

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y MAGNÉTICAS DE $Gd_{0.257-x}Nd_xFe_{0.743}$ OBTENIDO POR ALEAMIENTO MECÁNICO

✉ HUGO MARTÍNEZ SÁNCHEZ¹
YEBRAYL ROJAS MARTÍNEZ²
DAGOBERTO OYOLA LOZANO²
HUMBERTO BUSTOS RODRÍGUEZ²

RESUMEN

En este trabajo presentamos el estudio de las propiedades estructurales y magnéticas de la composición $Gd_{0.257-x}Nd_xFe_{0.743}$ con $x=0, 0.1285, 0.257$ preparada por Aleamiento mecánico en atmósfera de argón y con tiempo de molienda de 72 horas, usando un molino planetario de alta energía. La caracterización magnética y estructural se realizó por Espectroscopia Mössbauer (MS) y Difracción de rayos X (XRD) respectivamente. Los tres difractogramas presentan un pico intenso, correspondientes a la fase α -Fe, cuya intensidad disminuye a medida que se sustituye el Gd por el Nd, mostrándose la mínima intensidad cuando $x=0.257$, y a su vez se observa un incremento progresivo en su ancho, estos efectos se atribuyen a la rica presencia de átomos de Gd y/o Nd en los lugares del hierro. Los espectros Mössbauer se ajustaron con distribuciones de campo hiperfino, sextetos y singletes usando el programa Mosfit. Los espectros muestran que al sustituir los átomos de Gd por los de Nd el orden magnético se afecta de tal manera que aparecen sitios de hierro que muestran desorden magnético.

PALABRAS CLAVES: Aleamiento mecánico, espectroscopia Mössbauer, aleaciones de tierras raras y metales de transición, difracción de rayos X, propiedades estructurales y magnéticas.

STUDY OF THE STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF $Gd_{0.257-x}Nd_xFe_{0.743}$ AS OBTAINED BY MECHANICAL ALLOYING

ABSTRACT

This paper presents the study of structural and magnetic properties in the composition $Gd_{0.257-x}Nd_xFe_{0.743}$ where $x = 0, 0.1285, 0.257$ prepared by mechanical alloying in an argon atmosphere and with a milling time of 72 hours using

¹ Licenciado en Matemáticas. Estudiante de maestría en Ciencias Físicas. Universidad del Tolima. Ibagué, Colombia.

² Físico. Doctor en Física. Universidad del Tolima. Ibagué, Colombia.



Autor de correspondencia: Martínez Sánchez, H. (Hugo):
Universidad del Tolima, Barrio Santa Helena Parte Alta |
Código Postal Nro. 730006299. Ibagué - Tolima - Colombia.
Correo electrónico: hugo.sanchez.16@hotmail.com

Historia del artículo:

Artículo recibido: 18-I-2016 / Aprobado: 31-V-2017
Disponible online: 30 de agosto de 2017
Discusión abierta hasta octubre de 2018

a high energy planetary mill. The magnetic and structural characterization was performed by Mössbauer Spectroscopy (MS) and X-Ray diffraction (XRD), respectively. The three patterns show an intense peak corresponding to the α -Fe phase. Its intensity decreases as Gd is replaced by Nd showing the minimum intensity for $x=0.257$, and at the same time it shows a progressive increase in the peak's width. These effects are attributed to the rich presence of Gd and/or Nd atoms in the iron sites. Mössbauer spectra were adjusted with hyperfine field distributions, sextets and singlets using the Mosfit program. The spectra show that by substituting the Gd with Nd atoms, the magnetic order is affected in such a way that iron sites appear and show magnetic disorder.

KEYWORDS: Mechanical Alloying, Mössbauer Spectroscopy, Rare Earth Alloys and Transition Metals, X-Ray Diffraction, Structural and Magnetic Properties.

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE $Gd_{0.257-x}Nd_xFe_{0.743}$ OBTIDO POR MOAGEM MECÂNICA

RESUMO

Este artigo apresenta o estudo das propriedades estruturais e magnéticas da composição $Gd_{0.257-x}Nd_xFe_{0.743}$ $x = 0, 0.1285, 0.257$ preparado por liga mecânica sob argon e com um tempo de 72 horas de moagem, utilizando um moinho High Energy. A caracterização estrutural e magnética foi realizada por Espectroscopia Mössbauer (MS) e difração de raios-X (XRD), respectivamente. Os três difractogramas apresentam um pico forte correspondendo à fase α -Fe, sua intensidade diminui na medida que o Gd é substituído por Nd, que mostra a intensidade mínima quando $x = 0.257$, e por sua vez, um aumento progressivo na largura, e esses efeitos são atribuídos aos átomos de Gd e/ou Nd que estão presentes nos lugares do ferro. Os espectros Mössbauer foram ajustados com distribuições de campo hiperfino, sextetos e singletos usando o programa Mosfit. Os espectros mostram que substituindo átomos de Nd por Gd a ordem magnética é afetada de modo que aparecem sítios que apresentaram desordem ferromagnético.

PALAVRAS-CHAVE: Moagem mecânica, espectroscopia Mössbauer, ligas de terras raras e de metal de transição, XRD, propriedades estruturais e magnéticas.

1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de tierras raras (TR) y metales de transición (MT) han sido objeto de estudio de los investigadores debido a que las TR tienen su orbital 4f desapareado y los MT su orbital 3d, permitiendo interacciones entre sus espines y produciendo magnetismo. El estudio de las aleaciones de GdFe, NdFe y GdNdFe es importante para entender el acoplamiento ferro o antiferromagnético de las TR (Gd y Nd) con los MT (Fe) y entender así, el comportamiento de sus propiedades magnéticas y magnetoópticas cuando se sustituye el Nd por el Gd. Algunas investigaciones (Sallica *et al.*, 2009) muestran que estos compuestos presentan: alta anisotropía

magnética, alta coercitividad, alta magnetización de saturación, alta temperatura de Curie y gran efecto Kerr magneto óptico polar; de gran interés para la fabricación de dispositivos de almacenamiento de información y sistemas de control magnético. Otros estudios como los realizados por Chaudari, Cuomo y Gambino (1973) mostraron que en sistemas de Gd-Co, la magnetización de saturación a 300K varía cuando se cambia la composición de la TR presente en el sistema y además la temperatura de Curie varía con los cambios efectuados, constituyéndose en los sistemas que mejor muestran la influencia de la tierra rara en las variaciones del momento magnético de las aleaciones con metales de transición.

Zhang *et al.* (2004) estudiaron el efecto de la sustitución de Nd por Gd en las propiedades magnéticas de los imanes nanocompuestos de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ - α -Fe, y las compararon con las obtenidas cuando se sustituyó el Nd por el Y y Sm, encontraron que las interacciones de intercambio debido a la disminución de la anisotropía magnetocristalina mejoran. Investigaciones recientes demuestran además (Arrabal *et al.*, 2012) que la utilización de Nd o Gd mejora hasta en un 43% las propiedades anticorrosivas de las aleaciones de Mg-Al-Mn.

Dancygier (1987) estudio el sistema $\text{Tb}_x\text{Fe}_{1-x}$ reportando que para $x=0.257$ se obtiene la mejor coercitividad convirtiendo estos materiales útiles para aplicaciones como medios de memoria magnética. De especial interés es conocer la influencia de la composición y el tiempo de molienda en las propiedades estructurales y magnéticas del compuesto $\text{Gd}_{0.257-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0.743}$ con $x=0, 0.1285, 0.257$. Pawlik, *et al.* (2004) estudiaron los efectos del método de producción y composición, en la estructura y en las propiedades magnéticas del sistema $\text{Nd}_{10+x}\text{Fe}_{90-x}$ ($x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5$ y 4); sus resultados revelan la existencia de las fases cristalinas α -Fe y $\text{Fe}_2\text{Nd}_{17}$ para $x \leq 1.5$, mientras que para $x > 1.5$ no se encontró la fase α -Fe sólo se observó una región homogénea atribuida a la fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$. Shand *et al.* (2011) estudiaron la correlación entre la estructura y las propiedades ferromagnéticas del sistema $\text{Gd}_{100-x}\text{Fe}_x$ ($0 \leq x \leq 40$), encontraron que aleaciones con ($3.8 \leq x \leq 12.7$) revelan una red de granos cristalino hcp-Gd rodeada por una fase no cristalina de $\text{Gd}_{1-x}\text{Fe}_{x_{eff}}$ donde x_{eff} es la concentración efectiva del hierro dentro de la región amorfa, que se manifiesta en una dependencia inusual entre la temperatura de Curie y la coercitividad.

En este trabajo reportamos las propiedades estructurales y magnéticas del sistema $\text{Gd}_{0.257-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0.743}$ con $x=0, 0.1285, 0.257$ obtenidas por Aleamiento mecánico (Suryanarayana, 1887) con 72 horas de molienda, cuando se sustituye el Gd por el Nd. El estudio se realizó mediante MS y XRD.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

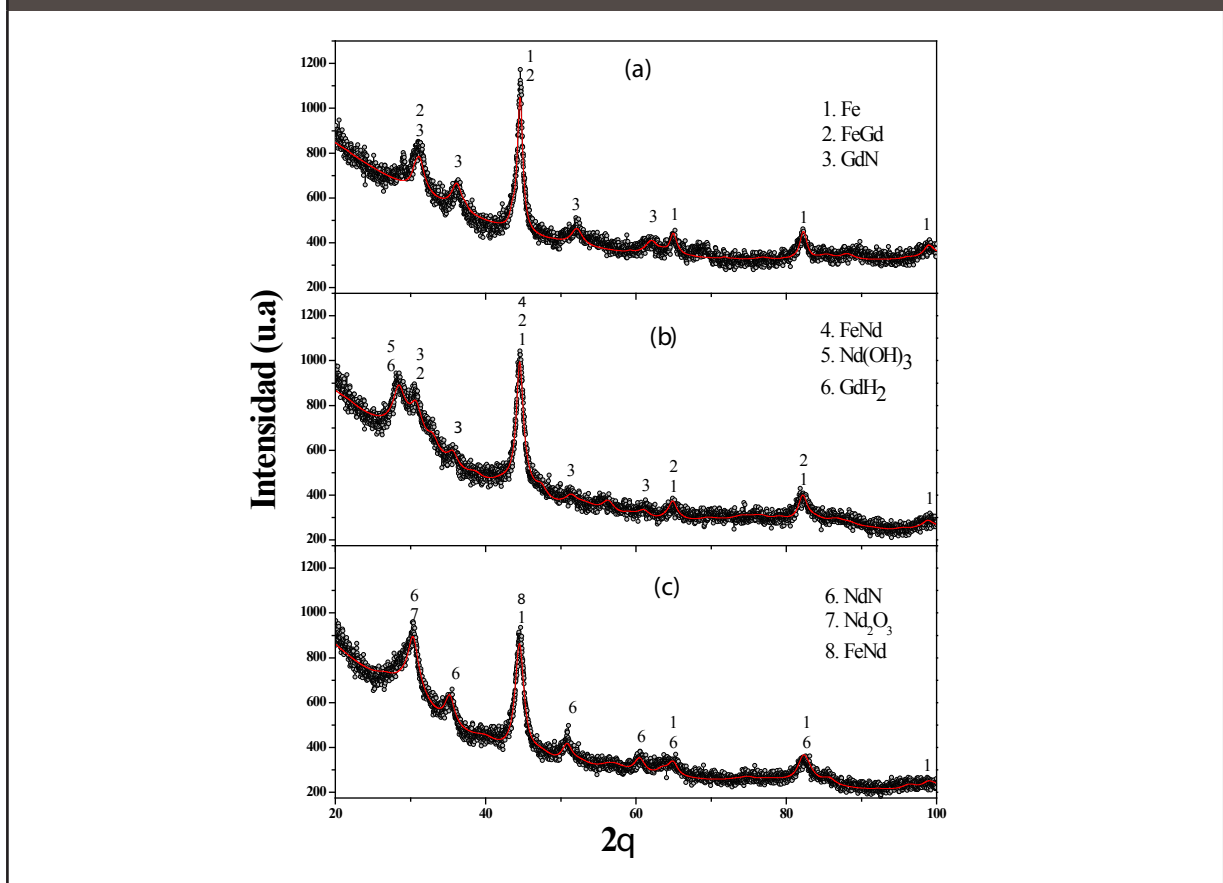
Los polvos de Gd, Nd y Fe de alta pureza (99,9%), se mezclaron en composiciones $\text{Gd}_{0.257}\text{Fe}_{0.743}$, $\text{Gd}_{0.1285}\text{Nd}_{0.1285}\text{Fe}_{0.743}$ y $\text{Nd}_{0.257}\text{Fe}_{0.743}$ y se alearon mecánicamente en un molino planetario de alta energía FRITSCH PULVERISETTE 7 con jarras de acero inoxidable de 50 ml de volumen y esferas del mismo material de 11 mm de diámetro, en atmosfera de Ar, con tiempo de molienda de 72 horas, a velocidad de 280 revoluciones por minuto, con una relación de peso bolas-peso polvo de 20:1.

Los espectros Mössbauer se obtuvieron a temperatura ambiente usando un espectrómetro Mössbauer de transmisión con una fuente radiactiva de cobalto 57 inmersa en una matriz de Rodio (Rh) y se ajustaron con el programa MOSFIT (Varret y Teillet). Se usó una muestra patrón de α -Fe como muestra de calibración. El análisis de rayos-X para establecer la estructura y el tamaño del cristalito fue realizado a temperatura ambiente para todas las muestras usando un difractómetro con radiación Cu k-alpha, los patrones obtenidos fueron ajustados usando el programa MAUD (Lutterotti *et al.*, 1990).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La **Figura 1** muestra los patrones de difracción de rayos X de polvos aleados mecánicamente en las composiciones $\text{Gd}_{0.257}\text{Fe}_{0.743}$ (para $x=0$), $\text{Gd}_{0.1285}\text{Nd}_{0.1285}\text{Fe}_{0.743}$ (para $x=0.1285$) y $\text{Nd}_{0.257}\text{Fe}_{0.743}$ (para $x=0.257$) molidas durante 72 horas. Se puede observar en todos los difractogramas picos anchos de una fase BCC de α -Fe.

El difractograma de la muestra $x=0$ presenta la fase α -Fe con parámetro de red $a=2.866 \text{ \AA}$, en los picos correspondientes a los ángulos $2\theta=44.57^\circ, 64.96^\circ, 82.27^\circ$ y 98.97° . Para ángulos diferentes presenta las fases: Fe_5Gd con estructura hexagonal y parámetros de red $a=4.634 \text{ \AA}$ y $c=4.145 \text{ \AA}$ y la fase GdN que tiene una estructura cúbica con parámetro de red $a=4.944 \text{ \AA}$.

Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de las muestras (a) $Gd_{0.257-x}Fe_{0.743}$, (b) $Gd_{0.1285}Nd_{0.1285}Fe_{0.743}$ y (c) $Nd_{0.257}Fe_{0.743}$ con 72 horas de molienda

El difractograma para $x=0.1285$ presenta la fase α -Fe con parámetro de red $a=2.870 \text{ \AA}$, en los picos correspondientes a los ángulos $2\theta=44.54^\circ$, 64.88° y 82.19° , para ángulos diferentes presenta las fases: Fe_5Gd que tiene una estructura hexagonal con parámetros de red $a=4.746 \text{ \AA}$ y $c=3.930 \text{ \AA}$, la fase Fe_5Nd con estructura hexagonal y parámetros de red $a=4.516 \text{ \AA}$ y $c=4.401 \text{ \AA}$, la fase GdN con estructura cúbica y parámetro de red $a=5.138 \text{ \AA}$, la fase GdH_2 con estructura cúbica y parámetro de red $a=5.432 \text{ \AA}$ y la fase $Nd(OH)_3$ con estructura hexagonal y parámetros de red $a=5.882 \text{ \AA}$ y $c=3.924 \text{ \AA}$.

El difractograma para $x=0.257$ presenta la fase α -Fe con parámetro de red $a=2.862 \text{ \AA}$, en los picos correspondientes a los ángulos $2\theta=44.50^\circ$, 64.84° , 82.35° y 99.03° , para ángulos diferentes presenta

las fases: Fe_5Nd con estructura hexagonal y parámetros de red $a=4.741 \text{ \AA}$ y $c=4.342 \text{ \AA}$, la fase NdN que tiene una estructura cúbica con parámetro de red $a=5.061 \text{ \AA}$ y Nd_2O_3 que tiene una estructura hexagonal con parámetros de red $a=3.825 \text{ \AA}$ y $c=6.150 \text{ \AA}$. La presencia de la subredes $Nd(OH)_3$, GdN, GdH_2 , NdN, Nd_2O_3 la atribuimos a la contaminación de la atmosfera de argón durante la preparación y proceso de molienda de las muestras, investigaciones hechas por Biondo, et al. (1997), Alonso, et al. (1992), Spedding, et al. (1971) revelan que los lantánidos reaccionan fuertemente con O, N y H. La **Tabla 1** presenta los parámetros de rayos X (fases, parámetros de red, tamaño del cristalito y fracción de volumen) de los tres difractogramas.

TABLA 1. PARÁMETROS DE XRD DE LAS COMPOSICIONES $Gd_{0.257}Fe_{0.743}$, $Gd_{0.1285}Nd_{0.1285}Fe_{0.743}$ Y $Nd_{0.257}Fe_{0.743}$ MOLIDA DURANTE 72 HORAS

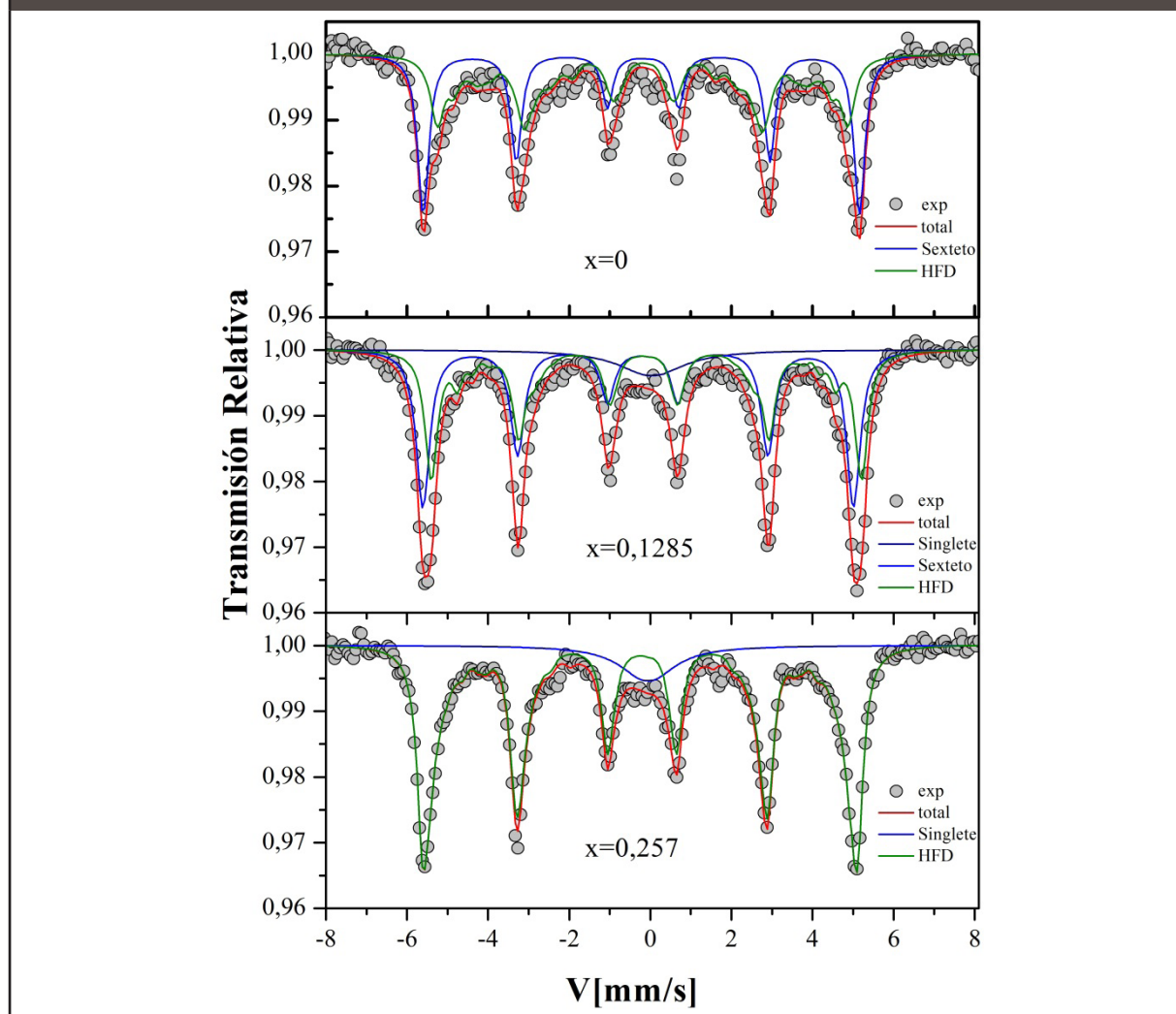
Muestra	Fases	Parámetros de red ± 0.001 (Å)	Tamaño del cristalito(nm)	Fracción de volumen
$Gd_{0.257}Fe_{0.743}$	Fe	a=2.866	12 ± 0.5	66
	Fe_5Gd	a=4.634 c=4.145	45 ± 5	5
	GdN	a=4.944	6 ± 0.5	29
$Gd_{0.1285}Nd_{0.1285}Fe_{0.743}$	Fe	a=2.870	12 ± 0.3	22
	Fe_5Gd	a=4.746 c=3.930	5 ± 0.4	14
	Fe_5Nd	a=4.516 c=4.401	15 ± 2	4
	GdN	a=5.138	3 ± 0.1	15
	$Nd(OH)_3$	a=5.882 c=3.924	3 ± 0.1	40
	GdH_2	a=5.432	10 ± 1	5
$Nd_{0.257}Fe_{0.743}$	Fe	a=2.862	9 ± 0.2	44
	Fe_5Nd	a=4.741 c=4.342	5 ± 0.6	9
	NdN	a=5.061	7 ± 0.2	16
	Nd_2O_3	a=3.825 c=6.150	3 ± 0.1	31

La **Figura 2** muestra los espectros Mössbauer a temperatura ambiente del sistema $Gd_{0.257-x}Nd_xFe_{0.743}$ con $x=0, 0.1285$ y 0.257 molido durante 72 horas, y la **Tabla 2** presenta los parámetros Mössbauer: El campo hiperfino (B_{HF}) en teslas, el corrimiento isomérico (δ), el ancho de línea (Γ) y el desdoblamiento cuadrupolar (Δ) en mm/s ; correspondientes a cada componente con la que se ajustó los espectros Mössbauer del sistema. El espectro Mössbauer correspondiente a la composición $x=0$ se ajustó con dos componentes: un sexteto con un HF de 33.2 T y una HFD con un área espectral mayoritaria de 54%. De acuerdo a los resultados de XRD el sexteto se puede asociar a la fase α -Fe y la HFD a la fase Fe_5Gd , de acuerdo a lo reportado por Novy *et al.* (1961) y Zhang *et al.* (1998). El espectro correspondiente a la composición $x=0.1285$ se ajustó con tres compo-

ponentes: La componente (i) con una fase paramagnética correspondiente a un singlete con un área espectral de 9 %, asociado a sitios de Fe con átomos de Nd como primeros vecinos, otra componente (ii) con un sexteto con un HF de 33.7 T y área espectral mayoritaria de 46% atribuida a la existencia de sitios de α -Fe y una componente (iii) con una HFD con un área espectral de 45% asociada a la subred de Fe_5Gd ; como puede observarse en los resultados de DRX. El espectro correspondiente a la composición $x=0.257$ se ajustó con dos componentes: una fase paramagnética correspondiente a un singlete con un área espectral de 10 %, asociado a sitios de Fe con átomos de Nd como primeros vecinos y una HFD con un área espectral de 90% asociada a sitios ricos en α -Fe.

TABLA 2. PARÁMETROS MÖSSBAUER DEL SISTEMA $Gd_{0,257-x}Nd_xFe_{0,743}$ CON $x=0, 0,1285, 0,257$ MOLIDO DURANTE 72 HORAS

Muestra	Componente	δ (mm/s) ± 0.001	Γ (mm/s) ± 0.001	Δ (mm/s) ± 0.001	B_{HF} (T) ± 0.1	%
$Gd_{0,257}Fe_{0,743}$	Sexteto	0.004	0.163	-0.041	33.2	46
	HFD	---			30	54
$Gd_{0,1285}Nd_{0,1285}Fe_{0,743}$	Singlete	0.233	0.945	---	---	9
	Sexteto	-0.243	0.202	-0.111	32.7	46
	HFD	---			29.3	45
$Nd_{0,257}Fe_{0,743}$	Singlete	0.177	0.775	0.003	----	10
	HFD	---			28	90

Figura 2. EM del sistema $Gd_{0,257-x}Nd_xFe_{0,743}$ con $x=0, 0,1285, 0,257$ molido durante 72 horas


4. CONCLUSIONES

Se han obtenido y estudiado por aleamiento mecánico polvos molidos del sistema $Gd_{0.257-x}Nd_xFe_{0.743}$ con $x=0, 0.1285, 0.257$ durante 72 horas, las muestras obtenidas con las condiciones dadas se comportan como un sistema ferromagnético.

Las muestras $Gd_{0.257}Fe_{0.743}$ y $Gd_{0.1285}Nd_{0.1285}Fe_{0.743}$ presentan una fase ferromagnética lo cual indica que los átomos de Gd favorecen el orden magnético del Fe, no así las muestra $Nd_{0.257}Fe_{0.743}$ y $Gd_{0.1285}Nd_{0.1285}Fe_{0.743}$ revelan sitios de hierro paramagnéticos lo que indica que los átomos de Nd afecta el orden magnético del hierro.

Con la sustitución de los átomos de Gd por los de Nd el orden magnético se afecta de tal manera que aparecen sitios de hierro que muestran desorden magnético.

AGRADECIMIENTOS

Agradecimiento especial a la Oficina de Investigaciones de la Universidad del Tolima por la financiación de este trabajo.

REFERENCIAS

- Arrabal, R.; Matykina, E.; Pardo, A.; Merino, M.C.; Paucar, K.; Mohedano, M.; Casajús, P. Corrosion behaviour of AZ91D and AM50 magnesium alloys with Nd and Gd additions in humid environments. *Corrosion Science*, 55(2012), Octubre, pp. 351-362.
- Dancygier M. Magnetic properties of TbFe amorphous alloys deposited on Kapton: Optical tape feasibility. *IEEE TRANSACTIONSON MAGNETICS*, VOL.23, Numero 5, (1987) pp. 2608-2610
- Biondo, A.; Larica, C.; Alves, K.M.B.; Guimarães, A.P.; Baggio-Saitovitch, E. The effects of high-energy milling on $GdFe_2$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 176 (1997), Abril, pp. 272-278.
- Alonso T, Yinong Liu, Parks T.C. and McCormick P.G. Correction to Synthesis of the High Pressure FCC Phase in Lanthanide Metals by Mechanical Milling. *Scripta Metallurgica et Materialia* Vol. 26, pp. 1931-1952, 1992.
- Spedding F.H. and Beandry B.J. The effect of impurities, particularly hydrogen, on the lattice parameters of the "abab" rare earth metals. *J. Less Com. Met.*, 25, 61 (1971).
- Chaudari, P.; Cuomo, J.J.; Gambino, R.J. (1973). Amorphous Metallic Films for Magneto-optic Applications. *Applied Physics Letters*, 22(7), pp. 337-339.
- Pawlik, K.; Wyslocki, J.J.; Bodak, O.I.; Pawlik, P.; Demchenko; P. (2005). The effect of Nd content on the phase structure and magnetic properties of Nd-Fe alloys produced by various methods. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 290-291, Abril, pp. 636-639.
- Sallica, E.; Peña-Rodríguez, V.A.; Vásquez-Mansilla, M.; Butera, A. (2009). Dependencia de las propiedades magnéticas con el espesor en películas delgadas de FePt. *Revista de Investigación de Física*, 12(2), Noviembre, pp. 22-29.
- Shand, P.M.; Schmitter, D.C.; Rojas, G.; Shieldc, J.E.; Goertzenc, J.; Meyer, A.L.; Pekarek, T.M.; Kramer, M.J.; Leslie-Pelecky, D.L. (2010). Correlating structure with ferromagnetism in melt-spun $Gd_{100-x}Fe_x$. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(2011), Noviembre, pp. 3000-3005.
- Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46(2001), pp. 1-184.
- Varret, F.; Teillet, J. [unpublished] *MOSFIT Program*, Université du Maine, Le Mans, France.
- Lutterotti, L., Scardi, P.J.: *Appl. Crystallogr.* 23, 246 (1990)
- Zhang, M.; Zhang, Z.D.; Sun, X.K.; Liu, W.; Geng, D.Y.; Zhao, X.G.; Jin, X.M. Effect of substitution of Gd for Nd on the magnetic properties of $Nd_2Fe_{14}B$ - α -Fe nanocomposite magnets. *Journal of Alloys and Compounds*, 364(2004), Abril, pp. 238-241.

**PARA CITAR ESTE ARTÍCULO /
TO REFERENCE THIS ARTICLE /
PARA CITAR ESTE ARTIGO /**

Martínez Sánchez, H.; Rojas Martínez, Y.; Oyola Lozano, D.; Bustos Rodríguez, H. (2017). Estudio de las propiedades estructurales y magnéticas de $Gd_{0.257-x}Nd_xFe_{0.743}$ obtenido por aleamiento mecánico. *Revista EIA*, 14(27), enero-junio, pp. 13-19. [Online]. Disponible en: <https://doi.org/10.24050/reia.v14i27.786>