



# **UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO**

**Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas**

**Estudio por DRX de la estructura policristalina  
AlFe + A (A=B, Ni, Ti).**

**Tesis:**

Para obtener el grado de Lic. En Ciencias Físico – Matemáticas

**Presenta:**

Pasante En Ciencias Físico – Matemáticas:  
Diego Ayala Duran

Asesor: Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo

Morelia, Mich., Agosto del 2007

INDICE

PAGINA

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

Introducción -----	1
I.1 objetivo-----	2
I.2 Justificación-----	2

CAPITULO II

REVISION BIBLIOGRAFICA

II.1 Cristalografía.-----	3
II.2 Redes.-----	3
II.3 Estructuras.-----	9
II.4 Planos.-----	11
II.5 Caracterización estructural por DRX.-----	13
II.6 Ley de Bragg.-----	15
II.7 Producción de rayos X.-----	16
II.8 Radiación continua.-----	16
II.9 Radiación característica.-----	17
II.10 El método de difracción de polvos. -----	18
II.11 Aplicación del método de difracción de polvos.-----	19
II.12 Intensidad.-----	20
II.13 Factor de polarización de Lorentz.-----	21
II.14 Factor de Absorción.-----	21
II.15 Factor de temperatura.-----	21
II.16 Factor de multiplicidad.-----	21
II.17 Factor de estructura.-----	22
II.18 Compuestos intermetálicos.-----	22
II.19 Estructura del FeAl.-----	24
II.20 Descripción de los elementos que componen al intermetálicos FeAl.-----	24
II.20.1 hierro.-----	24

---

---

II.20.2 Descripción de Aluminio.-----	25
II.21 Elementos adicionados al intermetálico FeAl.-----	26

### CAPITULO III

#### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

III.1 Diagrama experimental.-----	28
III.2 Material utilizado.-----	29
III.2.1 Difractómetro de rayos X.-----	29
III.2.2 Bases de datos Findt y PCwin.-----	30
III.2.3 Programa MS Modeling.-----	30
III.2.4 Programa Cellref.-----	32
III.2.5 Programa Match.-----	32
III.2.6 Programa Fullprof y Origin.-----	32
III.3 Descripción de las etapas.-----	32
III.3.1 Clasificación de los polvos.-----	32
III.3.2 Difracción de los polvos.-----	33
III.3.3 Simulación teórica de FeAl, B, Ni y Ti.-----	34
III.3.4 Refinamiento de parámetro de red.-----	34
III.3.5 Presentación de las graficas.-----	34
III.3.6 Medición del tamaño de cristal.-----	34

### CAPITULO IV

#### ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

IV.1 Estructura de los componentes del sistema de molienda (Al-Fe+Ni+B+Ti)----	36
IV.2 Estructura de B, Ni y Ti-----	36
IV.3 Estructura del FeAl-----	38
IV.4 DRX del FeAl como función del tiempo de molienda-----	43
IV.5 Refinamiento de parámetro de red en FeAl como función del tiempo de molienda-----	46
IV.6 Características obtenidas por DRX de las aleaciones, AlFe+(B+Ti)-----	53

CAPITULO V

CONCLUSIONES

V.1 Conclusiones-----63

CAPITULO VI

REVISIÓN BIBLIOGRAFICA

VI.1 Revisión Bibliográfica -----65

APENDICE-----67

## CAPITULO I

### INTRODUCCIÓN

Una de las herramientas fundamentales para la caracterización estructural de los materiales es la Difracción de rayos X (DRX). Mediante la DRX, se pueden conocer diferentes aspectos estructurales de un material, tales como; la fase cristalográfica, sus distancias interplanares que a la postre nos permiten medir precisamente los parámetros de red; el tamaño de cristal, el cual es una relación directa de las propiedades del mismo. Además, las intensidades de las líneas de difracción nos dan información de las posiciones atómicas de los átomos dentro de la red cristalina, nos dan información del efecto de la temperatura sobre los mismos factores importantes en la difusión de los materiales, nos da información de la orientación cristalográfica que un material durante su procesamiento o tratamiento posterior mecánico, térmico, etc., puede presentar. Para investigar la estructura de los cristales es necesario utilizar radiaciones de longitud de onda comparable a las distancias interatómicas, es decir, del orden de 1 Å. Las radiaciones de mayor longitud de onda no pueden generalmente resolver los detalles de la estructura atómica y las de longitud de onda mucho más corta no se difractan más que para ángulos más pequeños. Por tal la medición precisa de estas características de un sólido o material radiado mediante DRX, es importante conocerlas en forma certera para relacionarlas con las propiedades de dicho material. El procedimiento para conocer y medir estas propiedades estructurales se basa principalmente en obtener la radiografía de RX del material tipo policristalino, utilizando por supuesto un difractómetro de RX, experimentos que deben ser ejecutados bajo condiciones adecuadas para lograr la suficiente cantidad de datos estadísticos para las mediciones arriba mencionadas. Además, es necesario contar con bases de datos cristalográfica adecuada tales como el Findt, PCwin,.. y Software especializado para la simulación de patrones de DRX, adecuados para la comparación de datos experimentales y su valoración. Entre estos programas encontramos el MS Modeling, Winplotr, Cellref, Match, FullProf. Otros software no especializado utilizado sobretodo para la presentación de datos fue el Origin. En este caso el material estudiado fue un compuesto intermetálico policristalino de composición FeAl, el cual fue obtenido mediante reacción mecánica utilizando un molino de bolas, ha este compuesto también se le fue adicionado elementos tales como

Ni, Ti y B, el objeto precisamente de analizar estructuralmente a este material fue el de conocer si durante la molienda de este compuesto se formó FeAl y cual fue la participación de los elementos arriba mencionados, como influyeron en el compuesto de FeAl si hubo cambios o consecuencias en los diferentes parámetros anteriormente mencionados por los elementos adicionados al FeAl. Para la valoración de estos cambios se hizo la comparación de cada uno de los elementos adicionados para ver que tanto influía la adición del elemento en la composición FeAl.

Cabe mencionar que en este trabajo se utilizó la técnica de DRX para la caracterización de los elementos FeAl con las adiciones B, Ni y Ti, en diferentes porcentajes. También se utilizaron los software mencionados anteriormente para la simulación de las estructuras, el refinamiento del parámetro de red así como software para la presentación de las graficas y los difractogramas obtenidos en el difractor.

También se hicieron cálculos para el tamaño de cristal en cada uno de los elementos analizados con DRX.

## **I.1 Objetivo**

El objetivo de esta tesis es el Estudio por DRX de la estructura policristalina AlFe + A (A=B, Ni, Ti). Para ver el cambio de la estructura con las diferentes adiciones mencionadas así como su parámetro de red y tamaño de cristal, en distintas condiciones tanto de adición, como de diferentes porcentajes y diferentes tiempos de molienda. Para el estudio por DRX de la estructura policristalina AlFe + A (A= B, Ni, Ti) también fueron requeridos algunos software para simulación y DRX teórica de la estructura de los elementos.

## **I.2 Justificación**

Una de las técnicas más usuales para el estudio de los materiales es la DRX sobretodo par el estudio de la estructura cristalina, tamaño de cristal, parámetro de red y para conocer el material que se obtiene en una aleación.

## CAPITULO II

### REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

#### II.1 Cristalografía

La cristalografía es la ciencia geológica que se dedica al estudio científico de estructuras cristalinas. Los métodos cristalográficos se apoyan fuertemente en el análisis de los patrones de difracción que surgen de una muestra cristalina al irradiarla con un haz de rayos X, neutrones o electrones. La estructura cristalina también puede ser estudiada por medio de microscopía electrónica. Un material cristalino es aquel en el que los átomos se estructuran en redes basadas en la repetición tridimensional de sus componentes. A la estructura que se repite se le denomina célula o celda cristalina. Los cristales se clasifican según sean las propiedades de simetría de la célula cristalina. Estas propiedades de simetría también se manifiestan en ocasiones en simetrías macroscópicas de los cristales, como formas geométricas o planos de fractura. El estudio de la cristalografía requiere un cierto conocimiento del grupo de simetría.

#### II.2 Redes

En geometría y cristalografía las Redes de Bravais son una disposición infinita de puntos discretos cuya estructura es invariante bajo traslaciones. En la mayoría de casos también se da una invariancia bajo rotaciones o simetría rotacional. Estas propiedades hacen que desde todos los nodos de una red de Bravais se tenga la misma perspectiva de la red. Se dice entonces que los puntos de una red de Bravais son equivalentes.

Mediante teoría de grupos se ha demostrado que solo existe una única red de bravais unidimensional, 5 redes bidimensionales y 14 modelos distintos de redes tridimensionales.

La red unidimensional es elemental siendo ésta una simple secuencia de nodos equidistantes entre sí. En dos o tres dimensiones las cosas se complican más y la variabilidad de formas obliga a definir ciertas estructuras patrón para trabajar cómodamente con las redes.

Para generar estas normalmente se usa el concepto de celda unitaria primitiva. Las celdas unitarias, son paralelogramos (2D) o paralelepípedos (3D) que constituyen la menor subdivisión de una red cristalina que conserva las características generales de toda la retícula, de modo que por simple traslación de la misma, puede reconstruirse la red al completo en cualquier punto.

Una red típica  $\mathbf{R}$  en  $\mathbb{R}^n$  tiene la forma:

$$R = \left\{ \sum_{i=1}^n v_i \vec{a}_i \mid v_i \in \mathbb{Z} \right\}$$

Donde  $\{a_1, \dots, a_n\}$  es una base en el espacio  $\mathbf{R}^n$ . Puede haber diferentes bases que generen la misma red pero el valor absoluto del determinante de los vectores  $a_i$  vendrá siempre determinado por la red por lo que se lo puede representar como  $d(\mathbf{R})$ .

Características de las celdas unitarias y las celdas convencionales

Las celdas unitarias se pueden definir de forma muy simple a partir de dos (2D) o tres vectores (3D). La construcción de la celda se realiza trazando las paralelas de estos vectores desde sus extremos hasta el punto en el que se cruzan. Existe un tipo de celda unitaria que se construye de un modo distinto y que presenta ciertas ventajas en la visualización de la red ya que posee la misma simetría que la red, es la celda de Wigner-Seitz. Una celda unitaria se caracteriza principalmente por contener un único nodo de la red de ahí el adjetivo de "unitaria". Si bien en muchos casos existen distintas formas para las celdas unitarias de una determinada red el volumen de toda celda unitaria es siempre el mismo.

En ocasiones resulta más sencillo construir otro tipo de celdas que sin ser unitarias describen mejor la estructura de la red que tratamos. Este tipo de celdas se denominan celdas convencionales. Éstas tienen, a su vez, sus propios parámetros de red y un volumen determinado.

Todas estas celdas se consideran celdas primitivas ya que son capaces de cubrir todo el espacio mediante traslaciones sin que queden huecos ni solapamientos.

**Empaquetamiento compacto:** Esto es cuando los átomos de la celda están en contacto unos con otros. No siempre será así y en muchos casos mediará una distancia mínima entre las nubes electrónicas de los diferentes átomos.

**Parámetro de red:** Es la longitud de los lados de la celda unitaria. Puede haber tan solo uno, dos o hasta tres parámetros de red distintos dependiendo del tipo de red de Bravais que tratemos. En las estructuras más comunes se representa con la letra  $a$  y con la  $c$  en caso de haber dos.

**Nodos o átomos por celda:** Tal y como dice el nombre es el número de nodos o átomos que posee cada celda. Una celda cuadrada, por ejemplo, poseerá un nodo por celda ya que cada esquina la comparte con cuatro celdas más. De hecho si una celda posee más de un nodo de red es que no es unitaria, en cambio si posee más de un átomo por celda pudiera ser que estuviésemos en una celda unitaria pero con una base atómica de más de un átomo.

**Número de coordinación:** Es el número de puntos de la red más cercanos, los primeros vecinos, de un nodo de la red. Si se trata de una estructura con empaquetamiento compacto el número de coordinación será el número de átomos en contacto con otro. El máximo es 12.

**Factor de empaquetamiento:** Fracción del espacio de la celda unitaria ocupada por los átomos, suponiendo que éstos son esferas sólidas.

$$f = \frac{n \cdot v}{V_c}$$

Donde  $f$  es el factor de empaquetamiento o fracción de volumen ocupado,  $n$  el número de átomos por celda,  $v$  el volumen del átomo y  $V_c$  el volumen de la celda. Normalmente se suele dar el factor de empaquetamiento compacto para las diferentes celdas como indicador de la densidad de átomos que posee cada estructura cristalina. En este caso los átomos se tratan como esferas rígidas en contacto con sus vecinos más cercanos.

**Densidad:** A partir de las características de la red, puede obtenerse la densidad teórica del material que conforma la red mediante la siguiente expresión.

$$\rho = \frac{n \cdot m}{N_A \cdot V_c}$$

Donde  $\rho$  es la densidad,  $N_A$  el número de Avogadro y  $m$  la masa atómica.

**Volumen de la celda unitaria primitiva:** Toda celda unitaria tiene el mismo volumen representado por la siguiente fórmula.  $v_{cup} = \vec{a}_1 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$  Donde  $a$  son los vectores de la base de la red.

Redes bidimensionales

Según los ángulos y la distancia entre los nodos se distinguen 5 redes distintas.

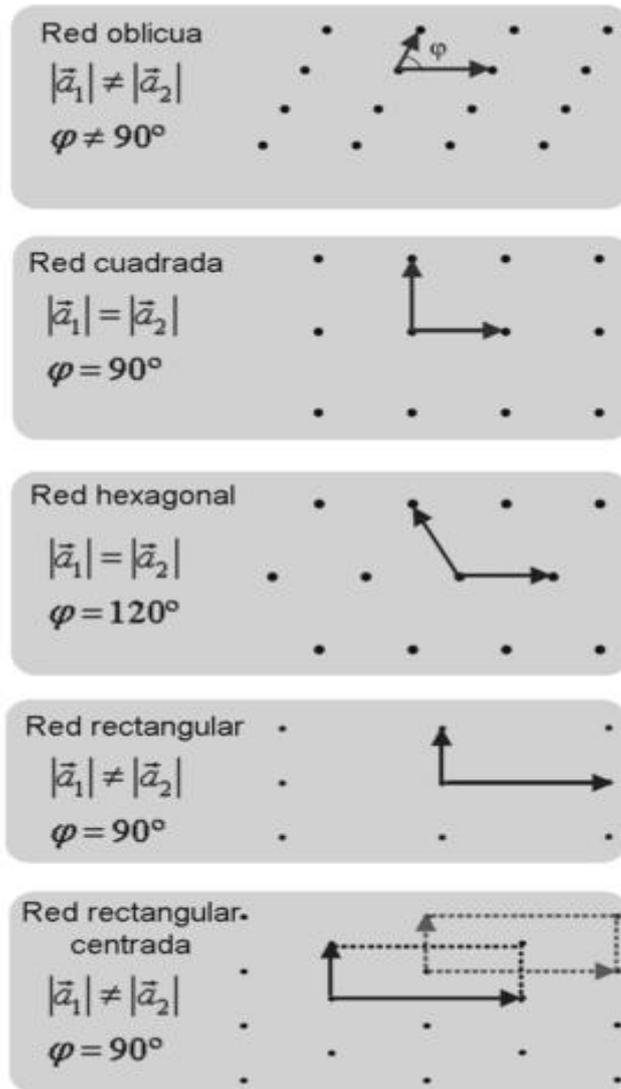


Figura II.1 Redes bidimensionales

Redes tridimensionales

Cristal de un juego de química para niños de una aleación de Cu, se aprecia que el cristal no crece uniformemente sino que existen planos que crecen con mayor rapidez.

En función de los parámetros de la celda unitaria, longitudes de sus lados y ángulos que forman, se distinguen 7 sistemas cristalinos.

Ahora bien, para determinar completamente la estructura cristalina elemental de un sólido, además de definir la forma geométrica de la red, es necesario establecer las posiciones en la celda de los átomos o moléculas que forman el sólido cristalino; lo que se denominan puntos reticulares. Las alternativas son las siguientes:

- P: Celda primitiva o simple en la que los puntos reticulares son sólo los vértices del paralelepípedo.
- F: Celda centrada en las caras, que tiene puntos reticulares en las caras, además de en los vértices. Si sólo tienen puntos reticulares en las bases, se designan con las letras A, B o C según sean las caras que tienen los dos puntos reticulares.
- I: Celda centrada en el cuerpo que tiene un punto reticular en el centro de la celda, además de los vértices.
- R: Primitiva con ejes iguales y ángulos iguales ó hexagonal doblemente centrada en el cuerpo, además de los vértices.

Combinando los 7 sistemas cristalinos con las disposiciones de los puntos de red mencionados, se obtendrían 28 redes cristalinas posibles. En realidad, como puede demostrarse, sólo existen 14 configuraciones básicas, pudiéndose el resto obtener a partir de ellas. Estas estructuras se denominan

Redes de Bravais.

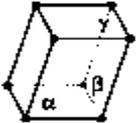
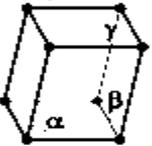
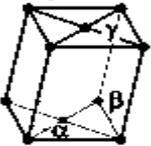
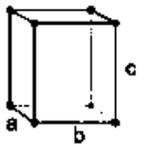
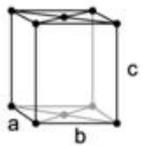
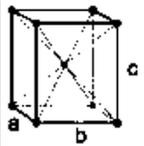
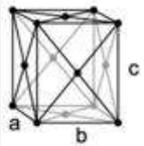
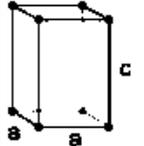
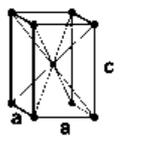
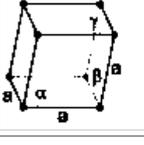
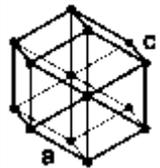
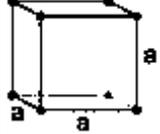
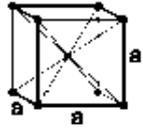
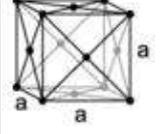
Sistema cristalino	Redes de Bravais			
triclínico	P			
	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 			
monoclínico	P		C	
	$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$ 		$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$ 	
ortorrómbico	P	C	I	F
	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 
tetragonal	P	I		
	$a \neq c$ 	$a \neq c$ 		
romboédrico (trigonal)	P			
	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 			
hexagonal	P			
	$a \neq c$ 			
cúbico	P	I	F	
				
	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$			

Tabla II.1 Redes de Bravais

En el caso más sencillo, a cada punto de red le corresponderá un átomo, pero en estructuras más complicadas, como materiales cerámicos y compuestos, cientos de átomos pueden estar asociados a cada punto de red formando celdas unitarias extremadamente complejas. La distribución de estos átomos o moléculas adicionales se denomina base atómica y esta nos da su distribución dentro de la celda unitaria.

Existen dos casos típicos de bases atómicas. La estructura del diamante y la hexagonal compacta. Para redes bidimensionales un caso ejemplar sería el grafito cuya estructura sigue un patrón de red en panel.

Estructura	a (r)	Número de coordinación	Factor de empaquetamiento	Ejemplos
Cúbica simple (CS)	$a = 2r$	6	0,52	---
Cúbica centrada en el cuerpo (CC)	$a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$	8	0,68	Fe, Ti, W, Mo, Nb, Ta, K, Na, V, Cr, Zr
Cúbica centrada en las caras (CCC)	$a = \frac{4r}{\sqrt{2}}$	6	0,74	Fe, Cu, Al, Au, Ag, Pb, Ni, Pt
Hexagonal compacta (HC)	$a = 2r$ $\frac{c}{a} = 1,633$ a	6	0,74	Ti, Mg, Zn, Be, Co, Zr, Cd

Tabla II.2 Ejemplos de algunas estructuras

### II.3 Estructuras

Estructuras cristalinas

Sistemas cristalográficos

Los cristalógrafos han demostrado que son necesarias solo siete tipos diferentes de celda unidad para crear todas las redes puntuales. La mayor parte de estos siete sistemas cristalinos presentan variaciones de la celda unidad básica. A. J. Bravais mostró que catorce celdas unidad estándar podían describir todas las estructuras reticulares posibles. Hay cuatro tipos de celdas unidad:

- Sencilla
- Centrada en el cuerpo

- Centrada en las caras
- Centrada en la base

En el sistema cúbico hay tres tipos de celdas unidad: cúbica sencilla, cúbica centrada en el cuerpo y cúbica centrada en las caras. En el sistema ortorrómbico están representados los cuatro tipos. En el sistema tetragonal hay solo dos: sencilla y centrada en el cuerpo. En el sistema monoclinico tiene celdas unidad sencilla y centrada en la base, y los sistemas romboédrico, hexagonal y triclínico, tienen solo una celda unidad.

### Estructuras cristalográficas

La mayoría de los metales elementales alrededor del 90 % cristalizan en tres estructuras cristalinas densamente empaquetadas: cúbica centrada en el cuerpo (BCC), cúbica centrada en las caras (FCC) y hexagonal compacta (HCP). La estructura HCP es una modificación más densa de la estructura cristalina hexagonal sencilla. La mayor parte de los metales cristalizadas en esas estructuras densamente empaquetadas debido a que se libera energía a medida que los átomos se aproximan y se enlazan cada vez más estrechamente entre sí. De este modo, dichas estructuras densamente empaquetadas se encuentran en disposiciones u ordenamientos de energía cada vez más baja y estable. Examinemos ahora detalladamente la disposición de los átomos en las celdas unidad de las tres principales estructuras cristalinas. Aunque solo sea una aproximación consideremos a los átomos de estas estructuras como esferas rígidas. La distancia entre los átomos en las estructuras cristalinas puede ser determinado experimentalmente por análisis de rayos X. Por ejemplo, la distancia interatómica entre dos átomos de aluminio en un fragmento de aluminio puro a 20 °C es 0.2862 nm.

Se considera que el radio del aluminio en el aluminio metal es la mitad de la distancia interatómica, o 0.143 nm.

### Alotropía

Muchos elementos y compuestos existen en más de una forma cristalina, bajo diferentes condiciones de temperatura y presión. Este fenómeno es determinado como polimorfismo o alotropía. Muchos metales industrialmente importantes como el hierro, titanium y cobalto experimentan transformaciones alotrópicas a elevadas temperaturas a

presión atmosférica. El hierro existe en ambas estructuras cristalinas BCC y FCC sobre un rango de temperatura que va desde la temperatura ambiente hasta su punto de fusión a 1539 grados centígrados. El hierro alfa existe desde -273 a 912 0 C y tiene la estructura cristalina BCC. El hierro gama existe desde 912 hasta 1394 0 C y tiene una estructura cristalina FCC.

El hierro delta existe desde 1394 hasta 1539 0 C, que es el punto de fusión del hierro. La estructura cristalina del hierro delta es también BCC pero con una constante de red mayor que la del hierro alfa.

## II.4 Planos

### Dirección en la celda

A menudo, es necesario referirnos a posiciones específicas en las redes cristalinas. Esto es especialmente importante para metales y aleaciones con propiedades que varían con la orientación cristalográfica. Para cristales cúbicos los índices de las direcciones cristalográficas son los componentes vectoriales de las direcciones resueltos a lo largo de cada eje coordenado y reducido a los enteros más pequeños. Para indicar en un diagrama la dirección en una celda cúbica unitaria dibujamos un vector de dirección desde el origen (que es normalmente una esquina de la celda cúbica) hasta que sale la superficie del cubo. Las coordenadas de posición de la celda unidad donde el vector de posición sale de la superficie del cubo después de ser convertidas a enteros son los índices de dirección. Los índices de dirección se encierran entre corchetes sin separación por comas.

### Planos en una celda unitaria

Las superficies cristalinas en celdillas unidad HCP pueden ser identificadas comúnmente utilizando cuatro índices en lugar de tres. Los índices para los planos cristalinos HCP, llamados índices Miller-Bravais, son designados por las letras  $h, k, i, l$  y encerrados entre paréntesis ( $hkil$ ). Estos índices hexagonales de 4 índices están basados en un sistema coordenado de 4 ejes.

Existen 3 ejes básicos,  $a_1, a_2, a_3$ , que forman 120° entre si. El cuarto eje o eje  $c$  es el eje vertical y está localizado en el centro de la celdilla unidad. La unidad  $a$  de medida a

Lo largo de los ejes  $a_1$   $a_2$   $a_3$  es la distancia entre los átomos a lo largo de estos ejes .La unidad de medida a lo largo del eje es la altura de la celdilla unidad. Los recíprocos de las intersecciones que un plano cristalino determina con los ejes,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  proporciona los índices  $h$  ,  $k$  e  $i$  mientras el recíproco de la intersección con el eje  $c$  da el índice  $l$

#### Notación para planos

Los planos basales de la celdilla unidad HCP son muy importantes para esta celdilla unidad puesto que el plano basal de la celdilla HCP es párlelo a los ejes,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  las intersecciones de este plano con estos ejes serán todas de valor infinito. Así,  $a_1 = \infty$ ,  $a_2 = \infty$   $a_3 = \infty$  El eje  $c$ , sin embargo, es único puesto que el plano basal superior intersecciona con el eje  $c$  a una distancia unidad. Tomando los recíprocos de estas intersecciones tenemos los índices de Miller-Bravais para el plano Basal HCP. Así,  $H = 0$   $K = 0$   $I = 0$  y  $L = 1$ . El plano basal es, por tanto un plano cero-cero-cero-uno o plano (0001).

#### Importancia del índice de Miller

A veces es necesario referirnos a planos reticulares específicos de átomos dentro de una estructura cristalina o puede ser interesante conocer la orientación cristalográfica de un plano o grupo de planos en una red cristalina. Para identificar planos cristalinos es estructuras cristalinas cúbicas se usa la notación de Miller. Los índices de Miller de un plano cristalino están definidos como los recíprocos de las intersecciones, que el plano determina con los ejes  $x$  ,  $y$  ,  $z$  de los tres lados no paralelos del cubo unitario .Las aristas de una celda cúbica unitaria presentan longitudes unitarias y las intersecciones de los planos de una red se miden en base a estas longitudes unitarias .El procedimiento de determinación de los índices de Miller para un plano de un cristal cúbico es el siguiente:

- Escoger un plano que no pase por el origen en (0,0,0)
- Determinar las interacciones del plano en base a los ejes  $x,y,z$  cristalográficos para un cubo unitario , estas interacciones pueden ser fraccionarias
- Construir los recíprocos de estas intersecciones
- Despejar fracciones y determinar el conjunto más pequeño de números enteros que estén en la misma razón que las intersecciones. Esos números enteros son

los índices de Miller de un plano cristalográfico y se encierran entre paréntesis sin usar comas. La notación (hkl) se usa para indicar índices de Miller en sentido general, donde  $h$ ,  $k$ , y  $l$  son los índices de Miller para un plano de un cristal cúbico de ejes x,y,z respectivamente.

### II.5 Caracterización Estructural Por DRX.

Wilhelm Conrad Röntgen descubrió los rayos X en 1895 y galardonado en 1901 con el premio Nóbel en Física. Actualmente, la técnica de difracción de rayos X es una herramienta fundamental para identificar compuestos químicos en estado sólido, fue aplicada por primera vez en el año de 1913 por sir Von Laue en el compuesto iónico NaCl. A partir de entonces mas de 50 000 compuestos químicos inorgánicos y orgánicos han sido determinados. El descubrimiento y la aplicación de los rayos X han servido para múltiples aplicaciones en las diferentes ramas de la química, biología, física y la medicina en donde se incluye gran descubrimiento de la molécula del ADN. A continuación se dará una breve descripción a cerca del principio y caracterización utilizando el difractómetro de rayos X

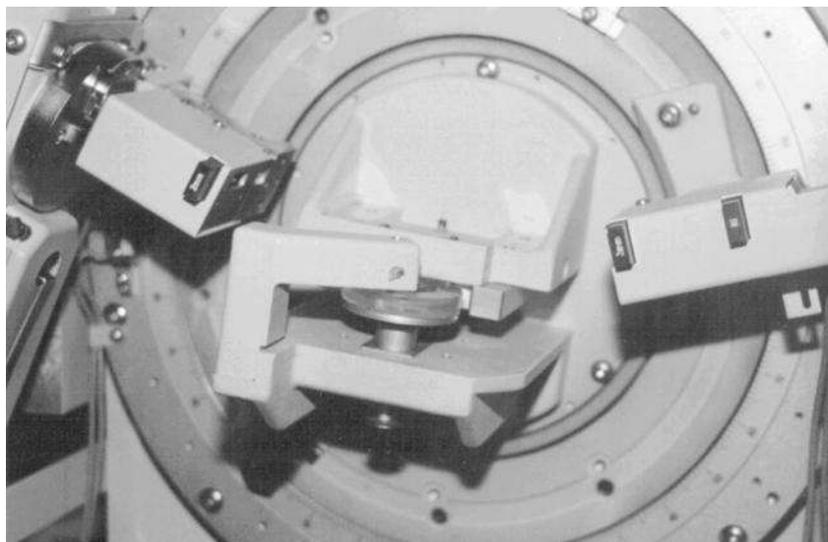


Figura II.2 Difractómetro

Este equipo dispone de una configuración Bragg Brentano que se esquematiza en los siguientes dibujos

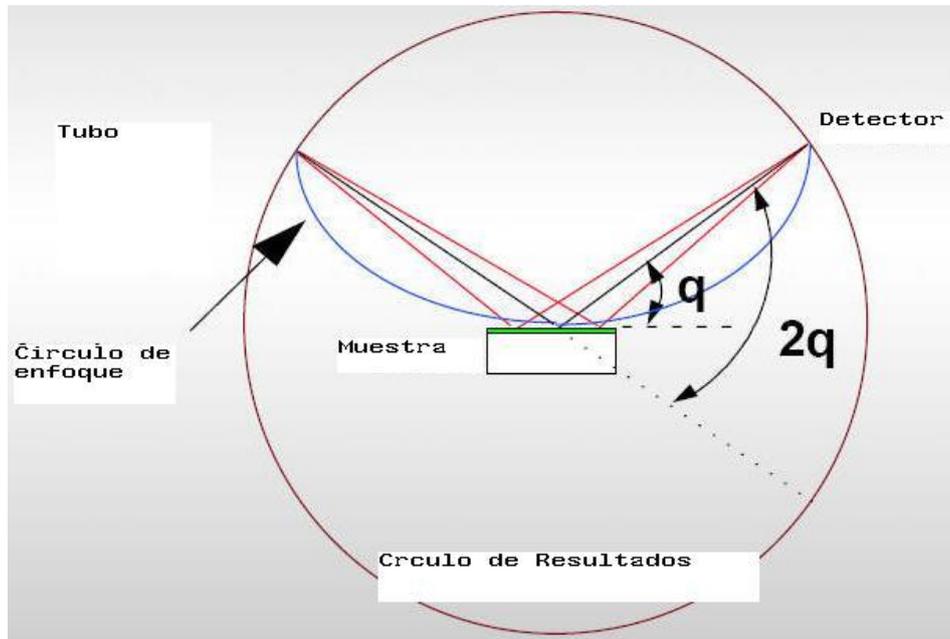


Figura II.3 Configuración Bragg brentano

El haz incidente se limita en tamaño por unas rendijas de divergencias de manera que solo se radia en una zona de la muestra. Este equipo dispone tanto de rendijas de divergencias fijas a diferentes grados, como de un sistema de rendijas variables que permiten que el área irradiada sobre la muestra sea constante.

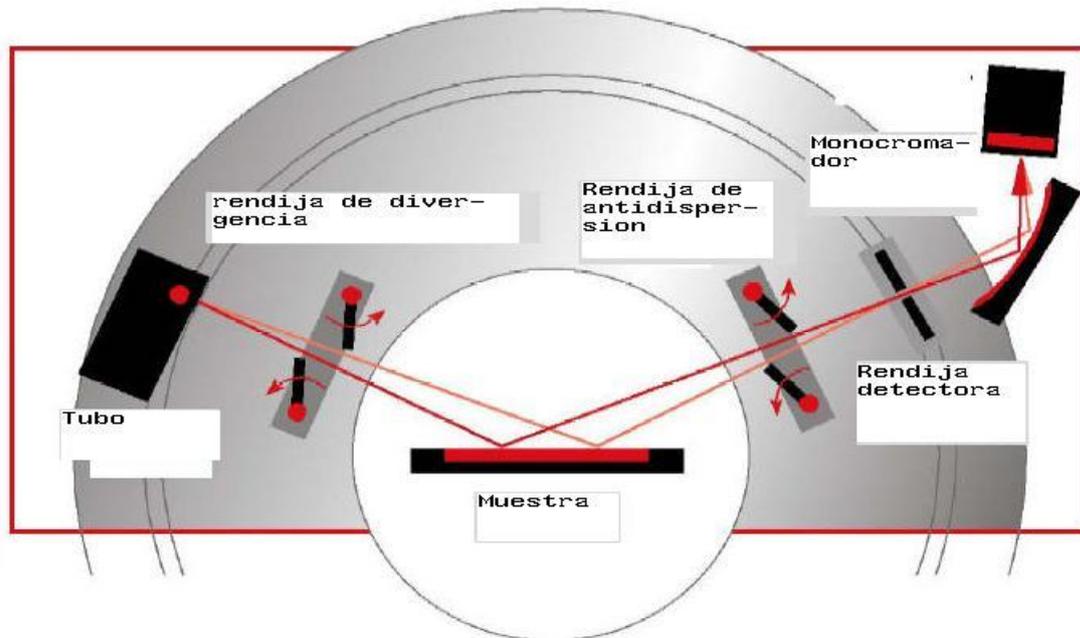


Figura II.4 Irradiación

## II.6 Ley de Bragg

La difracción puede ocurrir cuando la ley de Bragg (Lawrence Bragg, premio Nobel en Física) se satisface. Esta ecuación es una simplificación de las ecuaciones de Laue y nos dice las condiciones necesarias para que exista interferencia constructiva en las ondas de rayos X que son dirigidos hacia el sólido y emitidos por el mismo bajo estas condiciones, esto es, la radiación característica proveniente del tubo de rayos X incidente en el sólido es dispersada en condición elástica por los átomos que componen a la muestra, para que se cumpla esa interferencia constructiva todos los rayos emitidos deben ser múltiplos de la longitud de onda original, esto se cumple solo para los haces de rayos X cuyo ángulo de incidencia es igual al ángulo de emergencia. Como se ilustra en la (figura II.5) y se expresa en la ecuación siguiente deducida por L. Bragg en 1925:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Donde:

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$\lambda$  = Longitud de onda en  $\text{Å}$

$d$  = Distancia interplanar

$\theta$  = Angulo de incidencia o reflexión del haz de rayos X

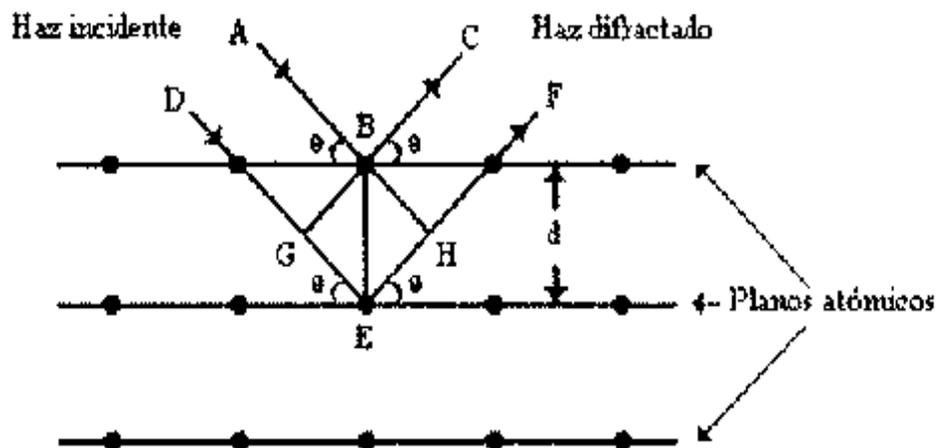


Figura II.5 Ley de Bragg

Como se ilustra en la figura II.5 esta ecuación nos indica que la interferencia constructiva entre los rayos AC y DF se da cuando la diferencia de caminos ópticos de la radiación dispersada por planos sucesivos es un múltiplo entero de  $n$  de la longitud

de onda, así el rayo DF recorre una distancia mayor por  $GE + EH$  que el rayo AC, y por lo tanto la diferencia de distancias recorridas es  $2n \sin \theta$ .

### II.7 Producción de rayos X

Los rayos X son producidos cuando alguna partícula cargada (electrón) con alta energía es rápidamente desacelerada. La energía de los electrones, cuando son desacelerados, se transfiere en energía fotoemisiva. La radiación es generada en un tubo de rayos X, el cual contiene una fuente de electrones (filamento) y dos electrodos metálicos. La gran diferencia de potencial (voltaje) de estos electrodos rápidamente dirige un electrón hacia el ánodo, golpeando al mismo a muy alta velocidad. Los rayos X se producen en el momento del impacto y se generan en todas direcciones, pero son colectados en la dirección emitida más común. La energía cinética con la que el electrón impacta al ánodo puede ser calculada a través de la siguiente relación:

$$E_c = eV = \frac{1}{2} mv^2$$

Donde;  $E_c$  = Energía cinética,  $V$  = Voltaje,  $e$  = Carga del electrón  
 $m$  = Masa del electrón  
 $v$  = Velocidad antes del impacto

Para contar con una idea de la velocidad con la que el electrón impacta al ánodo tenemos que para un voltaje de 30 Kv aplicado en el tubo, la velocidad alcanza 1/3 de la velocidad de la luz. La mayor parte de la energía derivada en el choque se convierte en calor (99%) y el resto se transforma en rayos X.

### II.8 Radiación continúa.

Los rayos X producidos en el tubo, consisten de diferentes longitudes de onda y la variación de la intensidad depende del voltaje aplicado (Figura II.6). La intensidad es cero a cierta longitud de onda ( $\lambda$ ), llamada el límite de la longitud de onda corta ( $\lambda_{swl}$ ). Posteriormente se incrementa hacia un máximo rápidamente, para luego disminuir hacia un límite infinito de longitud de onda larga. Cuando el voltaje se incrementa la intensidad se incrementa y la curva tiende hacia la  $\lambda_{swl}$ . Las curvas generadas corresponden a voltajes relativamente bajos. La radiación que generan estas curvas es llamada heterocromática, continua o radiación blanca, similar a lo que pasa con la luz blanca visible.

## II.9 Radiación característica.

Cuando el voltaje de un tubo de rayos X se eleva por arriba de un valor crítico (25 kv), picos de gran intensidad aparecen a ciertas longitudes de onda las cuales se superponen a las curvas de radiación continua. Hay varias líneas características sin embargo, las tres mas fuertes, son observadas en un trabajo de difracción normal, estas son la  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$  y la  $K\beta$ . La  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$  tienen longitudes de onda muy cercanas entre ellas, no siempre se resuelven como líneas separadas, aunque sí se resuelven se refieren al doblete  $K\alpha$  y sino simplemente a la línea  $K\alpha$ .

$$I_{K\alpha_1} \approx 2 I_{K\alpha_2}$$

La  $K\beta$  aparece fuera de las  $K\alpha$  y dependiendo del número atómico la intensidad de esta es siempre mucho menor. El voltaje de aceleración es importante, a medida que se incrementa, habrá un incremento en la intensidad de las líneas características, sin embargo, esto prácticamente es conveniente manejarlo moderadamente ya que el tubo llega a desgastarse del ánodo, terminando su vida útil. El incremento en la intensidad de las líneas características o voltaje crítico no cambia la longitud de onda de las mismas. La intensidad de las líneas características depende de la corriente del tubo y la cantidad de voltaje por arriba del voltaje crítico aplicado.

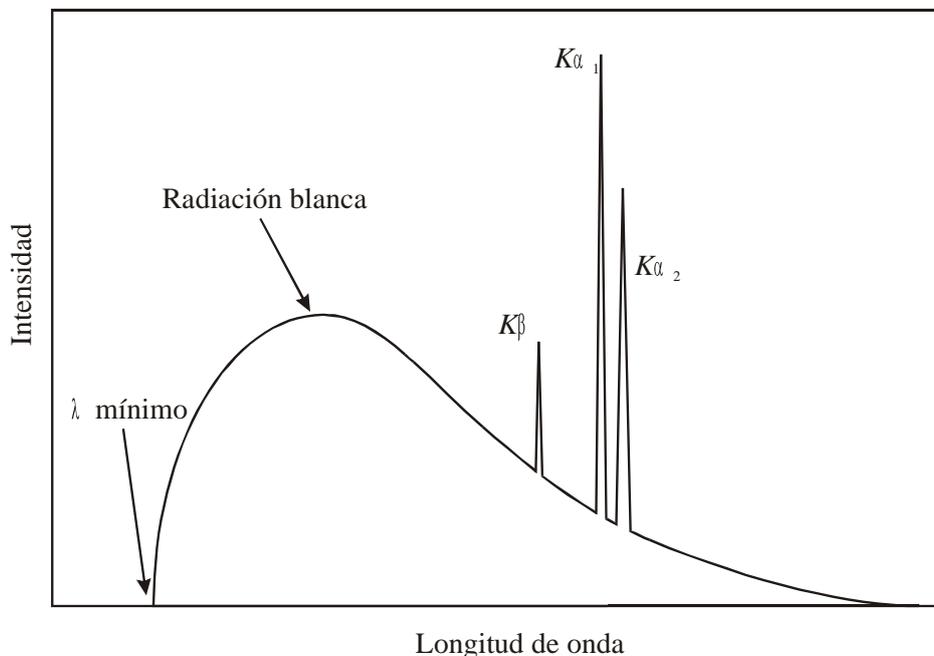
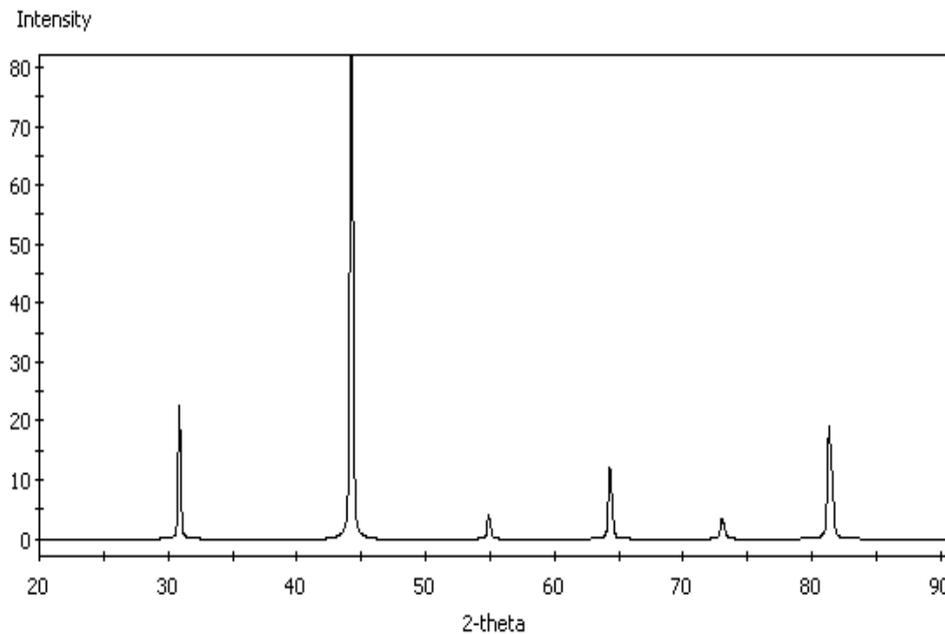


Figura II.6 Radiación continua y característica

La intensidad de las líneas características pueden ser muy grande tal es el caso del cobre operado a 30Kv, en donde la línea  $K\alpha$ , tiene una intensidad cerca de 90 veces de esa longitud de onda adyacente ( $K\beta$ ). Estas líneas características de cobre tienen además la particularidad de ser muy finas ( $0.001\text{Å}$ ), así estas pueden utilizarse en el fenómeno de la difracción ya que se requiere del uso de radiación monocromática o lo mas aproximada a ello. En la mayoría de los casos es utilizada la longitud de onda de  $Cu K\alpha = 1.5405\text{Å}$ .

### II.10 El método de difracción de polvos

El cristal examinado es reducido a un polvo muy fino, procurando el control del tamaño de partícula. Cada partícula del polvo tiene varios cristales muy pequeños que se encuentran orientados al azar con respecto al haz incidente. Esto es, en alguna oportunidad alguno de los cristales de las partículas pueden estar correctamente orientadas en los planos (100), otros orientados en los planos (110) y así sucesivamente al azar mostrando todas las posibilidades de orientación de los cristalitas del material. El resultado que obtenemos es que cada grupo de planos de una red cristalina en particular es capaz de difractar el haz incidente de rayos X. Todo el polvo es de hecho equivalente a un monocristal rotado en todos sus ejes. A este método se le conoce como el método de policristal de Debye Scherrer, es el único que nos permite identificar y analizar muestras policristalinas, cuando se encuentran solas o en muestras policompuestas, productos de corrosión, refractarios, rocas y otros materiales. En esta tesis todos los experimentos de rayos X efectuados son realizados con el método de Debye-Scherrer. La figura II.7 muestra las curvas obtenidas de un experimento de rayos X, en el eje Y se grafica la intensidad de los picos los cuales representan la integración de las ondas difractadas en ángulos específicos o ángulos de Bragg (eje X). A esta grafica se le conoce como patrón de difracción de rayos X o difractograma y representa la presencia específica de 1, 2, 3, etc. cristales posibles existentes en el sólido ensayado.



**Figura.II.7.** Muestra las curvas obtenidas de un experimento de rayos X, en el eje Y se grafica la intensidad de los picos los cuales presentan la integración de las ondas difractadas en ángulos específicos o ángulos de Bragg (eje X). A esta grafica se le conoce como patrón de difracción de rayos X o difractograma.

## II.11 Aplicaciones del método de difracción de polvos

### Parámetro de red

#### Difracción bajo condiciones no ideales.

Debemos de entender bajo que condiciones la ley de Bragg es estrictamente valida. Hasta ahora en nuestras consideraciones hemos tomado ciertas condiciones ideales, un cristal perfecto, un haz incidente perfectamente paralelo y estrictamente monocromático. Sin embargo, estas condiciones son muy difíciles de encontrar bajo condiciones reales. En particular la forma en la cual la interferencia destructiva se produce en todas las direcciones excepto, las de los haces difractados es de suma importancia. Primero por que es fundamental en la teoría de la difracción y segundo por que nos puede dar un método para estimar el tamaño de cristales muy pequeños.

Nosotros encontramos que solo el cristal en el infinito es realmente perfecto y ese cristal pequeño o monocristal puede considerarse como una imperfección del mismo.

Supongo que el ángulo  $\theta$ , es tal que la difracción en camino de los rayos dispersados por el primero y segundo plano es solo  $\frac{1}{4}$  de  $\lambda$ . Estos rayos no se anulan si no simplemente se unen para formar un haz de amplitud menor con respecto a este formato por 2 rayos que están completamente en fase. ¿Como contiene lugar entonces la interferencia destructiva? La respuesta viene de los planos mas alejados de la superficie del cristal. Bajo las condiciones consideradas los rayos dispersados por el 2° y 3° planos deben estar un cuarto de  $\lambda$  fuera de fase. Por esto significa que los rayos dispersados por el primero y tercer plano están exactamente a una mitad de la longitud de onda fuera de fase y deben cancelarse entre ambos. Al igual que los planos 2, 3, 4 y 5 etc. El resultado de esto es la interferencia destructiva y ninguna respuesta a la difracción. Por lo tanto, esta es una consecuencia de la periodicidad del arreglo atómico al igual que la interferencia constructiva.

Un ejemplo es: si la diferencia en camino recorrido entre los primeros dos planos difieren solo ligeramente un número integral  $\lambda$ 's, entonces el plano dispersando un rayo fuera de fase con el rayo del primer plano, puede ser paralela a un plano lejano del cristal. Si el cristal es muy pequeño ese plano puede no existir entonces la cancelación completa de todos los rayos dispersados no da resultado. Puede entenderse que hay aquí una conexión entre la cantidad de rayos fuera de fase y ese puede ser tolerado por el tamaño de cristal.

## II.12 Intensidad

El método de polvos es discutido a continuación ya que es de particular interés para este trabajo.

Existen 5 factores que afectan la intensidad relativa de las líneas de difracción en un patrón de polvos.

- 1.- Factor de polarización de Lorentz
- 2.- Factor de absorción  $t$
- 3.- Factor de temperatura
- 4.- Factor de multiplicidad

5.- Factor de estructura

### **II.13 Factor de polarización de Lorentz.**

Consideran que los picos obtenidos sean más intensos hacia ángulos altos y menos intensos hacia ángulos bajos, como se ilustra también en la Figura II.7.

### **II.14 Factor de absorción.**

Puede ser despreciado, debido a la complejidad de sus cálculos y la poca contribución que tiene el cálculo de la intensidad.

### **II.15 Factor de temperatura.**

Los átomos sufren en vibraciones térmicas cerca de sus posiciones medias aun a la temperatura del cero absoluto y la amplitud de esta vibración se incrementa con la temperatura. En Al a temperatura ambiente el desplazamiento promedio es de  $0.17 \text{ \AA}$ , la cual es de ninguna manera despreciable si no se acerca de 6% de la distancia de las posiciones medias atómicas en el cristal. Así que esta vibración baja la intensidad difractada. Sin embargo este efecto y el de absorción afortunadamente pueden ser aproximadamente ignorados y es afortunado debido a que el cálculo es bastante complicado.

### **II.16 Factor de multiplicidad.**

Consideremos la reflexión 100 de una red cúbica en espécimen policristalino, algunos de los cristalitos podrían así estar orientados en esa reflexión de tal manera que habrá difracción de los planos 100. Otros cristales de diferente orientación pueden estar en una posición tal que sus reflexiones provendrán de otros planos (010) o (001). Así todos estos planos cuentan con el mismo espaciamiento. El haz difractado por ellos forma parte del mismo espaciamiento o distancia.

Ahora consideramos la reflexión (111), existen 4 grupos de plano de la forma (111) los cuales tienen el mismo espaciamiento pero diferente orientación (111), (11-1), (1-11), (-111) se observa que la probabilidad de que los planos (111) estén correctamente orientados para la difracción es  $4/3$  de la de los planos (100), entonces,

la intensidad de las reflexiones (111) será 4/3 de la reflexión (100). El factor de multiplicidad (P) se define entonces como el número de planos diferentes en orientación con el mismo espaciamiento. Este factor depende de la estructura cristalina. Los valores P como función de los (hkl) y sistema cristalino se tabulan.

### II.17 Factor de estructura.

Este factor es el más influyente en la intensidad de los picos de difracción. Considera una constante llamada factor de dispersión de rayos X, la cual tiene efectivamente que ver con la capacidad de dispersión de los rayos X incidentes por los átomos que componen la muestra. También considera las posiciones de los átomos en la celda unitaria para cada dirección del cristal.

Juntando todos los factores anteriores discutidos, en una sola ecuación para el cálculo de la intensidad relativa de las líneas en un patrón de difracción de polvos nos da:

$$I = |F|^2 p (1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cos \theta)$$

Donde:

I= Intensidad relativa en unidades arbitrarias

F= Factor de estructura

p= Factor de multiplicidad, y factor de polarización de Lorentz

La intensidad de una línea de difracción es también directamente proporcional al volumen irradiado del espécimen e inversamente proporcional al radio de la cámara (pero estos factores son constantes y pueden ser despreciados también).

### II.18 Compuestos Intermetálicos.

Los primeros estudios sobre materiales intermetálicos fueron realizados desde 1916, por Kurnakov y Col. (1916), en años recientes un auge especial sobre la investigación de estos materiales se ha dado, paralela a la investigación de materiales avanzados en los cuales se busca nuevas aplicaciones. Tal es el caso del intermetálico FeAl, el cual por su ligereza y buenas propiedades a altas temperaturas, además, de su

relativo bajo costo, ha despertado el interés de muchos investigadores en la rama de estos compuestos.

Los materiales intermetálicos son fases o compuestos con relaciones atómicas enteras bien definidas con un intervalo muy limitado de composiciones posibles 1:1, 1:2, 1:3, etc.. Por esta razón poseen una estructura cristalográfica ordenada de largo alcance, (similar a los materiales cerámicos), que en unos compuestos puede mantenerse hasta altas temperaturas de fusión y en otros puede desordenarse a una temperatura relativamente más baja, esta es llamada temperatura de transición orden-desorden. Este tipo de estructura ordenada hace que los coeficientes de autodifusión sean menores que en una aleación común, proporcionándoles una mayor estabilidad estructural a altas temperaturas. Combinan, además, propiedades como baja densidad, elevada resistencia mecánica a altas temperaturas y buena resistencia a la oxidación. Los principales inconvenientes son su escasa ductilidad y tenacidad a temperatura ambiente. Una causa de la escasa ductilidad de policristales de estos materiales es la debilidad de las fronteras de cristal.

Las principales aplicaciones de los intermetálicos se encuentran como materiales estructurales a alta temperatura en la industria aeroespacial, donde, por su rigidez alta, en combinación con una resistencia mecánica y ductilidad razonable, su buena estabilidad estructural y resistencia a la oxidación, han sido vistos como versiones avanzadas y mejoradas de las aleaciones metálicas como, por ejemplo, las superaleaciones a base de nitrógeno y las aleaciones de titanio. Debido a sus enlaces parcialmente metálicos y parcialmente iónicos, los intermetálicos son materiales intermedios entre los metálicos y los cerámicos. Los intermetálicos se podrían ver como versiones mejoradas de los cerámicos.

Ejemplos de materiales intermetálicos son los siguientes: TiAl (para válvulas y turbocompresores en automóviles (Mitsubishi)), componentes de turbinas a gas aeroespaciales y de producción de energía (General Electric)..... FeAl o TiAl como biomateriales resistentes al desgaste previa formación de una capa inerte de óxido en la superficie,... MoSi para aplicaciones a muy altas temperaturas (cámaras de combustión, elementos de hornos, etc) FeAl para aplicaciones para reemplazar aceros inoxidables con níquel, aleaciones de este tipo con resistencia a la corrosión para aplicaciones en la

industria alimenticia, para industrias de procesamiento de materiales (equipamiento de hornos, filtros líquido-metal,..)

### II.19 Estructura del FeAl.

La estructura cristalina del FeAl es una del tipo CsCl (Cloruro de Cesio), la cual son dos celdas BCC interpenetradas cuyas celdas unitarias se presentan en la figura II.8. La súper red B2 tiene átomos de Hierro ocupando una subred  $(1/2, 1/2, 1/2)$  y átomos de aluminio  $(0, 0, 0)$  ocupando la otra subred, dando una estequiometría AB, con dos átomos en la celda unitaria y con un parámetro de red  $a_0 = 2.896 \text{ \AA}$ , grupo espacial  $Pm\bar{3}m$  (221).

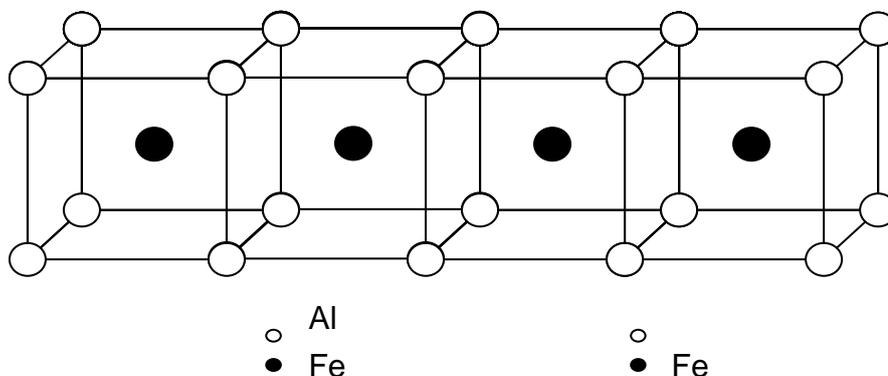


Figura II.8 Celda unitaria de las súper redes de FeAl (B2).

## II.20 Descripción de los elementos que componen al intermetálico FeAl

### II.20.1 hierro

El hierro ya era conocido y utilizado por civilizaciones antiguas. Es uno de los materiales más abundantes de la corteza terrestre y probablemente más importantes ya que se utiliza ampliamente con respecto a cualquier otro metal. Su fabricación en altos hornos asido extensamente estudiada.

El hierro puro es un metal blanco lustroso muy maleable. Sin embargo es reactivo y forma fácilmente una capa de óxido hidratado en su superficie en presencia

del aire húmedo. Esta capa no es coherente y se separa en escamas revelando superficies nuevas que puedan ser atacadas posteriormente.

Según la temperatura, el hierro puro existe en tres formas distintas denominadas  $Fe \alpha$ ,  $Fe \lambda$  y  $Fe \delta$ . El  $Fe \alpha$  es una forma polimorfa del hierro estable por debajo de  $906 \text{ }^\circ\text{C}$  y es magnético hasta  $768 \text{ }^\circ\text{C}$ . El  $Fe \lambda$  es una forma polimorfa estable entre  $906$  y  $1403 \text{ }^\circ\text{C}$  y es no magnético, su campo de estabilidad ésta reducido por la presencia de carbono, magnesio y níquel siendo la base de soluciones sólidas auténticas. El  $Fe \delta$  es una forma polimorfa del hierro estable entre  $1403 \text{ }^\circ\text{C}$  y el punto de fusión.

El hierro es la base del acero. Las propiedades del acero se obtienen por la aleación de hierro con carbono, níquel, cromo y otros elementos de proporciones variadas que resultan en materiales con propiedades mecánicas y físicas muy diferentes.

El hierro también es un elemento esencial de todo ser humano. El cuerpo humano contiene un promedio de 4 g. de este elemento. La mayoría del hierro del cuerpo humano está presente en la hemoglobina, pigmento respiratorio a la base del mecanismo de transporte del oxígeno por los glóbulos rojos.

### II.20.2 Descripción de Aluminio

Fue descubierto por Hans Orsted en Copenhague, Dinamarca en 1825. El aluminio es un material reactivo plateado que suele estar recubierto por una capa de óxido tenaz. Esto hace que sea inerte a los ácidos, pero no a los álcalis. Es el elemento metálico más abundante de la corteza terrestre. El procedimiento de extracción consta de dos fases: antes se debe extraer el óxido de aluminio puro  $Al_2O_3$  de la bauxita bruta, sucesivamente se produce la reducción electrolítica del óxido de aluminio o alúmina. Esta electrólisis se produce sobre una mezcla de alúmina y criolita  $Na_3AlF_6$ .

El metal tiene buenas propiedades térmicas, es maleable y dúctil pero tiene escasa resistencia mecánica. El aluminio y sus aleaciones suelen ser utilizados para aplicaciones diversas que incluyen montajes de aviones o piezas de motores.

## II.21 Elementos adicionados al intermetálico FeAl

Las propiedades estructurales, mecánicas, físicas, de soldadura, de fabricación y corrosión de los aluminuros de hierro son muy sensitivas a los elementos de adicionados en el intermetálico FeAl<sup>8,9,10,11</sup>. Para mejorar la resistencia, elementos que conducen al endurecimiento por solución sólida o por precipitación son adicionados. La resistencia también podría ser mejorada por la adición de elementos que refinen el tamaño de cristal y por consiguiente prever el fortalecimiento del mismo. Donde se requiere mejorar la resistencia a la corrosión elementos que inducen pasividad podría ser agregados. Debe enfatizar que el elemento de aleación que es agregado no debe conducir al deterioro de alguna propiedad que no se requiere.

Se ha determinado que algunos elementos minimizan la fragilización ambiental, clásica que sucede en los compuestos intermetálicos incluyendo al FeAl, ya que forman una capa pasiva en la superficie del compuesto la cual impide la entrada de hidrógeno a la red, con la cual un gran número de elementos han sido probados para inducir esta pasividad tales como Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W y Si. Por tal, estos elementos se han probado para evaluar su efecto ahora en la propiedad de ductilidad.

Otro beneficio de la adición de algunos elementos o compuestos a los aluminuros es que actúan como trampas de hidrogeno son finas en tamaño y se distribuyen homogéneamente en la matriz del compuesto, hay una buena posibilidad de que el hidrogeno sea atrapado irreversiblemente por estos sitios y por consiguiente no ser acumulado en regiones criticas para causar el proceso de fragilización.

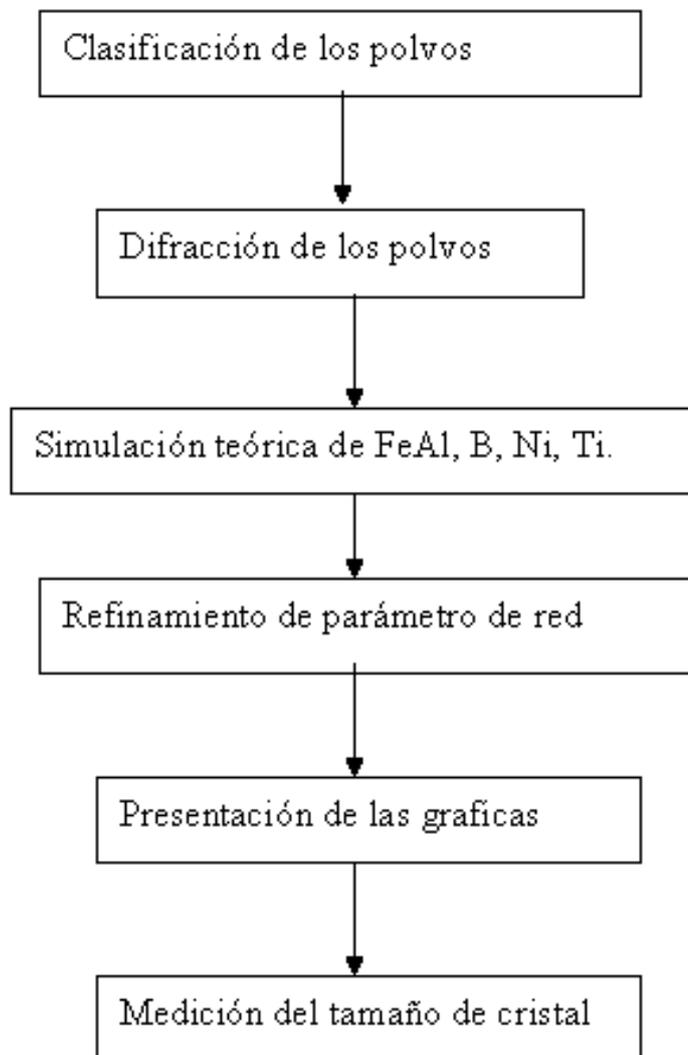
Elementos tales como Cr, B, Si, Ni, Ce, Li, Co y Zr, adicionado a los compuestos intermetálicos de relación atómica 1:1 del sistema AlFe mejoran el comportamiento de fragilización. Esto ha sido comprobado en proporciones menores al 5% atómico.

La aleación equiatomica (Fe50% Al50%) tiene propiedades paramagnéticas a temperatura ambiente cuando esta desordenada, pero cambia a ferromagnética cuando esta sujeta a esfuerzos. La transición paramagnética a ferromagnética ha sido relacionada con el incremento en el número de vecinos Fe-Fe más cercanos en la frontera de antifase (APB) acoplada con dislocaciones parciales y en tubos de APB. El ferromagnetismo producido principalmente en los tubos de APB y el momento

magnético puede ser calculado usando un modelo del medio ambiente local aplicado a dichos tubos. Por eso es importante saber cuan desordenada es la estructura de la aleación (Fe 60% - 40% at. Al).

**CAPITULO III****PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

A continuación se muestra los pasos que fueron seguidos para el desarrollo experimental de esta investigación así como una descripción mas detallada de cada uno de ellos.

**III.1 Diagrama experimental**

### III.2 Material utilizado

El material que fue utilizado para realizar este trabajo se encuentra en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, el cual se enlista a continuación. Aparte del material de laboratorio se encuentra también algún material de software utilizado que también formó parte de esta investigación y forma parte de esta lista

1. Difractómetro de rayos X SIMENS D-5000 con monocromador de haz secundario.
2. Bases de datos Findt y PCwin.
3. Programa MS Modeling
4. Programa Celref
5. Programa Match
6. Programa Fullprof y Origin.

#### III.2.1 Difractómetro de rayos X

Es un instrumento usado para hacer análisis estructural cuando un polvo tiene uno o muchos componentes o fase cristalinas que tiene muchas líneas de difracción. Para realizar el análisis de la radiografía del material este se irradia con los rayos X, produciendo un difractograma o patrón de DRX. A este fenómeno se le llama DRX o difracción de Bragg de los cristales, de los cuales se obtienen los espaciamientos interplanares de cada juego de planos del empaquetamiento atómico. La DRX, permite con las intensidades y posiciones angulares de los picos en el patrón de la determinación o identificación del cristal y las concentraciones de cada compuesto presente en la muestra. El análisis de las intensidades y posiciones angulares se comparan con estándares de tarjetas de composición ya conocida, debido a que se cuenta con una base de datos que consiste de una gran diversidad de patrones que permiten la identificación de la fase.



**Figura III.1** Difractómetro SIEMENS D-5000

### **III.2.2 Bases de datos Findt y PCwin.**

En estas base de datos se obtiene la información de los elementos que uno desee o necesite de acuerdo ha este trabajo se obtuvieron los datos de los elementos FeAl, B, Ni y Ti. Es necesario mencionar que estos datos obtenidos en esta base de datos nos son útiles para realizar la simulación con el programa MS Modeling

### **III.2.3 Programa MS Modeling**

MS Modeling es la suite de productos de simulación y modelado de Materials Studio desarrollada por Accelrys. MS Modeling aplica y combina métodos validados tales como mecánica molecular, mecánica cuántica, modelado en mesoescala, simulación de instrumentos analíticos y correlaciones estadísticas. La suite está diseñada para desarrollar tareas de modelado y simulación de alto nivel empleando un entorno fácil de usar y de aprender, pero sin renunciar a potencia en el cálculo.

MS Modeling permite representar un amplio rango de materiales, desde polímeros amorfos a cristales orgánicos e inorgánicos. Materials Visualizer es el módulo central de este producto; desde él se accede a una variedad de módulos que incorporan las herramientas para el cálculo de multitud de propiedades cubriendo desde mecánica cuántica hasta mesoescala. La estructura modular de MS Modeling permite ensamblar de forma sencilla un paquete de simulación y modelado completo, integrado y adaptado a las necesidades de cada investigador. Las principales áreas en las que MS Modeling ofrece soluciones computacionales son:

- Catálisis, separaciones y reacciones: predecir propiedades, modelar procesos de separación y estudiar reacciones químicas.
- Caracterización y diseño de materiales: determinar y caracterizar la estructura de los materiales y maximizar el uso de los datos obtenidos de instrumentación analítica.
- Cristalización y aditivos: predecir y controlar la estructura, propiedades, polimorfismos y el comportamiento de cristalización de cristales moleculares.
- Polímeros y materiales blandos: estudiar propiedades y procesos, incluyendo miscibilidad, difusión, mezclas y propiedades mecánicas.
- Estado sólido y química de superficies: entender la estructura de cristales, interfaces y superficies mediante predicción de sus propiedades mecánicas, electrónicas, magnéticas y reactividad.

Las tecnologías incorporadas en MS Modeling para abordar la resolución de sus problemas críticos en modelado y simulación son:

- Mecánica cuántica para la predicción con gran precisión de geometrías moleculares, adsorción a superficies o en zeolitas, catálisis de reacciones químicas, mecanismos de reacción y barreras energéticas asociadas, propiedades electrónicas o magnéticas de los materiales, datos espectroscópicos, etc.
- Simulaciones clásicas y de mesoescala para la predicción de propiedades cinéticas, termodinámicas y mecánicas, estudio de sistemas complejos, micelas, vesículas, microesferas poliméricas, etc.
- Simulación de instrumentación analítica para la determinación de estructuras cristalinas como la simulación e interpretación de datos de difracción de rayos X, neutrones y electrones.

- Correlaciones estadísticas como los métodos QSAR para la identificación de patrones en conjuntos de datos para la predicción de multitud de propiedades en moléculas y materiales.

#### **III.2.4 Programa Cellref**

Este programa se utiliza para realizar refinamientos de parámetros de red de los difractogramas experimentales obtenidos en el difractograma primero se abre el archivo raw en el programa Cellref y se eligen cada uno de los picos que se desee para realizar el refinamiento. Se meten los datos teóricos de los elementos para realizar el refinamiento y después se hace el cálculo del refinamiento.

#### **III.2.5 Programa Match**

Este programa se utilizó muy poco en este programa nada más se hizo la conversión de los archivos de los difractogramas que están en raw a archivos dat para poder abrirlos con otros programas.

#### **III.2.6 Programa Fullprof y Origin.**

En estos dos programas se hizo una presentación mejor de las gráficas de los difractogramas experimentales que anteriormente se habían convertido en archivos dat también fueron utilizados para mostrar gráficas de los parámetros y tamaños de cristal.

### **III.3 Descripción de las etapas**

#### **III.3.1 Clasificación de los polvos**

La materia prima utilizada para esta investigación de este trabajo consistió en polvos finos de elementos a los cuales se les hizo la DRX estos polvos fueron clasificados de tres maneras primero los polvos de FeAl sin adiciones para diferentes tiempos de molienda. Los polvos utilizados son descritos en la tabla 3.1

Material	Porcentaje	Tiempo de Molienda
FeAl	Fe 60 % Al 40 %	12 hrs.
FeAl	Fe 60 % Al 40 %	18 hrs.
FeAl	Fe 60 % Al 40 %	25 hrs.
FeAl	Fe 60 % Al 40 %	28 hrs.

Tabla III.1 Polvos sin adiciones

Los de más polvos fueron clasificados de acuerdo a su adición de (B + Ti) o (B + Ni) para diferentes porcentajes y diferentes tiempos de molienda los cuales son mostrados en las tablas siguientes.

Material	Porcentaje adicionado	Tiempo de Molienda
Fe <sub>60</sub> Al <sub>40</sub>	15 % (B + Ti)	20 hrs.
Fe <sub>60</sub> Al <sub>40</sub>	17% (B + Ti)	20 hrs.
Fe <sub>60</sub> Al <sub>40</sub>	17 % (B + Ti)	14 hrs.

Tabla III.2 Polvos con adiciones de (B + Ti)

Material	Porcentaje adicionado	Tiempo de Molienda
Fe <sub>60</sub> Al <sub>40</sub>	15 % (B + Ni)	20 hrs.
Fe <sub>60</sub> Al <sub>40</sub>	17% (B + Ni)	20 hrs.
Fe <sub>60</sub> Al <sub>40</sub>	17 % (B + Ni)	14 hrs.

Tabla III.3 Polvos con adiciones de (B + Ni)

### III.3.2 Difracción de los polvos

La difracción de los polvos se realizó en el orden de la clasificación de los polvos todas las corridas en el difractograma se realizaron bajo las mismas condiciones con el mismo portamuestra para todos los polvos, con un ángulo de  $2\theta = 20^\circ$  a un ángulo de  $2\theta = 100^\circ$ , la longitud de onda fue de  $\lambda = 1.5404 \text{ \AA}$  con dos segundos por paso.

### III.3.3 Simulación teórica de FeAl, B, Ni y Ti.

La simulación se realizó en el programa MS Modeling primero se obtuvieron los datos teóricos de FeAl, B, Ni y Ti, en las bases de datos Findt y PCwin para ser utilizados para la simulación y patrón de DRX teórico de cada uno de los elementos anteriormente mencionados. Para hacer la simulación teórica primero se introducía en el MS Modeling el parámetro de red de cada estructura, grupo espacial, posiciones atómicas para adicionar los átomos. Para hacer la difracción teórica se meten las mismas condiciones de difracción que la experimental anteriormente mencionadas.

### III.3.4 Refinamiento de parámetro de red

Para realizar el refinamiento de parámetro de red se utilizó el programa cellref donde se hacía una aproximación del parámetro de red de los difractogramas experimentales con una teórica que se obtenía en el mismo programa cellref introduciendo los datos de la base de datos anteriormente mencionadas.

### III.3.5 Presentación de las graficas

En esta parte se utilizaron los programas Mach, Fullprof y Origin para hacer la presentación de las graficas primero se convirtieron los archivos de raw obtenidos en el difractograma a dat para poder ser utilizados en los programas Fullprof y Origin esto se realizó con el programa Mach. El programa Fullprof se utilizó para presentar los difractogramas experimentales y el Origin para dar una mejor calidad a las graficas así como para realizar un smooth ya que estaban ruidosas por el difractómetro, en este mismo programa se realizaron las graficas de parámetro y tamaño de cristal.

### III.3.6 Medición del tamaño de cristal

Para obtener el tamaño de cristal se midió el FWHM y el centróide del pico más intenso de cada uno de los difractogramas. Este fue utilizando el software del

difractómetro, el pico más intenso era el (110) el cual está en un rango angular de  $2\theta = 43$  a  $2\theta = 47$ . Para realizar el cálculo del tamaño de cristal se realizó con la ecuación

$$T_c = \frac{.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda con que fue radiado el material

$\beta$  es el FWHM que fue medido en el difractómetro. En este caso se convierte a radianes el FWHM

$\theta$  pues es la ubicación del centroide del pico.

## CAPITULO IV

### ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

#### IV.1 Estructura de los componentes del sistema de molienda (FeAl +Ni+B+Ti).

En esta parte se muestra las estructuras de los componentes de la molienda las cuales participan en la formación del compuesto FeAl, más los elementos adicionados con que fue dopado dicho compuesto.

#### IV.2 Estructura de B, Ni y Ti.

La figura IV.1, IV.2 y IV.3 muestra la DRX y estructura teorica del B, Ni y Ti, respectivamente, generada mediante el programa Materials Studio Modeling (MSM). En esta imagen (Figura IV.1) de simulacion de la celda unitaria se muestran las posiciones de los atomos de la estructura de B, esta es Trigonal / Hexagonal y tiene un grupo espacial R-3MH. la cual cuenta con tres atomos por celda en las posiciones atomicas correspondientes, un atomo (.11886 Å, .88114 Å, .89133 Å) , dos atomos (.19686 Å, .80314 Å, .02432 Å), y con parametros de celda  $a = 4.9179 \text{ Å}$  ,  $c = 12.5805 \text{ Å}$ .

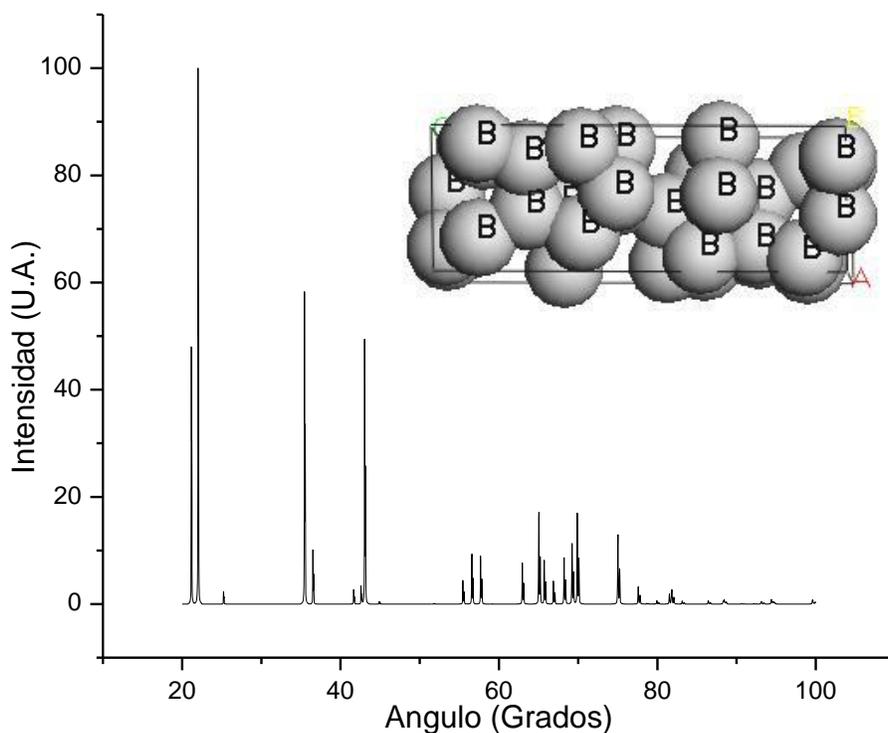
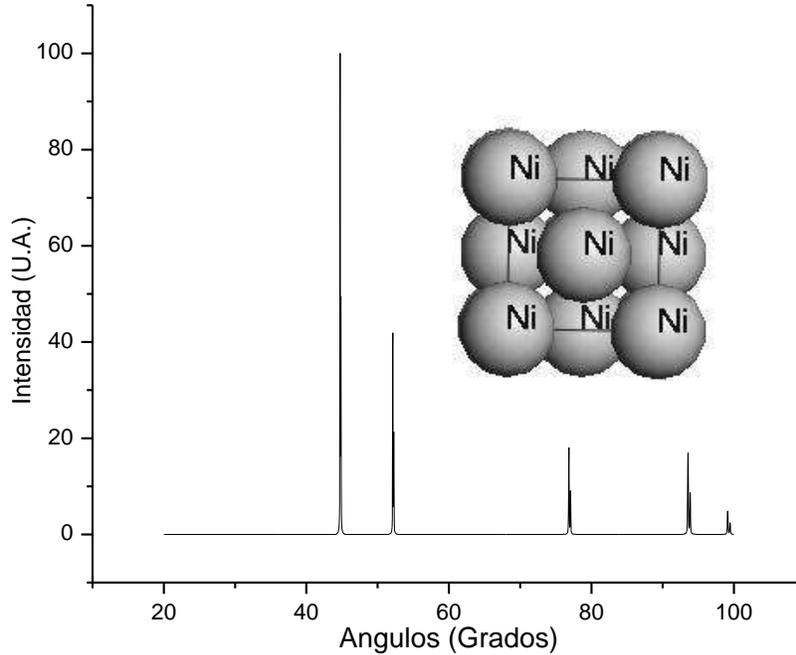


Figura IV. 1 Patrón de DRX y Simulación Teórico del Boro

La figura IV.2 muestra la simulación teórica del níquel como podemos observar en esta simulación se muestra las posiciones de los átomos del níquel el cual tiene 4 átomos en las posiciones (0, 0, 0), (.5, 0, .5), (.5, .5, 0) y (0, .5, .5) la estructura es cúbica FM-3M con un parámetro de red  $a = 3.506 \text{ \AA}$ . También se muestra el patrón de DRX teórico del níquel calculado en el mismo programa MSM.



**Figura IV. 2 Patrón de DRX y Simulación Teórico del Níquel**

La figura IV.3 muestra la simulación teórica del titanio con dos átomos en las posiciones (0,0,0) y (.3333  $\text{ \AA}$ , .6667  $\text{ \AA}$ , .5  $\text{ \AA}$ ) su estructura es hexagonal la cual cuenta con sus parámetros de red  $a = 4.6 \text{ \AA}$  y  $c = 2.82 \text{ \AA}$ . También es mostrado el patrón teórico de DRX en donde son mostrados las posiciones de los picos y sus respectivas Intensidades de cada uno.

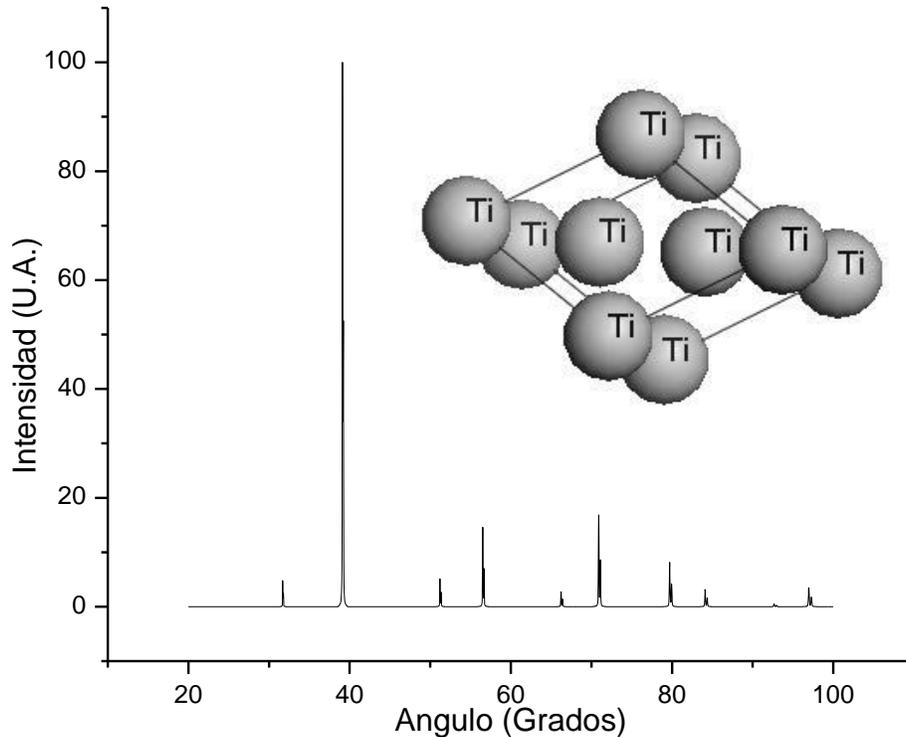


Figura IV. 3 Patrón de DRX y Simulación Teórico del Titanio

### IV.3 Estructura del FeAl.

La estructura o celda unitaria teórica de FeAl generada mediante el programa (MSM) se muestra en la figura IV.4 En esta imagen se indican las posiciones de los átomos de la estructura de FeAl, esta estructura cuenta con dos átomos por celda en las posiciones correspondientes: Al (0, 0 ,0) y Fe (.5, .5, .5), con un parámetro de red  $a = 2.896 \text{ \AA}$ , de estructura cúbica y grupo espacial Pm-3m (221). Se aprecia en esta configuración atómica de la celda unitaria una estructura ordenada (similar a los cerámicos), dado que la totalidad de los átomos de Al (orillas de la celda) ocupan preferentemente este sitio, mientras que los átomos de Fe el otro sitio (.5,.5,.5). La estructura perfecta consiste de dos redes cúbicas simples interpenetradas, con cada átomo de Al o Fe rodeado por ocho átomos vecinos. Es importante notar que esta estructura teórica tiene una composición equiatómica, es decir, 50 de Al por 50 de Fe.

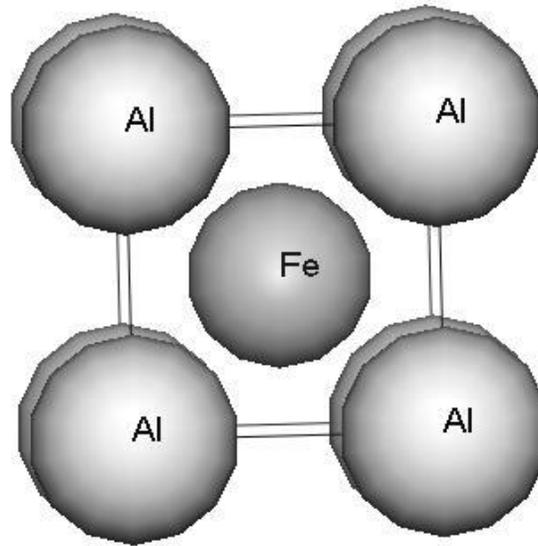


Figura IV.4 Simulación Teórica de FeAl

Existen cuatro posibilidades de defectos puntuales en la estructura real de Fe-Al, estas son; defectos atómicos anti-sitios  $Fe_{Al}$ , es decir sitios del Fe ocupados por átomos de Al y  $Al_{Fe}$  sitios del Al ocupados por átomos de Fe, además, vacancias de Fe y vacancias de Al ( $V_{Fe}$  y  $V_{Al}$ ).

Ahora, de acuerdo al diagrama de fase del sistema Fe-Al (figura IV.5), la fase ordenada tipo BCC o tipo B2 se presenta en un rango de composición que va desde el 36 al 50 % atómico de Al a temperatura ambiente. En el desarrollo de esta tesis se estudio la aleación de composición, Fe-40 % at de Al, de tal forma que el número de vacancias del Fe se reduce en un 33% con respecto a las vacancias que puede haber para el átomo de Al, también el número de defectos atómicos antisitio  $Fe_{Al}$ , debe disminuirse en la misma proporción con respecto al defecto  $Al_{Fe}$ . Cabe mencionar que el propósito de utilizar tal composición es inducir un desorden parcial en la estructura BCC que permita un incremento en las propiedades de este compuesto. Es importante hacer notar que tal composición obtenida en la fase B2 aumenta aproximadamente en un 20 % la densidad de dicho material, sin embargo, la densidad con respecto al acero es 20 % menor. Esta comparación se realiza dado que las aplicaciones estructurales de dicho material B2, se estima sustituyan en algunas de las del acero. Pero varias preguntas se presentan en este

sentido, la primera es que aunque esta composición se encuentra dentro del rango de estabilidad de existencia de la fase B2, se presenta cerca del campo de estabilidad del sistema de fase FCC=AlFe<sub>3</sub> y dado que el método de aleado mecánico es un proceso fuera de equilibrio este podría inducir a que el equilibrio para dicha composición tendiera no a la formación de fase BCC sino a la FCC. En la figura IV.5 se indica mediante una flecha la composición atómica dentro del diagrama de fase estudiada en el presente trabajo.

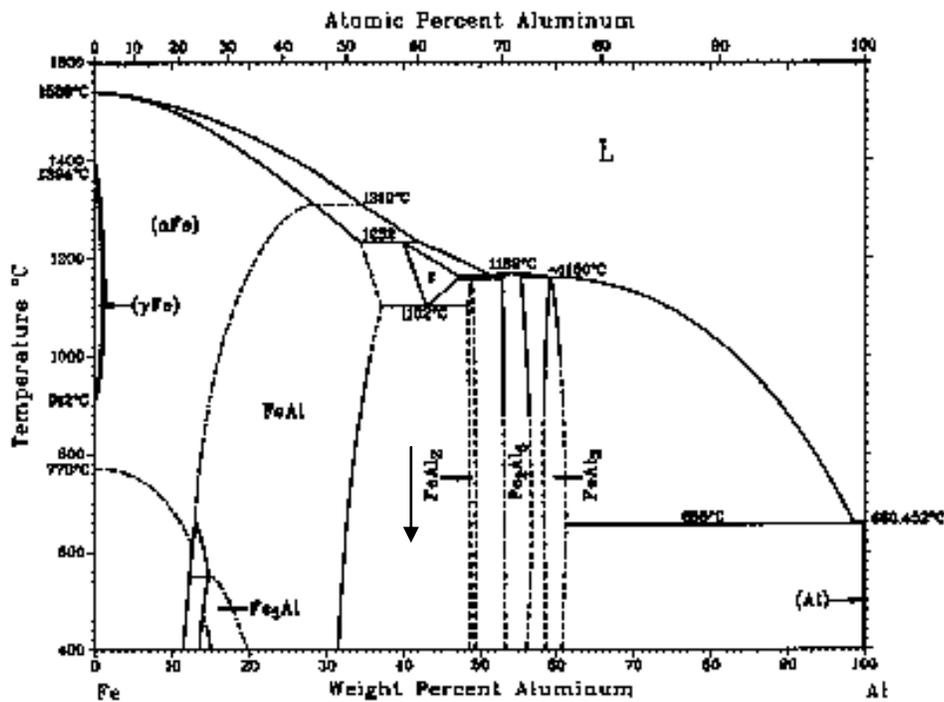


Figura IV.5 Diagrama de fase Fe-Al.

La aleación equiatómica (Fe50% Al50%) tiene propiedades paramagnéticas a temperatura ambiente cuando esta desordenada, pero cambia a ferromagnética cuando esta sujeta a esfuerzos ( ). La transición paramagnética a ferromagnética ha sido relacionada con el incremento en el número de vecinos Fe-Fe más cercanos en la frontera de antifase (APB) acoplada con dislocaciones parciales y en tubos de APB. acoplada con dislocaciones parciales. Debe notarse que el incremento en la concentración de Fe en principio debería incrementar las propiedades magnéticas, sin embargo, también es necesario saber el grado de desorden de la estructura de esta aleación (Fe-40% at. Al), por otro lado, una estructura

desordenada cuenta con mejores propiedades mecánicas dado que en todo tipo de intermetálicos es de conocimiento común que las propiedades son absolutamente mejoradas después de la temperatura de transición orden-desorden debido a la presencia de una cantidad mayor de defectos en la estructura que se encuentra desordenada. Así uno de los objetivos del presente trabajo consiste en saber que tan desordenada es la estructura de la aleación (Fe 60% - 40% at. Al).

La figura IV.6a, muestra la misma celda unitaria en donde se representan ahora los sitios de Wyckoff. Esta nomenclatura es utilizada en las tablas de cristalografía para denotar la multiplicidad del sitio dentro de la estructura, Por ejemplo en la tabla 1, son denotadas mediante letras a,b,c etc.. los sitios partiendo de las posiciones generales o aquellas que presentan una simetría menor, en la primera columna se muestra la multiplicidad del sitio marcado con letra en la columna del medio, finalmente en la columna de la derecha se muestran las coordenadas en donde podrían estar acomodados los átomos. En el caso de FeAl (figura IV.6a), existen dos átomos por celda denotados en las posiciones 1a y 1b dentro de la celda unidad, que indican una multiplicidad de 1 átomo en cada sitio, los cuales son de baja simetría.

Multiplicidad	Notación Wyckoff	Coordenadas
2	c	(1) x,y,z (2) x,-y,z
1	b	x,½,z
1	a	x,0,z

**Tabla IV.1 Notación de Wyckoff multiplicidad del sitio a,b o c y coordenadas de ubicación.**

La figura IV.6b muestra la estructura ilustrando el grupo puntual al que pertenece, Pm-3m, en donde la P significa la celda unitaria primitiva, la m-3, una operación de simetría de rotación-inversión y la última m, un plano especular de simetría. La figura IV.7, pretende ilustrar estas operaciones de simetría puntuales por ejemplo, la figura IV.7a, muestra el plano especular de simetría (m), el cual puede presentarse en varias orientaciones del cubo,

sin embargo, siempre será el mismo tipo de plano. La figura IV:7b, corresponde a la rotación-inversión del cubo, primero lo giramos 120 grados con respecto a la dirección mostrada en la figura IV.7a y posteriormente invertimos la imagen y la consecuencia será un plano de simetría especular de ahí la notación  $m-3$ .

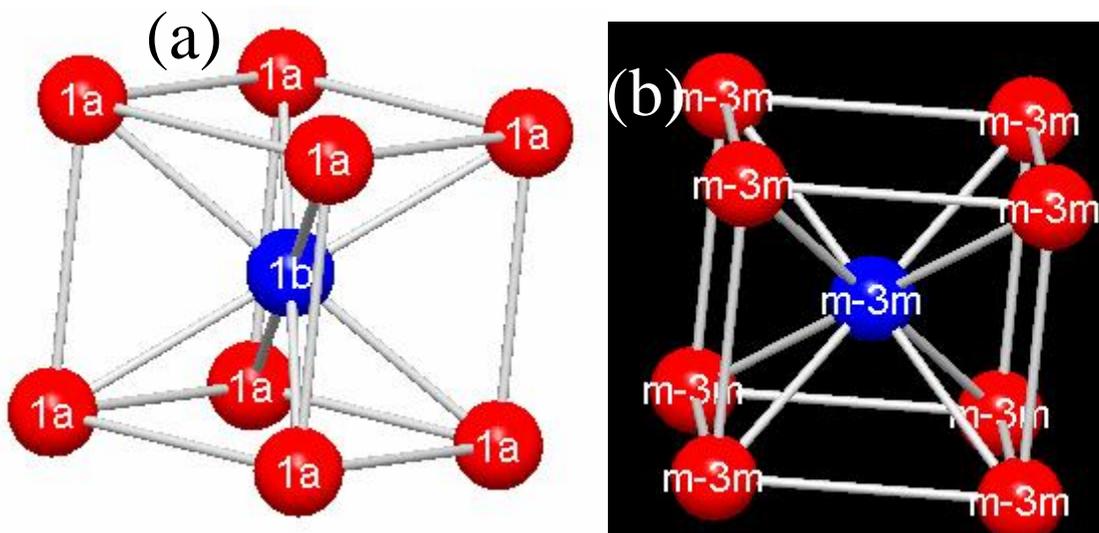


Figura IV.6 Imagen de la celda unitaria de FeAl mostrando los sitios de Wyckoff (a) y el grupo puntual de simetría (b).

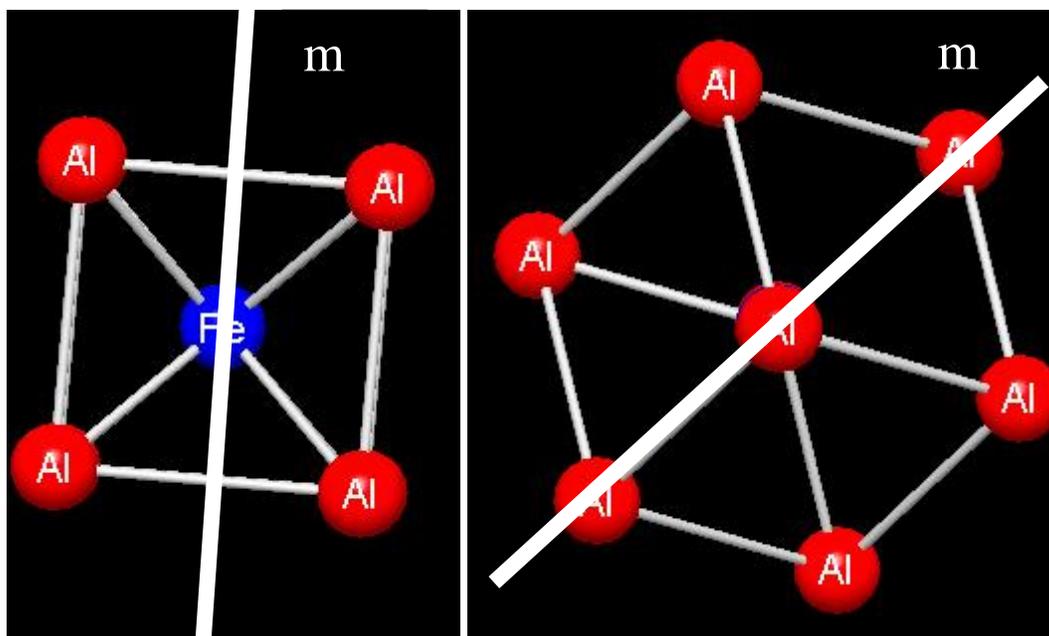


Figura IV.7 Imagen de la celda unitaria de FeAl mostrando las operaciones de simetría del el grupo puntual.

A continuación se muestra en la figura IV.8, la grafica correspondiente al FeAl, obtenida mediante DRX, ha esta gráfica se le conoce como patrón de difracción o difractograma. Este patrón corresponde al mismo modelo calculado teóricamente por medio del programa MSM. Se aprecia la estructura clásica cúbica BCC, en donde se presentan las reflexiones característicamente alternadas en intensidad, dichas reflexiones aparecen arriba indexadas, esto es la nomenclatura de los planos de difracción, cabe mencionar que esta red de planos de difracción es la red inversa o recíproca de la red cúbica real de ahí que los índices de Miller sean recíprocos.

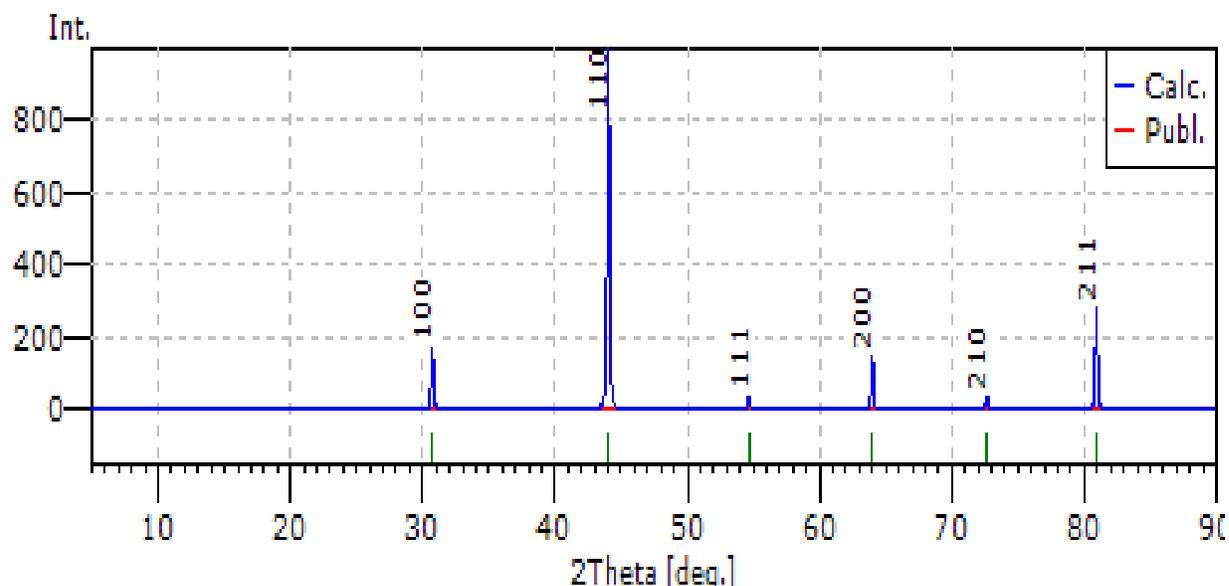
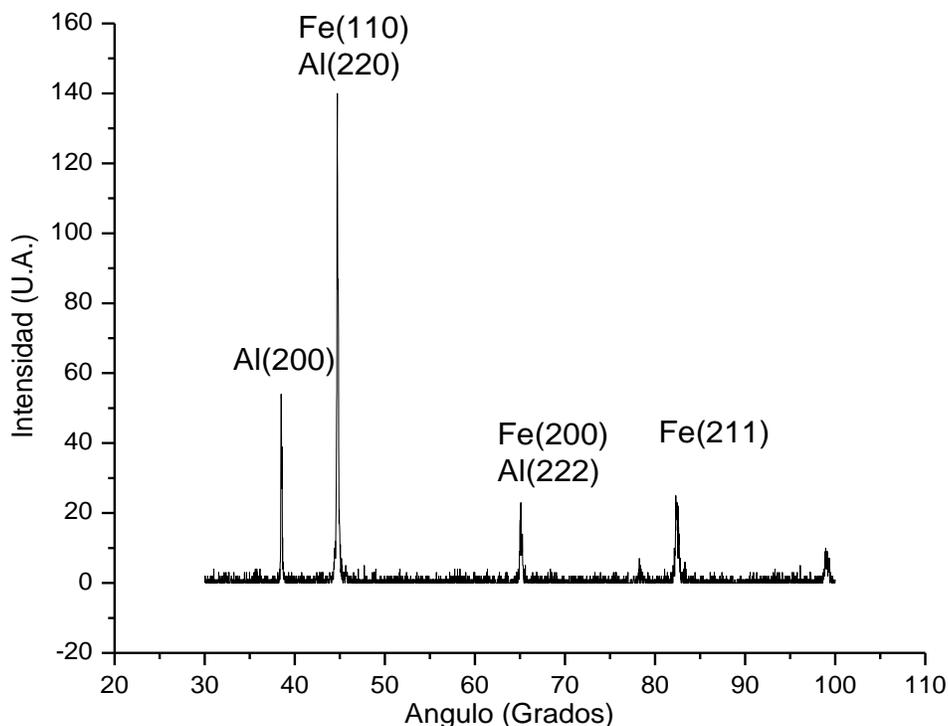


Figura IV.8 Patrón teórico de DRX de FeAl

#### IV.4 DRX del FeAl como función del tiempo de molienda.

Se observa, como es de esperarse en la figura IV.9 correspondiente a los polvos sin moler, las reflexiones en las posiciones angulares del Fe y Al, 3 picos de Fe se ubican en las posiciones angulares 44.7, 65 y 82.2, que corresponden a los índices de Miller de los planos (110), (200) y (211) respectivamente, pertenecientes a la estructura BCC del hierro. Las reflexiones del aluminio FCC, se ubican en 38.3, 44.8 y 65.1°, las cuales corresponden a los índices de los planos (200), (220) y (222) respectivamente.

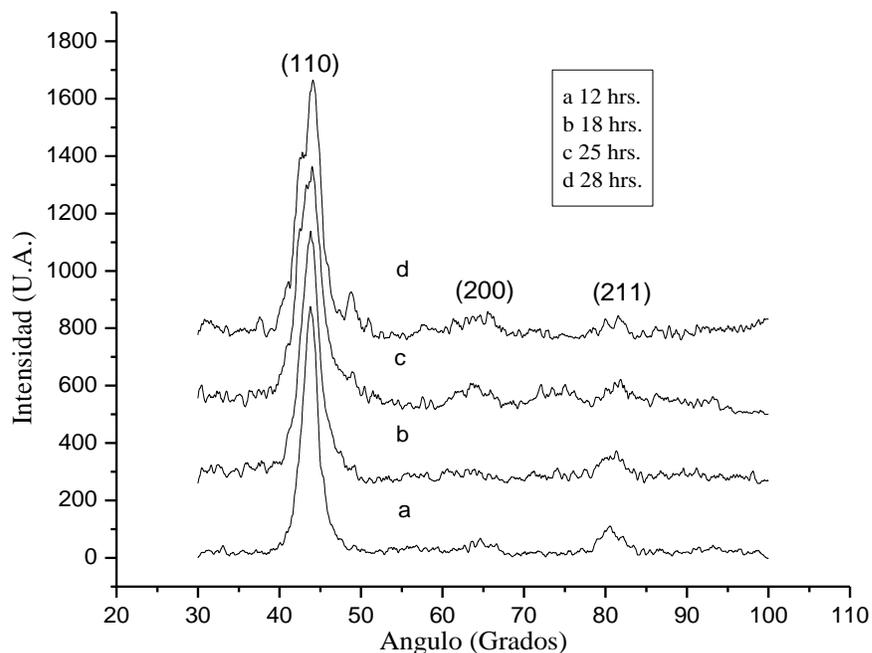


**Figura IV.9.** Se presentan los patrones experimentales de Fe y Al.

La Figura IV.10, muestra los patrones de difracción de rayos X de moliendas efectuadas al sistema Fe-Al como función del tiempo de molienda. Con el tiempo de molienda varios aspectos estructurales son observados; la estructura actual de dichos polvos se indexa ahora con la del compuesto FeAl, esto puede notarse en que las posiciones de los picos se desplazan hacia la izquierda, es decir, hacia ángulos grandes acentuándose más a medida que el tiempo de molienda se incrementa, de modo que estas posiciones angulares corresponden más acertadamente a las que se presentan en el compuesto FeAl, con esto se debe decir que se identifica el compuesto principalmente deseado se formara durante el proceso de molienda. Además, el número de picos se reduce y las intensidades de los mismos disminuyen, este comportamiento se debe a la reducción de la cristalinidad de las entidades que forman al FeAl, debido a la reducción del tamaño de cristal y al incremento

en la formación de defectos cristalinos, tales como, dislocaciones que se presentan por la deformación del proceso a la que están sujetos los polvos de molienda. Puede ser observado también que solo tres picos aparecen de dicha estructura el más representativo por ser más intenso se presenta aproximadamente en la posición angular  $44^\circ$ . Esta reflexión corresponde a la serie de planos (110), el cual corresponde a la estructura BCC antes mencionada (Figura IV.8), y que constituye el compuesto que se esperaba formar después de la ejecución de este método. Otra característica de los difractogramas es la ausencia de reflexiones las cuales pudieran dar pie a la presencia de otras fases formadas ya fuera por contaminación de la muestra o impureza de reactivos, es decir, encontramos solo la presencia de FeAl y por ejemplo la ausencia de óxidos como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , los cuales termodinámicamente son muy susceptibles a formarse. Sin embargo, debe también notarse que la muestra correspondiente a 28 horas de molienda incluye ahora pequeñas pero no inadvertidas reflexiones que pueden estar relacionadas con el fenómeno de desdoblamiento de la misma dada la presencia de dobles reflexiones en las posiciones principales de los picos de difracción, este desdoblamiento conlleva a la formación de estructuras de menor simetría, monoclinicas por ejemplo, tal es el caso de la estructura del compuesto de composición  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ , sin embargo las probabilidades termodinámicas de que este compuesto se forme son bajas. Para los propósitos del presente trabajo afortunadamente dicho fenómeno de desdoblamiento no afecta, ya que las moliendas con las adiciones se efectuaron como máximo a 20 horas.

Es importante recalcar que el mecanismo de formación de este compuesto puede estar relacionado con la posible disolución de átomos de Al en Fe, en vez de la disolución de átomos de Fe en Al, ya que durante avanza el proceso de molienda, la estructura que prevalece es la BCC, se debe recordar que los átomos de Al conforman una red FCC mientras que los átomos de Fe una estructura BCC, por tal es claro notar que los átomos de aluminio se disuelven en la red de Fe BCC formando la solución sólida, esto también puede notarse desde el patrón de difracción, dado que los picos de Al se desvanecen y el pico de la estructura BCC permanece en intensidad y se ensancha, es decir, los átomos de Al se convierten en el soluto y los átomos de Fe en el disolvente.



**Figura IV.10. Identificación de la formación del compuesto FeAl con el tiempo de molienda. Puede verse como la intensidad de los picos se disminuye a medida que aumenta el tiempo.**

#### **IV.5 Refinamiento de parámetro de red en FeAl como función del tiempo de molienda.**

La figura IV.11, muestra el conjunto de patrones de difracción de la estructura FeAl de 12,18, 25 y 28 hrs. de molienda, los cuales fueron utilizados para realizar el procedimiento de medición del parámetro de red. Por ejemplo, la figura IV.11a, muestra la gráfica de rayos X obtenida para 12 horas y editada en el programa CELREF, se aprecia por debajo de la línea de fondo del patrón, la estructura teórica en líneas verdes, que se calculó para compararla con la estructura irradiada, las líneas paralelas en la gráfica marcadas con 1, 2 y 3 indican los centroides de lo que a juicio se identifica como un pico, cabe mencionar que solo fueron identificados tres y los mismos picos fueron trabajados metódicamente en cada una de las demás gráficas IV.11b, IV.11c y IV.11d. Por debajo del fondo se observan las líneas de los picos elegidos mediante CELREF para realizar el refinamiento (1,2 y3).

La tabla IV.II, muestra el resumen de los datos obtenidos después del refinamiento del parámetro de red, los datos completos para cada gráfica se presentan en el apéndice A, se debe recordar que el rango angular irradiado fue de  $2\theta = 20^\circ$  a  $2\theta = 100^\circ$ , y se uso una longitud de onda de  $\lambda = 1.5419 \text{ \AA}$ . Cabe mencionar que estas variaciones en los valores de parámetros de red corresponden al compuesto FeAl ya formado, esto es, en trabajos previos se ha reportado que este material se produce por molienda en un tiempo de 7 hrs., esto es, temprano para los tiempos correspondientes a este estudio, así, el propósito de moler este material para los tiempos aquí expuestos, tiene la finalidad de comparar tal variación con muestras molidas para los mismos tiempos pero con las adiciones de B, Ni y Ti, con lo cual se podrá saber alguna variación del mismo como posible consecuencia de la solubilidad de estos en la estructura de FeAl.

La figura IV.12, muestra ahora la tendencia del comportamiento del parámetro de red como función del tiempo, puede observarse claramente una tendencia a incrementarse, a medida que el tiempo se incremento, La colección de estos valores es útil para conocer las características estructurales y las posteriores comparaciones con las moliendas de Fe-Al con los elementos adicionados BTi y BNi.

Esa tendencia en los valores del parámetro de red, puede ser explicada de acuerdo a lo siguiente; teóricamente la estructura de FeAl debe ser ordenada, tal y como se presenta en la figura IV.13a, en donde se aprecia la celda unitaria y el acomodo de los átomos en dos direcciones cristalográficas distintas la [100] y la [111]. Con el incremento en el tiempo del proceso, se presenta un desordenamiento parcial, mostrado en las figuras IV.13b loa átomos ahora no ocupan sitios preferenciales sino al azar dentro de la celda unitaria, como se indica al igual en las mismas direcciones. Dicho desordenamiento se debe a la difusión y generación de vacancias en la misma (posiciones atómicas desocupadas), generadas durante este proceso de forja del material, es decir, identifiquemos que los golpes de las bolas sobre la estructura de FeAl, inducen difusión de los átomos de Fe y Al con lo cual se generan,

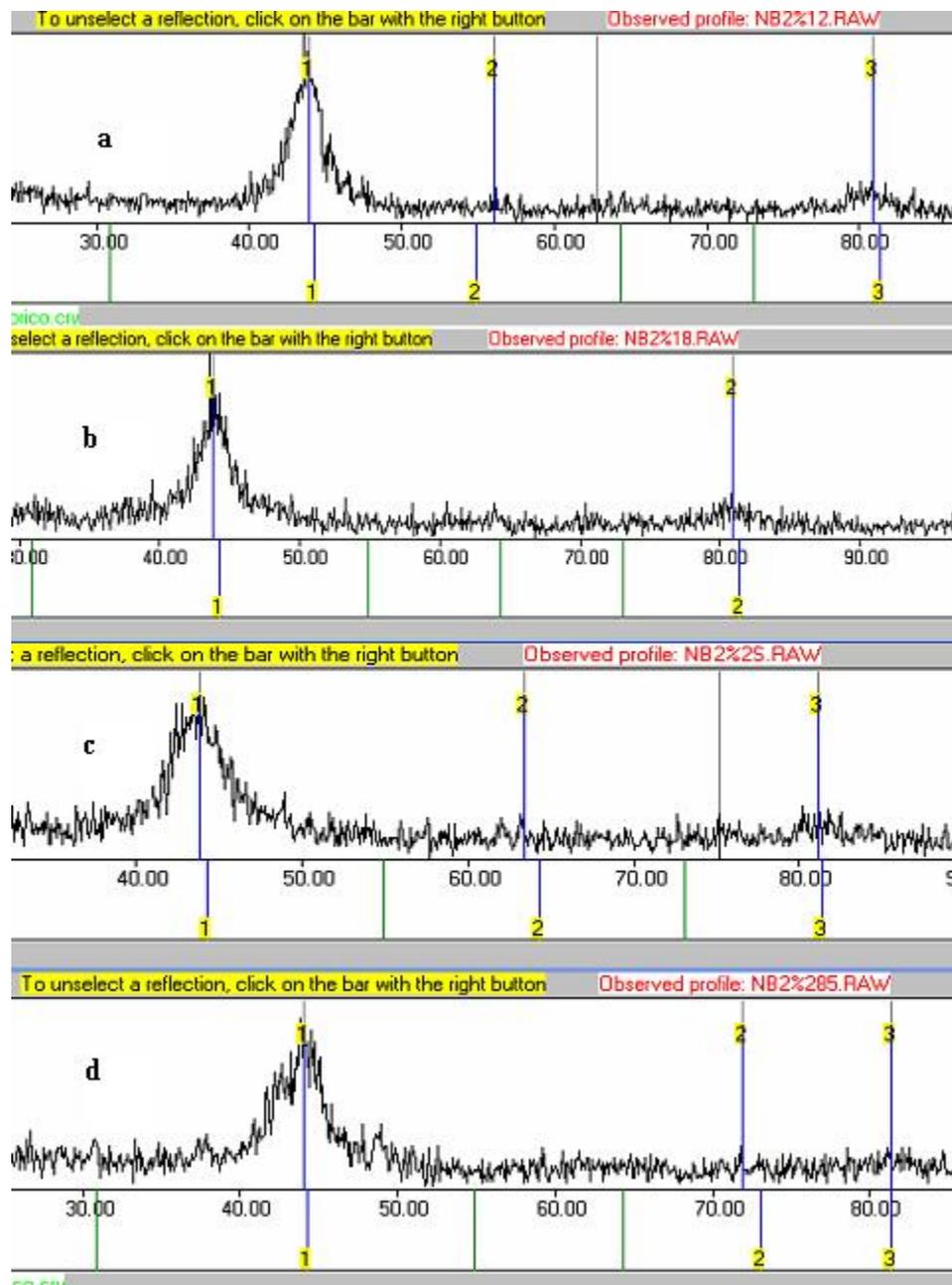


Figura IV.11 Conjunto de difractogramas para las muestras de FeAl en donde fue realizado el refinamiento de parámetros de red.

Muestra	Tiempo de molienda	Parámetro de red
FeAl	12 hrs.	2.881 Å
FeAl	18 hrs.	2.8957 Å
FeAl	25 hrs.	2.903 Å
FeAl	28 hrs.	2.9063 Å

Tabla IV.2 Valores medidos del parámetro de red para las aleaciones FeAl.

muchas vacancias y deformación, situación que afecta en su totalidad las distancias interatómicas y el acomodo atómico dentro de las celdas, que a la postre en su conjunto manifiestan una tendencia en el comportamiento integrado del valor del parámetro de red. De tal forma que esta tendencia en los valores refleja una certidumbre del método empleado de medición, lo cual nos da una idea de la confiabilidad para las posteriores comparaciones, específicamente en las muestras con adiciones de elementos

De esta forma, dicho desordenamiento es notado a partir de la observación de los patrones de difracción de rayos X. Por ejemplo en este caso particular, la relación de intensidades (100) y (110) indica en forma cualitativa la cantidad de desorden existente en la estructura BCC, como es observado de los patrones teóricos presentados en la figura IV.14. en el inciso (a), se presenta el patrón de difracción de la estructura completamente ordenada, en donde se aprecia la presencia de todas las reflexiones posibles que la estructura puede presentar, mientras que en la figura (b) se presenta el patrón de difracción simulado para la estructura BCC en estado desordenado, puede ser claramente observado que varias reflexiones desaparecen como consecuencia del desordenamiento, sin embargo, es claro que la reflexión (100) es la más afectada y por lo tanto puede ser tomada en cuenta durante el proceso de desordenamiento para cualificar el grado de desorden obtenido en este material. Dado el proceso de molienda el cual consiste de un forjado y homogenizado, el desordenamiento viene como consecuencia del incremento de defectos puntuales en las redes interpenetradas. Estos defectos pueden clasificarse en cuatro tipos, sin embargo, ha sido considerado ( ) que estos defectos deberán solo aparecer en combinaciones de defectos de Schottky, siguientes; una vacancia de hierro mas una vacancia de Al ( $V_{Fe} + V_{Al}$ ); defectos triples, dos vacancias de Fe más un átomo antisitio de Fe por Al ( $2V_{Fe} + Fe_{Al}$ ), o defectos de átomos antisitio, un átomo de Al sustituyendo a uno de Fe o bien un átomo de Fe sustituyendo a uno de aluminio ( $Fe_{Al} + Al_{Fe}$ ). Como resultado del análisis anterior se puede deducir que la estructura obtenida aquí de Fe-Al (figura 10) después del procesamiento de estos polvos por molienda mecánica, consiste de una estructura completamente desordenada. Ahora las desviaciones de la composición estequiométrica, como el caso de estudio aquí ( $Fe_{60}Al_{40}$  % atómico) generalmente trae como consecuencia el reacomodo de los defectos puntuales estructurales, definidos como aquellos defectos presentes en

equilibrio a temperatura ambiente. Los defectos puntuales alternativos son las vacancias y los átomos antisitio  $V_{Al}$  o  $Fe_{Al}$ , en las cuales el subíndice identifica la subred ocupada por el defecto ó el átomo.

El grado de desorden es medido mediante el parámetro de orden de largo alcance (S), este es calculado de los valores de  $W_{Fe}$  (peso de Fe) usando la siguiente ecuación:

$$S = (X_{Fe} - W_{Fe}) / Y_{Fe}$$

Donde  $X_{Fe}$  es la concentración atómica de hierro en la aleación y  $Y_{Fe}$  es la probabilidad de sitios de Fe, la cual para la estructura B2 es igual a =0.5. Para la aleación ordenada Fe-40Al  $S=0.8$  para la completamente desordenada S igual a 0, como el caso que aquí se ha tratado.

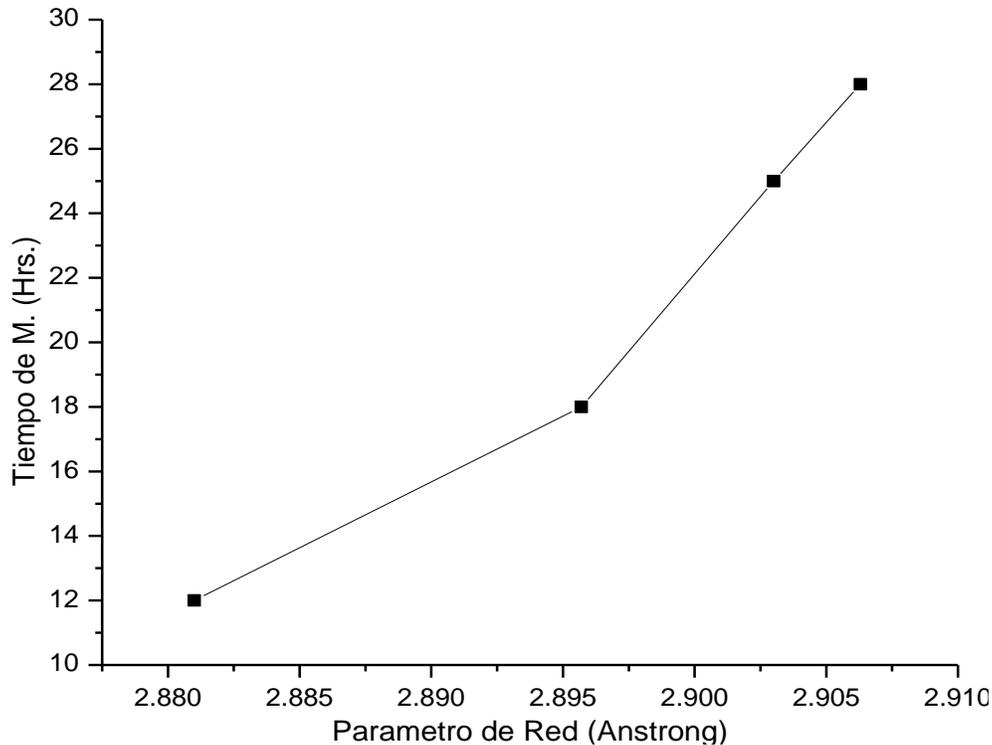


Figura IV.12 Grafica de tiempos de molienda vs parámetro de red del FeAl

La tabla IV.III, corresponde a los valores obtenidos a partir de la ecuación de Debye-Sherrer del tamaño de cristal como función del tiempo de molienda. La figura IV.15, ilustra

el comportamiento obtenido como función del tiempo. Puede observarse claramente que el desorden atómico (tamaño de cristalita) se incrementa a medida que el tiempo avanza, lo cual indica que el tamaño de cristal disminuye gradualmente este resultado es de esperarse sin embargo, en algunos materiales la reducción del tamaño de cristal alcanza un valor límite o bien existe una pasivación en el valor, en este caso no observamos dicha pasivación al menos para las condiciones de molienda efectuadas.

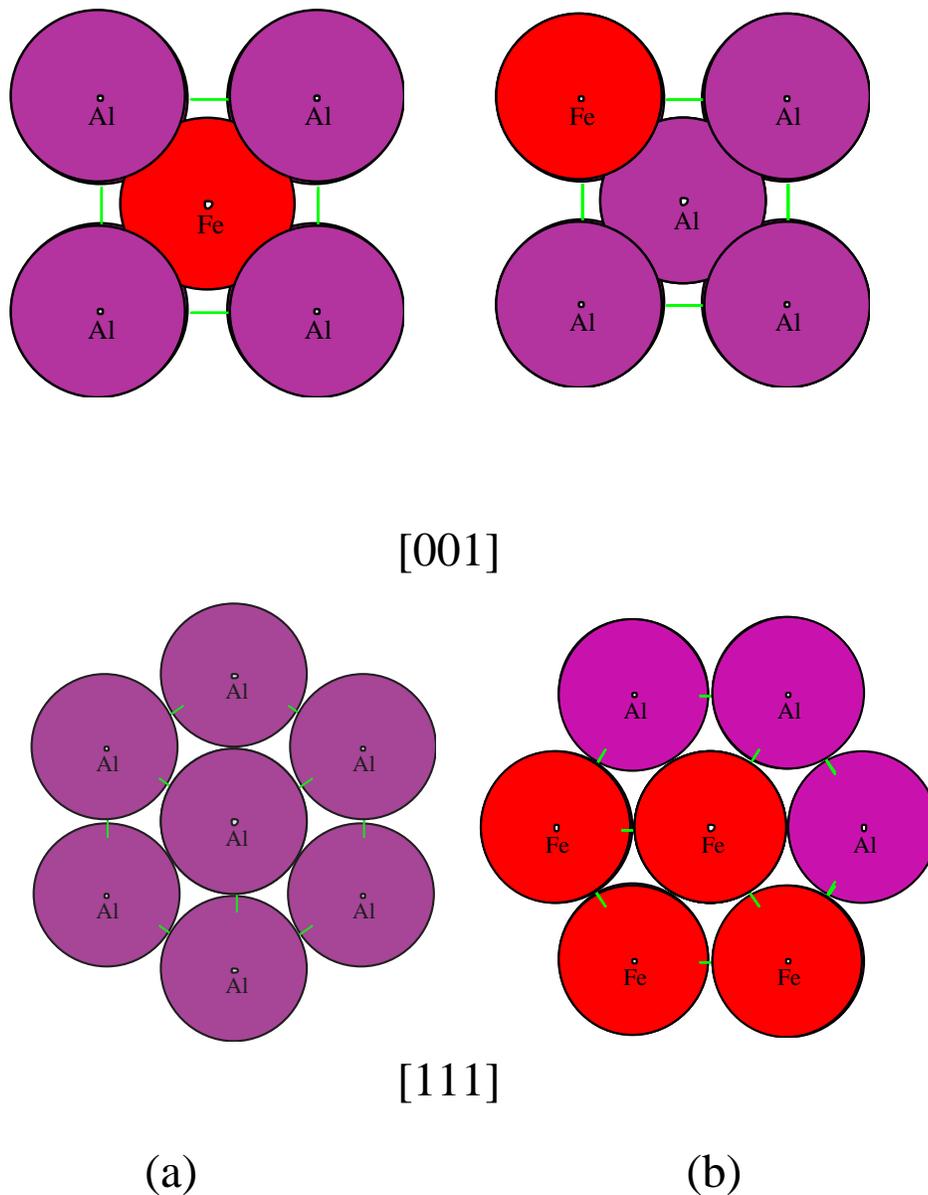


Figura IV.13 Estructura ordenada de FeAl (a), estructura desordenada (b)

Dicha reducción en el cristal trae como consecuencia una mayor cantidad de defectos en la red atómica, como se ha mencionado, la presencia de vacancias, átomos antisitio y defectos planares como mayor densidad de fronteras de grano y dislocaciones.

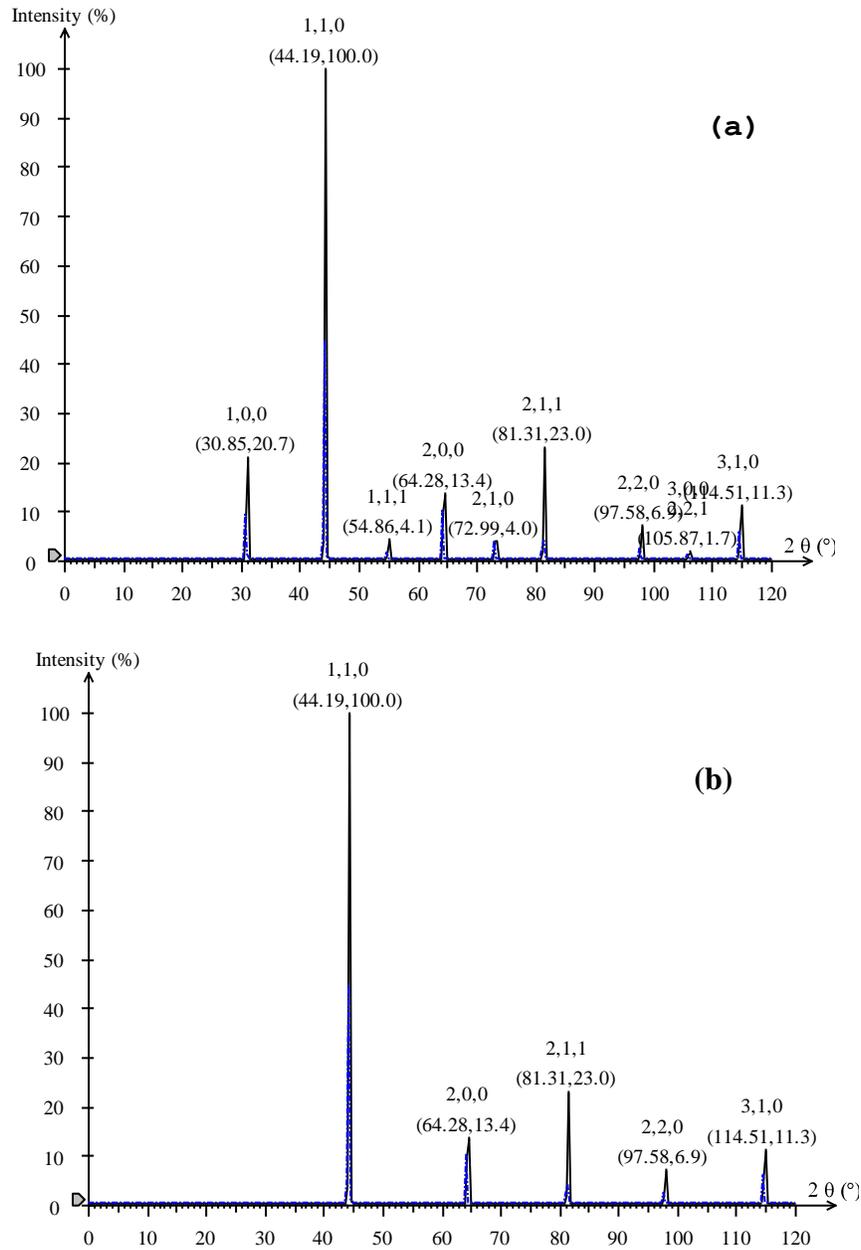


Figura IV.14 Estructura ordenada de FeAl (a), estructura desordenada (b)

Muestra y Tiempo de Molienda	FWHM	$\theta$	Tamaño de cristal
FeAl 12 hrs.	1.3437	21.8795	1.111978
FeAl 18 hrs.	1.4034	21.8095	1.0641535
FeAl 25 hrs.	1.4728	21.861	1.0143750
FeAl 28 hrs.	1.9957	21.9135	0.748870

Tabla IV.3 Valores de tamaño de cristal a partir del FWHM y ángulo obtenidos mediante la ecuación de Debye-Sherrer.

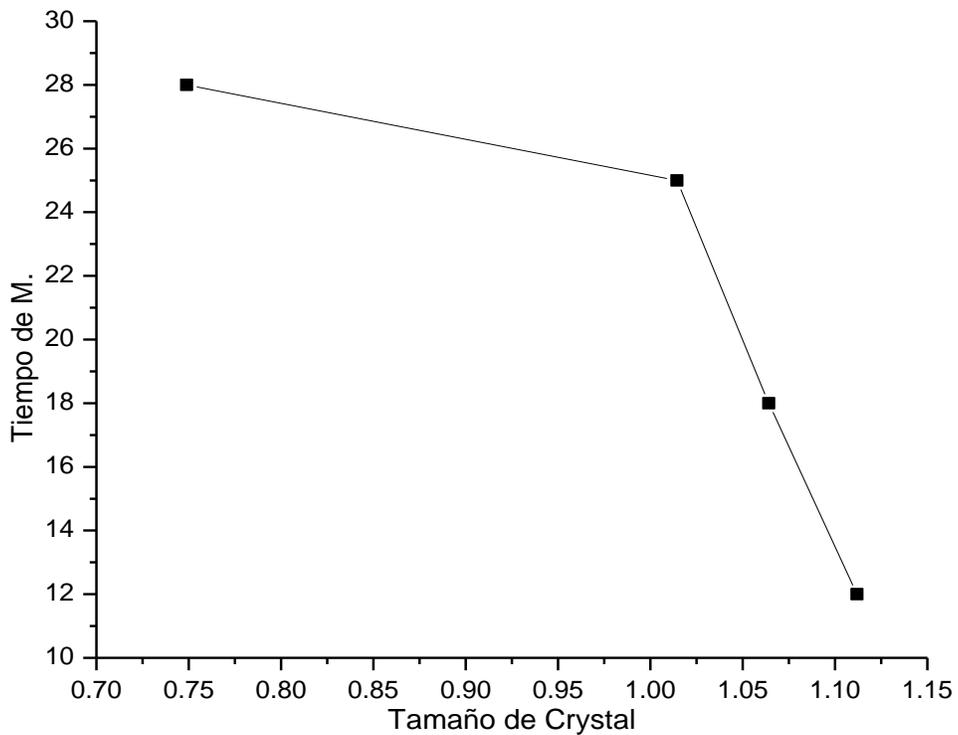


Figura IV.15 Comportamiento de los valores del tamaño de cristal con el tiempo para la fase Fe-Al.

#### IV.6 Características obtenidas por DRX de las aleaciones, AlFe+(B+Ti)

La figura IV.16 presenta los resultados obtenidos de los polvos molidos del sistema Al-Fe + 17 % (BTi) o (BNi) para diferentes tiempos de molienda 14 y 20 hrs. En forma general puede notarse que se presentan tres picos que corresponden a las reflexiones (110), (200) y (211) de la estructura desordenada del Fe-Al, Comparando estas figuras con la figura sin

adiciones (figura IV.10) en la cual también se varió el tiempo de molienda, se aprecian varias cosas; primero las intensidades relativas de los picos crecen ligeramente por la presencia de las adiciones lo cual indica un incremento en la cristalinidad de la fase BCC con adiciones, o bien, sugiere un incremento en el tamaño de cristal posiblemente por causa de la solubilidad de los elementos en la estructura, segundo, puede ser observado también que los picos de difracción aparentemente se corren hacia ángulos grandes y finalmente en tercer lugar, independientemente del porcentaje adicionado en cada caso, la estabilidad de la fase B2 es grande ante la presencia de estos componentes ya que tampoco se muestran segundas fases formadas. Estas características se originan de la repetida fractura y trabajado mecánico fenómenos a los que están sujetas las partículas lo cual conlleva a una gran deformación de las mismas. Cabe mencionar que partiendo de los objetivos de la presente tesis, es importante determinar si los elementos adicionados (B y/o Ti,Ni) han formado, ya sea uno de éstos o los dos, solución sólida con la fase BCC o bien ambos se han segregado, es decir, ninguno se ha incorporado a la fase B2, o finalmente ambos han formado una segunda fase, ya que las propiedades de dicho material serán explicadas como función de cada comportamiento observado. Hasta este momento y de acuerdo a los resultados arriba mencionados se puede apreciar que los elementos no forman una segunda fase, por el contrario, se empiezan a notar cambios en el corrimiento y ancho de los picos con respecto a la muestra sin adiciones. Estos cambios son directamente influyentes en el parámetro de red y el tamaño de cristal, los cuales explican el comportamiento en la distribución de los elementos adicionados, así, partiendo del programa Celref y la ecuación de Debye-Sherrer respectivamente, fueron estimadas estas variaciones y se presentan los valores en la tabla IV para ambos casos de composición (BTi, BNi=17 % at.).

Las figuras IV.17 a, b y c muestran la tendencia de los valores del parámetro de red para las estas muestras, en el inciso a) se presenta para el espécimen sin adiciones, b) adiciones BTi y finalmente c) adiciones BNi, en todos los casos como función del tiempo de molienda. Dada la diferencia en pendientes de las curvas presentadas en esta figura, se concluye que la presencia de los elementos adicionados modificaron la cinética de molienda de los polvos Al-Fe. El comportamiento en los parámetros de red es similar al obtenido en la muestra sin adiciones, puede apreciarse un incremento mayor en estos valores con el

tiempo de molienda, sin embargo, se aprecia que el parámetro se incrementa aún más para los casos de adición, siendo los mayores valores para BTi. Si elegimos el punto equivalente a 20 hrs, de molienda podemos observar un incremento del 0.4 % para el caso BNi y un incremento del 8% para le caso BTi. Este comportamiento sugiere la solubilidad de ya sea B y/o Ti,Ni en la estructura de Fe-Al. Aunque es claro observar una mayor solubilidad con las adiciones BTi. Para este último caso, tal incremento en la solubilidad puede ser explicada a partir de que el radio covalente del Ti (1.32 Å), es mayor que los radios de los átomos (Al=1.18, Fe=1.17), que participan de la formación de la estructura original BCC, es importante señalar que la solubilidad del Ti comienza aproximadamente un poco antes de las 16 horas de molienda.

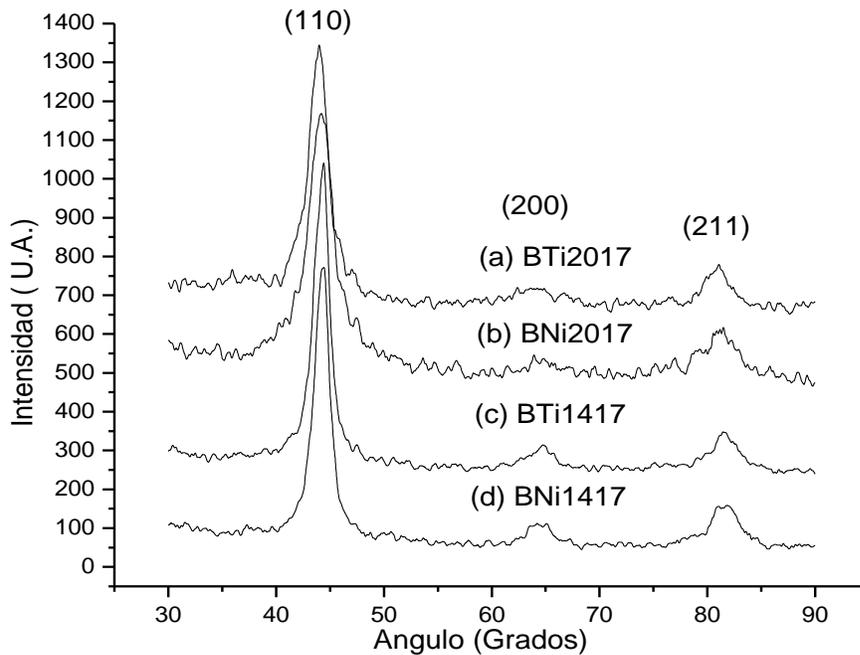
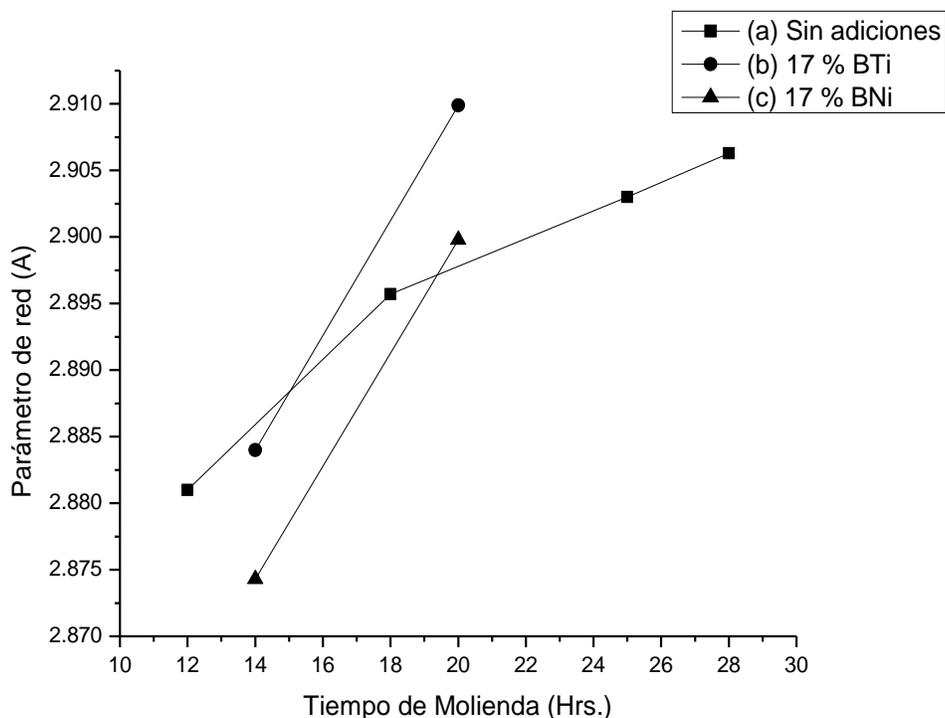


Figura IV.16 Patrones de difracción para FeAl + 17 % at adicionado de a) BTi y b) BNi ambos casos 20 hrs. de molienda c) BTi y d) BNi para los tiempos de molienda de 14 hrs.

Muestra	Tiempo de Molienda (Hrs.)	Parametro de red (Å)
BTi2017	20	2.9099
BNi2017	20	2.8998
BTi1417	14	2.8840
BNi1417	14	2.8743

Tabla IV.4 Valores medidos del parámetro de red para las aleaciones FeAl + (BTi,BNi).



**Figura IV.17 Variaciones del parámetro de red para las muestras FeAl + 17 % at adicionado a) sin adiciones, b) BTi y c) BNi en todos los casos como función del tiempo de molienda.**

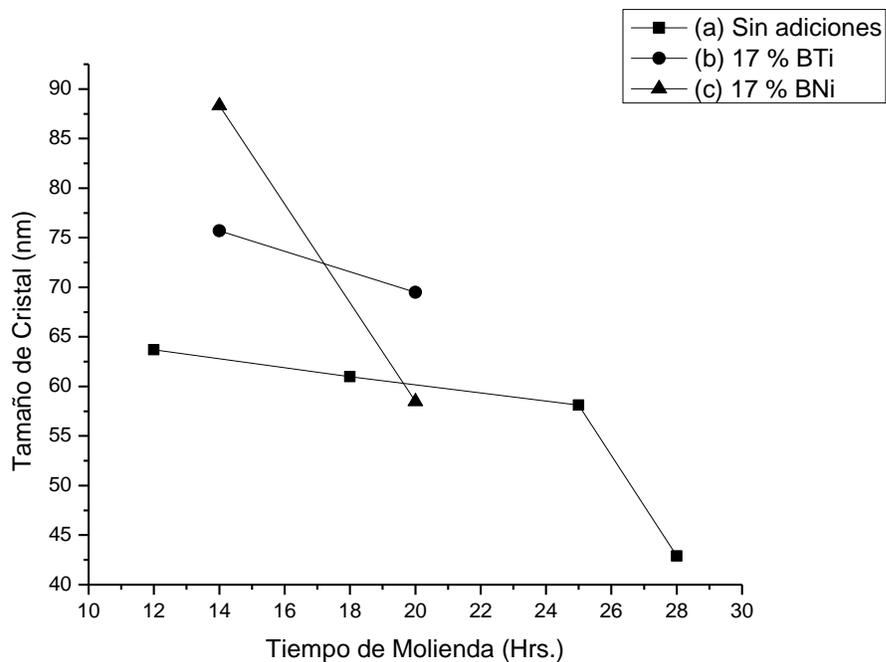
En el caso de las adiciones BNi, se observa que la solubilidad se da para tiempos mayores aproximadamente 19 hrs. lo que indica que tarda más en disolverse. Sin embargo, esta solubilidad no puede ser explicada del punto de vista del radio atómico de Ni, ya que este es menor (1.15 Å) que los elementos que participan de la estructura Fe-Al. Además similarmente la diferencia en electronegatividades es casi nula. Por tal esta variación solo puede ser explicada desde el punto de vista del comportamiento del número cuántico espín o de la interacción magnética de los pares atómicos presente ahora en la red Fe-Al. Como se sabe las características magnéticas del Fe son ampliamente conocidas dada la regla de Hund, relacionada con la multiplicidad de los electrones en los diferentes orbitales, esta regla indica que antes de formarse pares electrónicos de campos magnéticos equilibrados (espines contrarios) los electrones deben quedar distribuidos primeramente en los orbitales y posteriormente aparearse, de acuerdo al número de electrones de Fe, estos quedan distribuidos en los orbitales y no apareados, así esto le proporcionan una alineación cooperativa de los espines proporcionándole las propiedades magnéticas a este elemento.

Ahora cuando el Hierro se combina con el Al en la estructura Fe-Al, únicamente la presencia de pares Fe-Fe en la estructura podría incrementar las propiedades magnéticas de esta aleación, esto no puede suceder si la estructura se encuentra ordenada por supuesto, solo podría darle características de paramagnetismo simple y cuando exista más posibilidad en la red de contar con pares Fe-Fe, esto precisamente se tiene cuando la estructura se encuentra desordenada. Las variaciones con el parámetro de red en Fe-Al se dan a medida que la estructura se desordena según la figura IV.10, esto indica que en la abundancia de pares Fe-Al dan características diamagnéticas a la aleación ordenada, sin embargo, a medida que esta se desordena se iría obteniendo un comportamiento paramagnético. Cabe mencionar que la aleación estudiada aquí presenta una relación 1.5 mayor de átomos de Fe a átomos de Al, que la relación estequiométrica (1:1), por esa razón dicha aleación desordenada debe contar con mejores propiedades magnéticas. Cuando los átomos de Ni se presentan este efecto provoca un incremento mayor en el parámetro ya que este elemento cuenta con mejores propiedades magnéticas que el Al.

En cuanto a la solubilidad del B, se puede decir que el radio de este elemento es demasiado pequeño (0.82 Å) para que sustituyendo alguna posición ya sea de Fe o Al, la estructura BCC quedara estable bajo las condiciones estructurales actualmente observadas, ya que hemos visto que, el parámetro de red claramente crece en vez de disminuir importantemente como sucedería si se diera tal sustitución. Sin embargo, el parámetro de red podría crecer si este átomo entra en los intersticios (huecos de la estructura) de la red es decir en los espacios vacíos que deja el empaquetamiento atómico de esta estructura Fe-Al. En este sentido el valor aquí calculado de este factor, el cual es la relación de átomos en la celda a el volumen de la celda siendo igual a 0.55958, ya que el volumen atómico es 13.591 Å<sup>3</sup> y el volumen de la celda es 24.288 Å<sup>3</sup>. El mayor intersticio en este tipo de estructura es el octaédrico ( $V = 1/3 a^3$ ), tomado en cuenta el valor del parámetro de red denominado como  $a = 2.896$  Å, dicho volumen calculado es igual a 7.4366 Å<sup>3</sup>. Dicho volumen es tomando en cuenta el volumen de los átomos participantes. Ahora el volumen del átomo de Boro es 2.30954. Se puede calcular el factor ahora de empaquetamiento o el volumen libre del intersticio octaédrico dejado por los átomos de la estructura, así tomando en cuenta los átomos vecinos de cada posición dentro del octaedro el volumen de los átomos queda

5.6777A, con lo cual la diferencia con el volumen del octaedro es 1.7577 con lo cual no hay posibilidad de que dicho átomo quepa en la red. De esta forma el átomo de Boro no contribuye con la variación del parametro de red en la estructura de Fe-Al.

Para conocer el desordenamiento atomico de la estructura tambien fue medido el tamaño de cristal, los valores son graficados para conocer la tendencia en la figura IV.18.



**Figura IV.18 Comportamiento de los valores del tamaño de cristal con el tiempo para la fase Fe-Al+ (BTi, BNi).**

Puede apreciarse que el tamaño de cristal es mayor en cualquier caso de adición en comparación con la estructura sin adiciones, esto es un segundo indicativo de que los elementos participan ahora formando solubilidad en la estructura BCC. De acuerdo a estos resultados siendo la adición de Ti la que forma mayor solubilidad dado el mayor incremento tanto en el parámetro de red como en el tamaño de cristal. Estos resultados puede ser expresados aquí como función de solo la presencia de Ti o Ni ya que el boro se encuentra en igual proporción en una u otra aleación.

Otra rasgo que podemos observar de dichas gráficas indica que el tamaño de cristal es menor en comparación a aquel obtenido para las adicioens cuando la solubilidad de Ni en la estructura se da esto es, aproximadamente a 19 hrs. Lo que sugiere que antes de la solubilidad del mismo este es muy influyente en la molienda de Fe-Al, y toda vez dentro de la estructura su comportamiento es similar en cuanto al desorden de la red al comportamiento que se tienen en Fe.

Para conocer más acerca de las variaciones de ambas variables (parametro y tamaño de cristal ) y ver su influencia en la estrucutura y propiedades de Fe-Al fueron medidas estas variables como función del porcentaje de BTi o BNi, adicionado a Fe-Al. Las tablas IV.5 y IV.6 muestran los valores calculados Los difractogramas se muestran primeramente en la figura IV.19 y IV.20, las figuras IV.21 y IV.22 muestran respectivamente cada una de las variaciones del paramentro y tamaño de cristal respectivamente.

Muestra	Porcentaje	Parametro de red
BTi2015	15 %	2.9138 Å
BTi2017	17 %	2.9149 Å
BNi2015	15 %	2.8959 Å
BNi2017	17 %	2.8998 Å

**Tabla IV.5 Valores medidos del parámetro de red para las aleaciones FeAl + (BTi, BNi) tiempo de molienda constate. Igual a 20 hrs.**

Muestra mismo T. diferente Porcentaje	FWHM	$\theta$	Tamaño de cristal
BTi2015	.8807	21.935	97.24
BTi2017	1.1317	21.945	75.703
BNi2015	1.3350	21.935	44.257
BNi2017	1.1317	21.945	43.989

**Tabla IV.6 Valores de tamaño de cristal a partir del FWHM y ángulo obtenidos mediante la ecuación de Debye-Sherrer.**

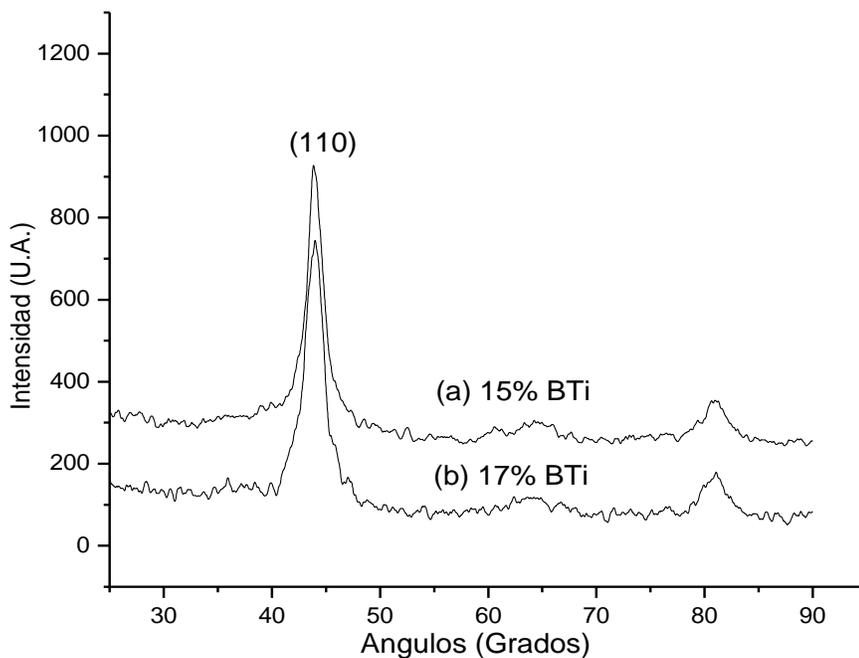


Figura IV:19 Patrones de difracción para FeAl + % at adicionado a) 15 % BTi y b) 17 % BTi, ambos casos 20 hrs. de molienda.

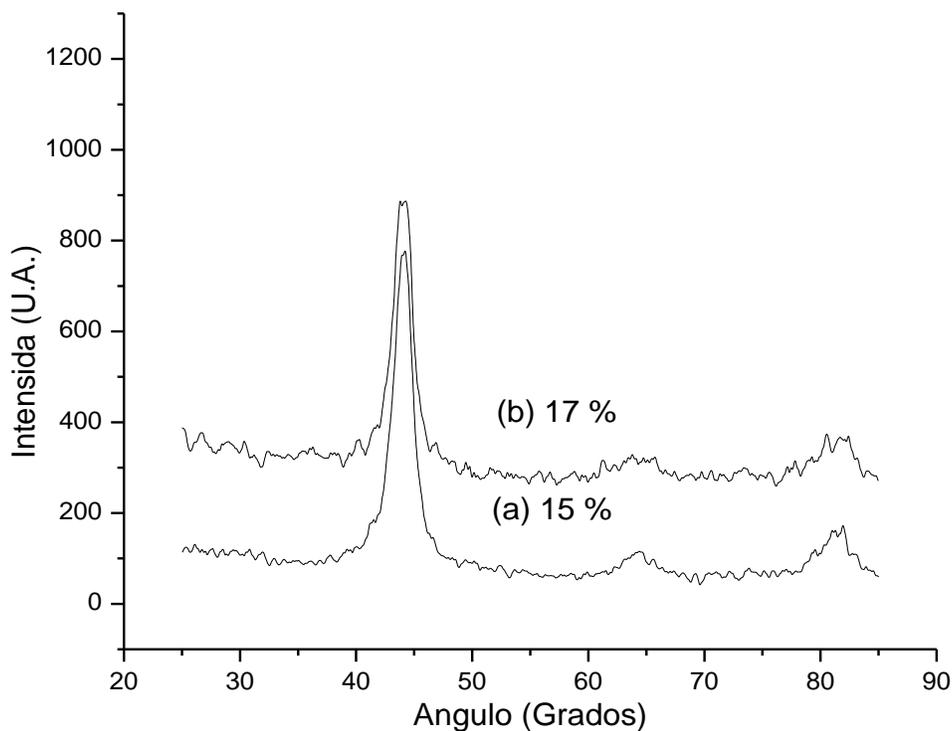
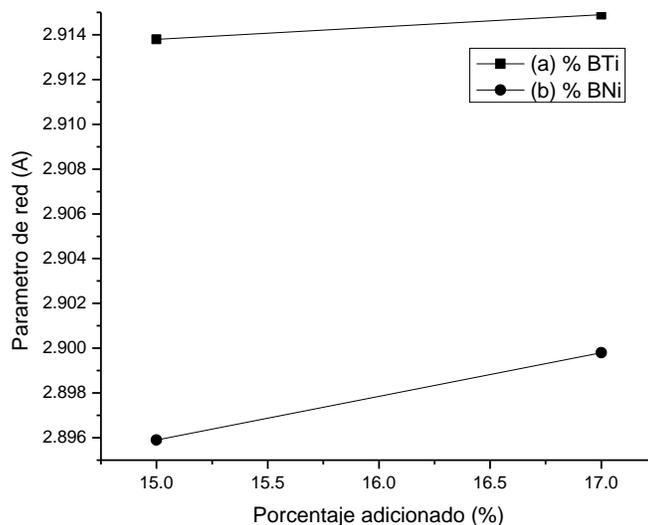
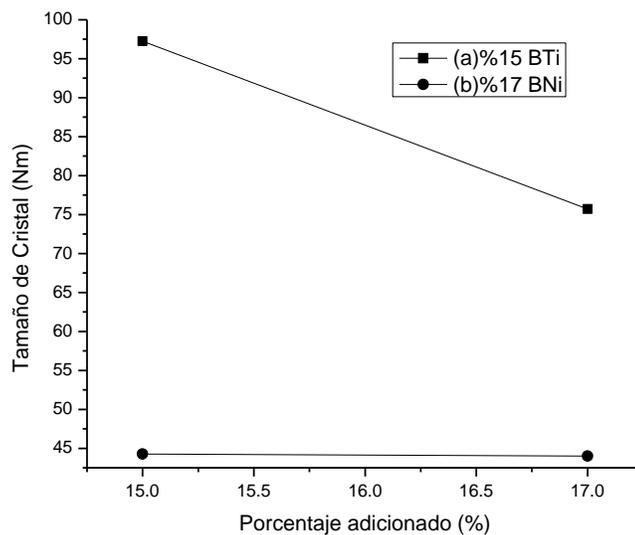


Figura IV.20 Patrones de difracción para FeAl + % at adicionado a) 15 % BNi y b) 17 % BNi, ambos casos 20 hrs. de molienda.



**Figura IV.21 Comportamiento de los valores del parçametro de red para diferentes adiciones en Fe-Al, a un tiempo cosntate de 20 horas.**



**Figura IV:22 Comportamiento de los valores del tamaño de cristal para diferentes adiciones en Fe-Al, a un tiempo cosntate de 20 horas.**

Puede notarse que con el incremento en el porcentaje adicionado el parámetro de red crece en ambos casos lo cual afirma la solubilidad de Ti y Ni en la estructura de FeAl. En cuanto al tamaño de cristal los resultados sugieren confirman que a medida que se incrementa el porcentaje adicionado los efectos en la estructura aproximadamente cambian proporcionalmente con lo cual esto es un indicativo mas de que los elementos Ti y Ni han entrado en la estructura BCC. Sin embargo, como anteriormente fue tratado el comportamiento en cuanto a la solubilidad de B indica que este elemento permanece aislado o segregado de esta estructura aunque deberá realizarse mas desarrollo experimental al respecto para aclarar la situación del Boro a pesar de que teóricamente este elemento no tienen la posibilidad de estar presente en la red.

## CAPITULO V

### CONCLUSIONES

A partir del trabajo de DRX realizado en la presente tesis a varias muestras de molienda, que involucraron principalmente a los elementos Fe, Al, B, Ti y Ni, se pueden derivar las siguientes conclusiones:

- a) Se logro identificar que se formó un compuesto a base de Fe-Al principalmente, a pesar de las diferentes condiciones de molienda y composición de los elementos adicionados.
- b) De las mediciones experimentales se observó que la estructura de este compuesto es principalmente desordenada.
- c) Los resultados de la medición del parámetro de red indican que los elementos Ti y Ni, formaron una solución sólida en la estructura de ese compuesto. Aunque la solubilidad de Ti afectan más los valores del parámetro de red.
- d) Mediante el uso de la ecuación de Debye-Sherrer, se identifico que el tamaño de cristal de Fe-Al disminuye con el tiempo de molienda y con el porcentaje de cada elemento adicionado. Aunque el tamaño de cristal se ve mas afectado por la presencia de Ni en la estructura. Esto indica que la cantidad de defectos puntuales o planares se incrementa en comparación con las adiciones de Ti. Sin embargo, dichos defectos son aproximadamente iguales en comparación de las muestras sin adiciones y con adiciones de Ni.
- e) Los cálculos sobre el empaquetamiento de esta estructura indicaron que el átomo de Boro no puede difundirse de manera intersticial, y es muy pequeño para que hubiera solubilidad substitucional, esto a partir de la observación de los datos obtenidos de parámetro de red.

- f) Estas características estructurales indican que las propiedades magnéticas de estas aleaciones tienden a un comportamiento paramagnético en el caso de la muestra sin adiciones por el estado desordenado que se presenta dado que en la red atómica desordenada se incrementan los pares Fe-Fe. Sin embargo, en los casos de las muestras sin adiciones las propiedades que se ven beneficiadas son las mecánicas solo en el caso de la muestra con adiciones de Ni.
- g) Más desarrollo experimental es necesario en cuanto a moliendas se refiere para aclarar el efecto estructural del B.

**CAPITULO VI****CONSULTAS BIBLIOGRAFICAS**

International Symposium On Mechanically-Alloyed And Nanocrystalline Materials,  
Rome, May 1996

Materials Science Forum 235-238, 537 (1997)

Disordering Of Feal By Mechanical Milling

Luke S. J. Peng And Gary S. Collins\*

J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001) 8363–8374 Pii: S0953-8984(01)25531-3

Electronic Structure Of Sub-Stoichiometric Iron

Aluminide Clusters

B V Reddy<sup>1</sup>, S C Deevi<sup>1</sup>, A C Lilly<sup>2</sup> And P Jena<sup>3</sup>

Structural, Mechanical And Magnetic

Properties Of Nanostructured Feal Alloys During

Disordering And Thermal Recovery

X. Amils<sup>1</sup>, J. Nogue´S<sup>1</sup>, S. Surin~Ach<sup>1</sup>, J.S. Mun~Oz<sup>1</sup>, L. Lutterotti<sup>2</sup>, S. Gialanella<sup>2</sup>

And

M.D. Baro

Nanostructured Materials, Vol. 11, No. 6, Pp. 689–695, 1999

Tesis de Evaluacion y Simulación Estructural de Nanorodillos Sintetizados por

Mecano-Termia

Agosto 2006

Lic en Físico-Matemáticas. Jacob Licea Rodríguez

Tesis de Caracterización Químico Estructural de Aluminuros de Fe mas Adiciones de

Ni, Li, Ce

Abril 2002

Mc. Maria Teresa Reyes Reyes

Tesis de Mc. Aleado Mecánico y Prensado Uniaxial Del Intermetalico FeAl + Mt (Mt= Ce, Ni y Li)

Diciembre 2002

Dr. Rodrigo Alonso Esparza Muños

Introducción a la Física de Estado Sólido

Charles Kittell

X-Ray Diffraction Elements

Cullity

X-Ray structure Determination a Practical Guide

George H. Stout

Lyle H. Jensen

## APENDICE

Tablas de valores refinados obtenidos por el programa CELREF.

### TABLA A

CELREF Version 3. 27/12/2005 03:01:28 p.m.

```
-----
Initial values      : (Refinement keys on 2nd line)
-----
Zero      Lambda      a      b      c      alpha  beta  gamma  volume
0.000    1.54190     2.8960  2.8960  2.8960  90.00  90.00  90.00
24.29
0         0           1         0         0         0         0         0

H      K      L      2Th(obs) 2Th_obs-shift 2Th(Calc)  diff.
0      1      1      43.9286  43.9286  44.2317  -0.3031
1      1      1      56.0714  56.0714  54.9153   1.1561
1      1      2      80.8929  80.8929  81.3978  -0.5049
```

Sqrt (Sum (2Th O-C)\*\*2) / (Nref-Npar) : 0.9174  
 Sqrt (Sum (2Th O-C)\*\*2) / Nref : 0.7491

Final values : (Standard errors on 2nd line)

```
-----
Zero      Lambda      a      b      c      alpha  beta  gamma  volume
0.000    1.54190     2.8810  2.8810  2.8810  90.00  90.00  90.00
23.91
0.00000  0.00000     0.1124  0.0000  0.0000  0.000  0.000  0.000
0.933

H      K      L      2Th(obs) 2Th_obs-shift 2Th(Calc)  diff.
0      1      1      43.9286  43.9286  44.4742  -0.5456
1      1      1      56.0714  56.0714  55.2254   0.8460
1      1      2      80.8929  80.8929  81.9117  -1.0188
```

Sqrt (Sum (2Th O-C)\*\*2) / (Nref-Npar) : 1.0127  
 Sqrt (Sum (2Th O-C)\*\*2) / Nref : 0.8269

### TABLA B

CELREF Version 3. 27/12/2005 03:06:39 p.m.

```
-----
Initial values      : (Refinement keys on 2nd line)
-----
Zero      Lambda      a      b      c      alpha  beta  gamma  volume
0.000    1.54190     2.8960  2.8960  2.8960  90.00  90.00  90.00
24.29
0         0           1         0         0         0         0         0
```

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	1	43.8393	43.8393	44.2317	-0.3924
1	1	2	80.8929	80.8929	81.3978	-0.5049
2	0	2	98.1250	98.1250	97.6951	0.4299

Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/(Nref-Npar)) : 0.5448  
 Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/Nref ) : 0.4449

Final values : (Standard errors on 2nd line)

---

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54190	2.8957	2.8957	2.8957	90.00	90.00	90.00	24.28
0.0000	0.00000	0.0234	0.0000	0.0000	0.000	0.000	0.000	0.196

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	1	43.8393	43.8393	44.2363	-0.3970
1	1	2	80.8929	80.8929	81.4075	-0.5146
2	0	2	98.1250	98.1250	97.7080	0.4170

Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/(Nref-Npar)) : 0.5460  
 Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/Nref ) : 0.4458

**TABLA C**

CELREF Version 3. 27/12/2005 03:11:53 p.m.

Initial values : (Refinement keys on 2nd line)

---

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54190	2.8960	2.8960	2.8960	90.00	90.00	90.00	24.29
0	0	1	0	0	0	0	0	

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	1	43.7500	43.7500	44.2317	-0.4817
0	0	2	63.3929	63.3929	64.3388	-0.9459
1	1	2	81.1607	81.1607	81.3978	-0.2371

Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/(Nref-Npar)) : 0.7691  
 Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/Nref ) : 0.6279

Final values : (Standard errors on 2nd line)

---

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54190	2.9030	2.9030	2.9030	90.00	90.00	90.00	24.46
0.0000	0.00000	0.1074	0.0000	0.0000	0.000	0.000	0.000	0.905

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	1	43.7500	43.7500	44.1196	-0.3696
0	0	2	63.3929	63.3929	64.1652	-0.7723
1	1	2	81.1607	81.1607	81.1606	0.0001

Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/(Nref-Npar)) : 0.6054  
 Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/Nref ) : 0.4943

**TABLA D**

CELREF Version 3. 27/12/2005 03:32:50 p.m.

-----  
 Initial values : (Refinement keys on 2nd line)

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54190	2.8960	2.8960	2.8960	90.00	90.00	90.00	24.29
0	0	1	0	0	0	0	0	

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	1	44.0179	44.0179	44.2317	-0.2138
0	1	2	71.8750	71.8750	73.0635	-1.1885
1	1	2	81.3393	81.3393	81.3978	-0.0585

Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/(Nref-Npar)) : 0.8549  
 Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/Nref ) : 0.6980

-----  
 Final values : (Standard errors on 2nd line)

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54190	2.9063	2.9063	2.9063	90.00	90.00	90.00	24.55
0.0000	0.00000	0.1177	0.0000	0.0000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.994								

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	1	44.0179	44.0179	44.0661	-0.0482
0	1	2	71.8750	71.8750	72.7617	-0.8867
1	1	2	81.3393	81.3393	81.0475	0.2918

Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/(Nref-Npar)) : 0.6610  
 Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/Nref ) : 0.5397

**TABLA E**

CELREF Version 3. 26/06/2007 07:24:57 p.m.

-----  
 Initial values : (Refinement keys on 2nd line)

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
------	--------	---	---	---	-------	------	-------	--------

0.000 1.54190 2.8960 2.8960 2.8960 90.00 90.00 90.00  
 24.29  
 0 0 1 0 0 0 0 0

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	1	44.2063	44.2063	44.2317	-0.0254
0	0	2	64.2857	64.2857	64.3388	-0.0531
1	1	2	81.8095	81.8095	81.3978	0.4117

Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/(Nref-Npar) : 0.2941  
 Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/Nref ) : 0.2401

Final values : (Standard errors on 2nd line)

-----  
 Zero Lambda a b c alpha beta gamma volume  
 0.000 1.54190 2.8840 2.8840 2.8840 90.00 90.00 90.00  
 23.99  
 0.0000 0.00000 0.0513 0.0000 0.0000 0.000 0.000 0.000  
 0.427

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	1	44.2063	44.2063	44.4260	-0.2197
0	0	2	64.2857	64.2857	64.6396	-0.3539
1	1	2	81.8095	81.8095	81.8095	0.0000

Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/(Nref-Npar) : 0.2946  
 Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/Nref ) : 0.2405

**TABLA F**

CELREF Version 3. 26/06/2007 07:30:06 p.m.

-----  
 Initial values : (Refinement keys on 2nd line)

-----  
 Zero Lambda a b c alpha beta gamma volume  
 0.000 1.54190 2.8960 2.8960 2.8960 90.00 90.00 90.00  
 24.29  
 0 0 1 0 0 0 0 0

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	1	43.8889	43.8889	44.2317	-0.3428
0	0	2	63.7500	63.7500	64.3388	-0.5888
1	1	2	81.1111	81.1111	81.3978	-0.2867

Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/(Nref-Npar) : 0.5227  
 Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/Nref ) : 0.4267

Final values : (Standard errors on 2nd line)

-----  
 Zero Lambda a b c alpha beta gamma volume

```

0.000 1.54190      2.9099      2.9099      2.9099      90.00      90.00      90.00
24.64
0.0000 0.00000      0.0415      0.0000      0.0000      0.000      0.000      0.000
0.352

```

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	1	43.8889	43.8889	44.0096	-0.1207
0	0	2	63.7500	63.7500	63.9951	-0.2451
1	1	2	81.1111	81.1111	80.9283	0.1828

Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/(Nref-Npar) : 0.2325  
 Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/Nref ) : 0.1898

**TABLA G**

CELREF Version 3. 13/06/2007 03:46:05 p.m.

```

-----
Initial values      : (Refinement keys on 2nd line)
-----
Zero      Lambda      a      b      c      alpha      beta      gamma      volume
0.000 1.54190      2.8960      2.8960      2.8960      90.00      90.00      90.00
24.29
0      0      1      0      0      0      0      0

```

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	1	43.8889	43.8889	44.2317	-0.3428
0	0	2	64.4444	64.4444	64.3388	0.1056
1	1	2	80.7143	80.7143	81.3978	-0.6835

Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/(Nref-Npar) : 0.5458  
 Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/Nref ) : 0.4456

```

-----
Final values      : (Standard errors on 2nd line)
-----
Zero      Lambda      a      b      c      alpha      beta      gamma      volume
0.000 1.54190      2.9163      2.9163      2.9163      90.00      90.00      90.00
24.80
0.0000 0.00000      0.0770      0.0000      0.0000      0.000      0.000      0.000
0.655

```

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	1	43.8889	43.8889	43.9082	-0.0193
0	0	2	64.4444	64.4444	63.8384	0.6060
1	1	2	80.7143	80.7143	80.7143	-0.0000

Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/(Nref-Npar) : 0.4287  
 Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/Nref ) : 0.3501

**TABLA H**

CELREF Version 3. 13/06/2007 20:23:58

```
-----
Initial values      : (Refinement keys on 2nd line)
-----
Zero      Lambda      a      b      c      alpha  beta  gamma  volume
0.000    1.54190     2.8960  2.8960  2.8960  90.00  90.00  90.00
24.29
0         0         1         0         0         0         0         0

H      K      L      2Th(obs) 2Th_obs-shift 2Th(Calc)  diff.
0      1      1      44.2857  44.2857  44.2317  0.0540
0      0      2      64.0476  64.0476  64.3388  -0.2912
1      1      2      81.6667  81.6667  81.3978  0.2689

Sqrt (Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar)) : 0.2829
Sqrt (Sum(2Th O-C)**2)/Nref          ) : 0.2310
```

```
-----
Final values       : (Standard errors on 2nd line)
-----
Zero      Lambda      a      b      c      alpha  beta  gamma  volume
0.000    1.54190     2.8934  2.8934  2.8934  90.00  90.00  90.00
24.22
0.0000  0.00000     0.0496  0.0000  0.0000  0.000  0.000  0.000
0.416

H      K      L      2Th(obs) 2Th_obs-shift 2Th(Calc)  diff.
0      1      1      44.2857  44.2857  44.2735  0.0122
0      0      2      64.0476  64.0476  64.4035  -0.3559
1      1      2      81.6667  81.6667  81.4863  0.1804

Sqrt (Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar)) : 0.2823
Sqrt (Sum(2Th O-C)**2)/Nref          ) : 0.2305
```

**TABLA I**

CELREF Version 3. 13/06/2007 20:28:29

```
-----
Initial values      : (Refinement keys on 2nd line)
-----
Zero      Lambda      a      b      c      alpha  beta  gamma  volume
0.000    1.54190     2.8960  2.8960  2.8960  90.00  90.00  90.00
24.29
0         0         1         0         0         0         0         0

H      K      L      2Th(obs) 2Th_obs-shift 2Th(Calc)  diff.
0      1      1      43.9683  43.9683  44.2317  -0.2634
0      0      2      61.8254  61.8254  64.3388  -2.5134
1      1      2      81.5873  81.5873  81.3978  0.1895

Sqrt (Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar)) : 1.7920
Sqrt (Sum(2Th O-C)**2)/Nref          ) : 1.4631
```

Final values : (Standard errors on 2nd line)

```
-----
Zero   Lambda   a       b       c       alpha  beta   gamma  volume
0.000  1.54190   2.8905  2.8905  2.8905  90.00  90.00  90.00
24.15
0.0000 0.00000   0.3317  0.0000  0.0000  0.000  0.000  0.000
2.771
```

```

H   K   L   2Th(obs) 2Th_obs-shift 2Th(Calc)   diff.
0   1   1   43.9683   43.9683   44.3210   -0.3527
0   0   2   61.8254   61.8254   64.4770   -2.6516
1   1   2   81.5873   81.5873   81.5868    0.0005
```

Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2) / (Nref-Npar) : 1.8915

Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2) / Nref ) : 1.5444

**TABLA J**

CELREF Version 3. 13/06/2007 20:42:40

Initial values : (Refinement keys on 2nd line)

```
-----
Zero   Lambda   a       b       c       alpha  beta   gamma  volume
0.000  1.54190   2.8960  2.8960  2.8960  90.00  90.00  90.00
24.29
0       0       1       0       0       0       0       0
```

```

H   K   L   2Th(obs) 2Th_obs-shift 2Th(Calc)   diff.
0   1   1   43.8889   43.8889   44.2317   -0.3428
0   0   2   63.4921   63.4921   64.3388   -0.8467
1   1   2   81.0317   81.0317   81.3978   -0.3661
```

Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2) / (Nref-Npar) : 0.6958

Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2) / Nref ) : 0.5681

Final values : (Standard errors on 2nd line)

```
-----
Zero   Lambda   a       b       c       alpha  beta   gamma  volume
0.000  1.54190   2.9138  2.9138  2.9138  90.00  90.00  90.00
24.74
0.0000 0.00000   0.0600  0.0000  0.0000  0.000  0.000  0.000
0.510
```

```

H   K   L   2Th(obs) 2Th_obs-shift 2Th(Calc)   diff.
0   1   1   43.8889   43.8889   43.9478   -0.0589
0   0   2   63.4921   63.4921   63.8996   -0.4075
1   1   2   81.0317   81.0317   80.7979    0.2338
```

Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2) / (Nref-Npar) : 0.3348

Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2) / Nref ) : 0.2734

**TABLA K**

CELREF Version 3. 13/06/2007 20:44:33

```

-----
Initial values      : (Refinement keys on 2nd line)
-----
Zero      Lambda      a      b      c      alpha  beta  gamma  volume
 0.000  1.54190      2.8960  2.8960  2.8960  90.00  90.00  90.00
24.29
 0      0      1      0      0      0      0      0
-----
H      K      L      2Th(obs)  2Th_obs-shift  2Th(Calc)      diff.
-----
 0      1      1      44.0278  44.0278  44.2317  -0.2039
 0      0      2      63.3333  63.3333  64.3388  -1.0055
 1      1      2      80.9722  80.9722  81.3978  -0.4256

```

Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2) / (Nref-Npar) : 0.7854

Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2) / Nref : 0.6413

Final values : (Standard errors on 2nd line)

```

-----
Zero      Lambda      a      b      c      alpha  beta  gamma  volume
 0.000  1.54190      2.9149  2.9149  2.9149  90.00  90.00  90.00
24.77
 0.0000  0.00000      0.0746  0.0000  0.0000  0.000  0.000  0.000
0.633
-----
H      K      L      2Th(obs)  2Th_obs-shift  2Th(Calc)      diff.
-----
 0      1      1      44.0278  44.0278  43.9307  0.0971
 0      0      2      63.3333  63.3333  63.8733  -0.5400
 1      1      2      80.9722  80.9722  80.7619  0.2103

```

Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2) / (Nref-Npar) : 0.4155

Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2) / Nref : 0.3392

**TABLA L**

CELREF Version 3. 20/06/2007 03:26:20 p.m.

```

-----
Initial values      : (Refinement keys on 2nd line)
-----
Zero      Lambda      a      b      c      alpha  beta  gamma  volume
 0.000  1.54190      2.8960  2.8960  2.8960  90.00  90.00  90.00
24.29
 0      0      1      0      0      0      0      0
-----
H      K      L      2Th(obs)  2Th_obs-shift  2Th(Calc)      diff.
-----
 0      1      1      44.1071  44.1071  44.2317  -0.1246

```

0	0	2	64.0833	64.0833	64.3388	-0.2555
1	1	2	81.3452	81.3452	81.3978	-0.0526

Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/(Nref-Npar) : 0.2044

Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/Nref ) : 0.1669

Final values : (Standard errors on 2nd line)

```
-----
Zero      Lambda      a          b          c          alpha  beta  gamma  volume
0.000    1.54190      2.8975     2.8975     2.8975     90.00  90.00  90.00
24.33
0.00000  0.00000      0.0298     0.0000     0.0000     0.000  0.000  0.000
0.250
```

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	1	44.1071	44.1071	44.2069	-0.0998
0	0	2	64.0833	64.0833	64.3003	-0.2170
1	1	2	81.3452	81.3452	81.3452	0.0000

Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/(Nref-Npar) : 0.1689

Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/Nref ) : 0.1379

**TABLA M**

CELREF Version 3. 21/06/2007 12:51:58 p.m.

Initial values : (Refinement keys on 2nd line)

```
-----
Zero      Lambda      a          b          c          alpha  beta  gamma  volume
0.000    1.54190      2.8960     2.8960     2.8960     90.00  90.00  90.00
24.29
0         0           1           0           0           0       0       0
```

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	1	44.2262	44.2262	44.2317	-0.0055
0	0	2	64.4881	64.4881	64.3388	0.1493
1	1	2	81.7500	81.7500	81.3978	0.3522

Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/(Nref-Npar) : 0.2706

Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/Nref ) : 0.2209

Final values : (Standard errors on 2nd line)

```
-----
Zero      Lambda      a          b          c          alpha  beta  gamma  volume
0.000    1.54190      2.8878     2.8878     2.8878     90.00  90.00  90.00
24.08
0.00000  0.00000      0.0205     0.0000     0.0000     0.000  0.000  0.000
0.171
```

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
---	---	---	----------	---------------	-----------	-------

0	1	1	44.2262	44.2262	44.3648	-0.1386
0	0	2	64.4881	64.4881	64.5448	-0.0567
1	1	2	81.7500	81.7500	81.6797	0.0703

Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/(Nref-Npar) : 0.1170  
 Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/Nref : 0.0955

**TABLA N**

CELREF Version 3. 20/06/2007 03:26:20 p.m.

-----

Initial values : (Refinement keys on 2nd line)  
 -----

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54190	2.8960	2.8960	2.8960	90.00	90.00	90.00	24.29
0	0	1	0	0	0	0	0	
H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.		
0	1	1	44.1071	44.1071	44.2317	-0.1246		
0	0	2	64.0833	64.0833	64.3388	-0.2555		
1	1	2	81.3452	81.3452	81.3978	-0.0526		

Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/(Nref-Npar) : 0.2044  
 Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/Nref : 0.1669

Final values : (Standard errors on 2nd line)  
 -----

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54190	2.8975	2.8975	2.8975	90.00	90.00	90.00	24.33
0.0000	0.00000	0.0298	0.0000	0.0000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.250								
H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.		
0	1	1	44.1071	44.1071	44.2069	-0.0998		
0	0	2	64.0833	64.0833	64.3003	-0.2170		
1	1	2	81.3452	81.3452	81.3452	0.0000		

Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/(Nref-Npar) : 0.1689  
 Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/Nref : 0.1379

**TABLA Ñ**

CELREF Version 3. 20/06/2007 03:30:38 p.m.

-----

Initial values : (Refinement keys on 2nd line)  
 -----

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
------	--------	---	---	---	-------	------	-------	--------

0.000 1.54190 2.8960 2.8960 2.8960 90.00 90.00 90.00  
 24.29  
 0 0 1 0 0 0 0 0

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	1	43.9881	43.9881	44.2317	-0.2436
0	0	2	64.5952	64.5952	64.3388	0.2564
1	1	2	81.8571	81.8571	81.3978	0.4593

Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/(Nref-Npar) : 0.4099

Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/Nref ) : 0.3347

Final values : (Standard errors on 2nd line)

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54190	2.8826	2.8826	2.8826	90.00	90.00	90.00	23.95
0.0000	0.00000	0.0575	0.0000	0.0000	0.000	0.000	0.000	0.478

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	1	43.9881	43.9881	44.4484	-0.4603
0	0	2	64.5952	64.5952	64.6744	-0.0792
1	1	2	81.8571	81.8571	81.8571	0.0000

Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/(Nref-Npar) : 0.3303

Sqrt (Sum(2Th O-C)\*\*2)/Nref ) : 0.2697