 15
3.9. Diagrama de energía y correspondiente espectro de la interacción magnética de un núcleo de ^{57}Fe [33]. 15
3.10. Interacción de electrones primarios con la materia [35]. 16
3.11. Producción de electrones secundarios, retrodispersados y rayos X característicos mediante un haz primario de electrones [35]. 16
3.12. Diagrama esquemático de la producción del haz primario de electrones y generación de imagen SEM [36]. 17
3.13. Diagrama esquemático de las corrientes de Eddy generadas por un campo magnético variable inducido por una corriente alterna que alimenta una bobina de cobre [37]. . 18

3.14. Diagrama esquemático de la producción de cintas utilizando la técnica Melt-Spinning [39]. 18

4.1. (a) Proceso de fundición en un horno de arco ARCTHERM AN-10000 para la fabricación de las muestras en bulk. (b) Muestra en bulk encapsulada en un tubo de cuarzo a 5 psi inmediatamente después de salir del horno de arco. 20

4.2. (a) Lingotes de aproximadamente 0.25 cm ocupando una altura de 3 cm para generar las corrientes de Eddy necesarias en el proceso de fundición. (b) Melt-Spinning del Laboratorio de Espectroscopía Mössbauer diseñado y fabricado por el director del grupo Jesús Anselmo Tabares. (c) Muestra fundida a 650 A y expulsada con una inyección de 5 psi de Ar. (d) Cintas resultantes del enfriamiento rápido entre la muestra líquida y la rueda a 30 m/s. 21

4.3. (a) 1 g de cintas de cada muestra, encapsuladas en tubos de cuarzo en una atmósfera de Ar a 5 psi. (b) Finalización del tratamiento térmico mediante un enfriamiento rápido de 1100 °C a temperatura ambiente para estabilizar la fase 1:13 [14]. 22

4.4. Portamuestra del Phenom con la mitad de una cinta en un sentido (izquierda) y la otra mitad en el sentido opuesto (derecha). 23

5.1. Difractogramas de rayos X de las composiciones de $LaFe_{11.57-x}Si_{1.43}Ti_x$, con $x =$ 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20. 25

5.2. Vista ampliada de los difractogramas de $x =$ 0.05, 0.10 en la que se observan los picos principales de la fase 1:13 [44]. 26

5.3. Imágenes SEM de cintas de $LaFe_{11.57-x}Si_{1.43}Ti_x$, con $x = 0,\ 0.05,\ 0.10,\ 0.15,\ 0.20$ de izquierda a derecha, respectivamente. La fila superior corresponde a la superficie de la cinta que tiene contacto con la rueda de cobre del Melt-Spinning, y la fila inferior a la superficie de la cinta que no tiene contacto con la rueda. Estas imágenes tienen una escala de 100 µm y 500X de magnificación. 28

5.4. Imágenes SEM de cintas de $LaFe_{11.57-x}Si_{1.43}Ti_x$, con $x = 0,\ 0.05,\ 0.10,\ 0.15,\ 0.20$ de izquierda a derecha, respectivamente. La fila superior corresponde a la superficie de la cinta que tiene contacto con la rueda de cobre del Melt-Spinning, y la fila inferior a la superficie de la cinta que no tiene contacto con la rueda. Las imágenes tienen una escala de 2 μm y una magnificación de 30000X con un análisis EDS en cuatro puntos, dos en áreas blancas y dos en áreas grises. 28

5.5. Imágenes SEM de cintas de $LaFe_{11.57-x}Si_{1.43}Ti_x$, con $x = 0,\ 0.05,\ 0.10,\ 0.15,\ 0.20$ de izquierda a derecha, respectivamente. La fila superior corresponde a la superficie de la cinta que tiene contacto con la rueda de cobre del Melt-Spinning. La fila inferior corresponde a la superficie de la cinta que no tiene contacto con la rueda para $x = 0,\ 0.10,\ 0.15,\ 0.20$ de izquierda a derecha, respectivamente. Las imágenes de la fila inferior tienen una escala de 10 μm y 6000X de magnificación con análisis EDS en la zona. 30

5.6. Modelo utilizado para el ajuste del espectro Mössbauer de $LaFe_{11.57}Si_{1.43}$ en el cual se utilizaron 5 sextetos y 2 dobletes asociándole estos últimos a la fase 1:13. 32

5.7. Ajuste del espectro Mössbauer de las cintas de $LaFe_{11.57-x}Si_{1.43}Ti_x$, con $x = 0,\ 0.05,$ 0.10, 0.15, 0.20. 33

5.8. a) Porcentaje de la fase 1:13 estabilizada en las cintas de $LaFe_{11.57-x}Si_{1.43}Ti_x$, con $x = 0,\ 0.05,\ 0.10,\ 0.15,\ 0.20$ de acuerdo al refinamiento del difractograma de rayos X. b) Porcentaje del área espectral de los dobletes correspondientes a la fase 1:13 estabilizada en las cintas de $LaFe_{11.57-x}Si_{1.43}Ti_x$, con $x = 0,\ 0.05,\ 0.10,\ 0.15,\ 0.20$ de acuerdo al ajuste Mössbauer. 36

Índice de tablas

4.1. Estequiometría para la fabricación de las muestras en bulk con un exceso del 10 % de La. 19

5.1. Parámetros Rietveld obtenidos del refinamiento con el programa GSAS. Parámetro de red (a), $\Phi_{\perp}$ tamaño de cristalito perpendicular, $\Phi_{\parallel}$ tamaño de cristalito paralelo y fracción en peso (wt.) 26
5.2. Análisis EDS puntual del promedio de las regiones blancas de cada una de las composiciones señaladas en la Figura 5.4 de las cintas de $LaFe_{11.57-x}Si_{1.43}Ti_x$, con $x = 0,\ 0.05,\ 0.10,\ 0.15,\ 0.20$. 29
5.3. Análisis EDS puntual del promedio de las regiones grises de cada una de las composiciones señaladas en la Figura 5.4 de las cintas de $LaFe_{11.57-x}Si_{1.43}Ti_x$, con $x = 0,\ 0.05,\ 0.10,\ 0.15,\ 0.20$. 29
5.4. Análisis EDS del lado de las cintas de $LaFe_{11.57-x}Si_{1.43}Ti_x$, con $x = 0,\ 0.05,\ 0.10,\ 0.15,\ 0.20$ que tuvieron contacto con la rueda en la Figura 5.4. 30
5.5. Análisis EDS del lado de las cintas de $LaFe_{11.57-x}Si_{1.43}Ti_x$, con $x = 0,\ 0.05,\ 0.10,\ 0.15,\ 0.20$ que no tuvieron contacto con la rueda en la Figura 5.4. 31
5.6. Parámetros Mössbauer de $LaFe_{11.57-x}Si_{1.43}Ti_x$, con $x = 0,\ 0.05,\ 0.10,\ 0.15,\ 0.20$, en donde IS corresponde al desvío isomérico, QS es el desdoblamiento cuadrupolar, B_{hf} el campo hiperfino y A(%) el área espectral. 35

Referencias

[1] B. Shen, J. Sun, F. Hu, H. Zhang, and Z. Cheng. Recent progress in exploring magnetocaloric materials. *Advanced Materials*, 21(45):4545 – 4564, 2009. doi: 10.1002/adma.200901072. URL https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-72649106474&doi=10.1002%2fadma.200901072&partnerID=40&md5=3462245fbba8de5ac7abe3db02e2a280.

[2] Wikipedia contributors. Refrigeración magnética. https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Refrigeraci%C3%B3n_magn%C3%A9tica&oldid=152927114.

[3] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200(1):44–56, 1999. ISSN 0304-8853. doi: https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00397-2. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885399003972.

[4] H. Chang, J.-K. Liang, B.-G. Shen, L.-T. Yang, F. Wang, N.-X. Chen, and G.-H. Rao. Thermal expansion coefficients of $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36(2):160, dec 2002. doi: 10.1088/0022-3727/36/2/314. URL https://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/36/2/314.

[5] G. H. Rao, J. K. Liang, Y. L. Zhang, W. H. Tang, and X. R. Cheng. Crystal structure and magnetism of $LaCo_{13-x-y}Fe_xSi_y$ compounds. *Journal of Applied Physics*, 80(1):336–341, 1996. doi: 10.1063/1.362786. URL https://doi.org/10.1063/1.362786.

[6] F. xia Hu, B. gen Shen, J. rong Sun, Z. hua Cheng, and X. xiang Zhang. Magnetic entropy change in $La(Fe_{0.98}Co_{0.02})_{11.7}Al_{1.3}$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(46):L691, nov 2000. doi: 10.1088/0953-8984/12/46/101. URL https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/12/46/101.

[7] S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi, Y. Yamazaki, and Y. Iijima. Giant isotropic magnetostriction of itinerant-electron metamagnetic $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}H_y$ compounds. *Applied Physics Letters*, 79(5):653–655, 2001. doi: 10.1063/1.1388157. URL https://doi.org/10.1063/1.1388157.

[8] A. Fujita, Y. Akamatsu, and K. Fukamichi. Itinerant electron metamagnetic transition in $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ intermetallic compounds. *Journal of Applied Physics*, 85(8):4756–4758, 1999. doi: 10.1063/1.370471. URL https://doi.org/10.1063/1.370471.

[9] S. Fujieda, A. Fujita, and K. Fukamichi. Large magnetocaloric effect in $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ itinerant-electron metamagnetic compounds. *Applied Physics Letters*, 81(7):1276–1278, 2002. doi: 10.1063/1.1498148. URL https://doi.org/10.1063/1.1498148.

[10] Z. Liu, Q. Wu, N. Sun, Z. Ding, and L. Li. Study of the microstructure, mechanical, and magnetic properties of $LaFe_{11.6}Si_{1.4}H_y$/Bi magnetocaloric composites. *Materials*, 11(6), 2018. ISSN 1996-1944. doi: 10.3390/ma11060943. URL https://www.mdpi.com/1996-1944/11/6/943.

[11] S. A. Nikitin, A. V. Smirnov, I. A. Ovchenkova, and Y. A. Ovchenkov. The influence of titanium substitution on the magnetic, magnetocaloric, and magnetoelastic properties of $Gd_5Si_2Ge_2$. *Journal of Applied Physics*, 124(8):083902, 2018. doi: 10.1063/1.5036723. URL https://doi.org/10.1063/1.5036723.

[12] K. A. Gschneidner, V. K. Pecharsky, and A. O. Tsokol. Recent developments in magnetocaloric materials. *Reports on Progress in Physics*, 68(6):1479, may 2005. doi: 10.1088/0034-4885/68/6/R04. URL https://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/68/6/R04.

[13] J. Lyubina, R. SchÃ¤fer, N. Martin, L. Schultz, and O. Gutfleisch. Novel design of La(Fe,Si)$_1$3 alloys towards high magnetic refrigeration performance. *Advanced Materials*, 22(33):3735–3739, 2010. doi: https://doi.org/10.1002/adma.201000177. URL https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201000177.

[14] X. Hou, P. Lampen-Kelley, Y. Xue, C. Liu, H. Xu, N. Han, C. Ma, H. Srikanth, and M.-H. Phan. Formation mechanisms of NaZn13-type phase in giant magnetocaloric La-Fe-Si compounds during rapid solidification and annealing. *Journal of Alloys and Compounds*, 646:503–511, 2015. ISSN 0925-8388. doi: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.173. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838815300724.

[15] L. X. Bo, Z. Altounian, and D. H. Ryan. Structure and magnetic transition of $LaFe_{13-x}Si_x$ compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(43):7385, oct 2003. doi: 10.1088/0953-8984/15/43/020. URL https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/15/43/020.

[16] F. Wang, G. jun Wang, F. xia Hu, A. Kurbakov, B. gen Shen, and Z. hua Cheng. Strong interplay between structure and magnetism in the giant magnetocaloric intermetallic compound $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$: a neutron diffraction study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(30):5269, jul 2003. doi: 10.1088/0953-8984/15/30/309. URL https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/15/30/309.

[17] A. Fujita, S. Fujieda, K. Fukamichi, H. Mitamura, and T. Goto. Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetovolume effects in $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ compounds. *Phys. Rev. B*, 65:014410, Nov 2001. doi: 10.1103/PhysRevB.65.014410. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.014410.

[18] B.-Y. Song, Y.-Q. Han, L. Gao, J. Cheng, C.-L. Liu, and J.-H. Huang. Magnetocaloric effect and phase transformation of $LaFe_{11.0}M_{0.5}Si_{1.5}$ (M = Cu, Ni, Mg) alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 965:171365, 2023. ISSN 0925-8388. doi: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171365. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838823026683.

[19] J. Sieniawski, W. Ziaja, K. Kubiak, and M. Motyka. Microstructure and mechanical properties of high strength two-phase titanium alloys. In J. Sieniawski and W. Ziaja, editors, *Titanium Alloys*, chapter 4. IntechOpen, Rijeka, 2013. doi: 10.5772/56197. URL https://doi.org/10.5772/56197.

[20] K. Niitsu and R. Kainuma. Phase equilibria in the Fe-La-Si ternary system. *Intermetallics*, 20 (1):160–169, 2012. ISSN 0966-9795. doi: https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.06.005. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0966979511001932.

[21] K. H. J. Buschow and F. R. de Boer. *Itinerant-Electron Magnetism*, pages 63–73. Springer US, Boston, MA, 2003. ISBN 978-0-306-48408-7. doi: 10.1007/0-306-48408-0_7. URL https://doi.org/10.1007/0-306-48408-0_7.

[22] T. Moriya and Y. Takahashi. Itinerant electron magnetism. *Annual Review of Materials Science*, 14(1):1–25, 1984. doi: 10.1146/annurev.ms.14.080184.000245. URL https://doi.org/10.1146/annurev.ms.14.080184.000245.

[23] A. Fujita, Y. Akamatsu, and K. Fukamichi. Itinerant electron metamagnetic transition in $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ intermetallic compounds. *Journal of Applied Physics*, 85(8):4756–4758, 1999. doi: 10.1063/1.370471. URL https://doi.org/10.1063/1.370471.

[24] G. A. P. y Hernán D. Colorado. *Difracción de Rayos X y el Método de Rietveld. Teoría y software de refinamiento*. Notas de Clase. Universidad del Valle Programa Editorial, 2012. URL https://books.google.com.co/books?id=fh_F0G9KuSgC.

[25] M. I. Petrashen, E. D. Trifonov, and D. B. Lichtenberg. Applications of Group Theory in Quantum Mechanics. *Physics Today*, 24(6):48–48, 06 1971. ISSN 0031-9228. doi: 10.1063/1.3022793. URL https://doi.org/10.1063/1.3022793.

[26] H. Hiller. Crystallography and cohomology of groups. *The American Mathematical Monthly*, 93(10):765–779, 1986. ISSN 00029890, 19300972. URL http://www.jstor.org/stable/2322930.

[27] R. A. Evarestov. *Space Groups and Crystalline Structures*, pages 7–46. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012. ISBN 978-3-642-30356-2. doi: 10.1007/978-3-642-30356-2_2. URL https://doi.org/10.1007/978-3-642-30356-2_2.

[28] B. Cullity and S. Stock. *Elements of X-ray Diffraction, Third Edition*. Prentice-Hall, 2001.

[29] R. S. Preston, S. S. Hanna, and J. Heberle. Mössbauer effect in metallic iron. *Physical Review*, 128(5):2207–2218, dec 1962. doi: 10.1103/physrev.128.2207. URL https://doi.org/10.1103%2Fphysrev.128.2207.

[30] T. Glaser. Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry. fundamentals and applications. edited by philipp gütlich, eckhard bill and alfred x. trautwein. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(43):10019–10020, 2011. doi: https://doi.org/10.1002/anie.201104962. URL https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201104962.

[31] G. J. Long and F. Grandjean, editors. *Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science*. Springer US, 1993. doi: 10.1007/978-1-4899-2409-4. URL https://doi.org/10.1007%2F978-1-4899-2409-4.

[32] J. R. Haskins. Advanced mössbauer-effect experiments. *American Journal of Physics*, 33(8): 646–656, aug 1965. doi: 10.1119/1.1972052. URL https://doi.org/10.1119%2F1.1972052.

[33] Libretexts. Mössbauer spectroscopy, Mar 2023. URL https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Mossbauer_Spectroscopy.

[34] M. Filatov. On the calculation of mössbauer isomer shift. *The Journal of Chemical Physics*, 127(8), aug 2007. doi: 10.1063/1.2761879. URL https://doi.org/10.1063%2F1.2761879.

[35] Wikipedia contributors. Scanning electron microscope. https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Scanning_electron_microscope&oldid=1169651366, Aug. 2023.

[36] C. Ni. *Scanning Electron Microscopy (SEM)*, pages 2977–2982. Springer US, Boston, MA, 2013. ISBN 978-0-387-92897-5. doi: 10.1007/978-0-387-92897-5_1217. URL https://doi.org/10.1007/978-0-387-92897-5_1217.

[37] S. S. Aung, H. P. Wai, and N. N. Soe. Design calculation and performance testing of heating coil in induction surface hardening machine. *International Journal of Electrical, Electronic and Communication Sciences*, 1.0(6), June 2008. doi: 10.5281/zenodo.1334846. URL https://doi.org/10.5281/zenodo.1334846.

[38] H. Jones. A perspective on the development of rapid solidification and nonequilibrium processing and its future. *Materials Science and Engineering: A*, 304-306:11–19, 2001. ISSN 0921-5093. doi: https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01552-5. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509300015525. RQ10, Tenth International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials.

[39] Wikipedia contributors. Melt spinning. https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Melt_spinning&oldid=151299177.

[40] M. R. Pagnola, M. Barone, M. Malmoria, and H. Sirkin. Influence of z/w relation in chill block melt spinning (CBMS) process and analysis of thickness in ribbons. *Multidiscip. Model. Mater. Struct.*, 11(1):23–31, 2015.

[41] HighScore plus. https://www.malvernpanalytical.com/en/products/category/software/x-ray-diffraction-software/highscore-with-plus-option, Oct. 2017.

[42] GSAS tutorial - introduction — NIST. 2014.

[43] Information Crystalographic Souerce Data (ICSD). https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/.

[44] J. Ipus, J. Borrego, L. Moreno-Ramírez, J. Blázquez, V. Franco, and A. Conde. Grinding and particle size selection as a procedure to enhance the magnetocaloric response of $La(Fe,Si)_{13}$ bulk samples. *Intermetallics*, 84:30–34, 2017. ISSN 0966-9795. doi: https://doi.org/10.1016/j.intermet.2016.12.022. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0966979516303235.

[45] Titanium - Strength - Hardness - Elasticity - Crystal Structure. URL https://material-properties.org/Titanium-properties-applications-price-production/.

[46] Wikipedia contributors. Hierro. https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Hierro&oldid=153085710.

[47] H. Hamdeh, H. Al-Ghanem, W. Hikal, S. Taher, J. Ho, D. Anh, N. Thuy, N. Duc, and P. Thang. Mössbauer spectroscopic evaluation of chemical and electronic distributions in $La(Fe_{0.81}Si_{0.19})_{13}$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 269(3):404–409, 2004. ISSN 0304-8853. doi: https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.07.004. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885303006516.

[48] G. Rixecker, P. Schaaf, and U. Gonser. On the interpretation of the mössbauer spectra of ordered Fe-Si alloys. *physica status solidi (a)*, 139(2):309–320, 1993. doi: https://doi.org/10.1002/pssa.2211390205. URL https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssa.2211390205.

[49] Wikipedia contributors. Silicio. https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Silicio&oldid=152086652.