



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

SÍNTESIS Y MECANISMOS DE COERCITIVIDAD DE LA ALEACIÓN $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$
OBTENIDA POR COLADO EN MOLDE DE COBRE

TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA
M. EN C. RAÚL ORTEGA ZEMPOALTECA

TUTOR
DR. RAÚL ALEJANDRO VALENZUELA MONJARÁS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR
DR. JOSÉ MANUEL SANIGER BLESA
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
DR. JOSÉ ISRAEL BETANCOURT REYES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MÉXICO D.F.

Septiembre 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

Al Dr. Raúl Alejandro Valenzuela Monjarás, por su guía y supervisión para la elaboración de este trabajo.

A los miembros del comité tutor, Dr. José Israel Betancourt Reyes y Dr. José Manuel Saniger Blesa, por su valiosa colaboración y aportaciones a este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada como alumno del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales de la UNAM y por el apoyo recibido dentro del proyecto ANR-CONACYT 139292.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM por haberme dado la oportunidad de continuar con mi preparación académica y desarrollo profesional.

A la Dirección General de Estudios de Posgrado de la UNAM por los apoyos otorgados a través del Programa de Apoyo a Estudiantes de Posgrado (PAEP).

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) por el apoyo otorgado dentro de los proyectos de investigación IN-113908, IN-101412.

Al personal técnico del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM por la ayuda recibida durante el trabajo de caracterización.

Al excelente grupo de compañeros del Laboratorio de Propiedades Eléctricas y Magnéticas del Instituto de Investigaciones en Materiales.

A mi familia y amigos, en especial a mi esposa Wendi por su apoyo incondicional.

CONTENIDO

1. RESUMEN	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. INTRODUCCIÓN	4
3.1 El origen de los momentos magnéticos	5
3.1.1 Modelo vectorial del átomo	7
3.2 Función de Brillouin.....	12
3.3 Ley de Curie	13
3.4 Interacción de intercambio	14
3.5 Ferromagnetismo	17
3.5.1 Anisotropía.....	20
3.5.2 Dominios magnéticos	21
3.5.3 Coercitividad	22
3.5.4 Acoplamiento por intercambio.....	24
3.5.4.1 Modelos	24
3.5.4.2 Relación de remanencia de Wohlfarth y curva de Henkel.	27
3.5.4.3 Lazos de retroceso	28
3.5.4.4 Interacciones magnéticas y la curva δJ	29
3.6 Materiales Magnéticos.....	29
3.6.1 Imanes permanentes	32
3.6.1.1 Tipos de Imanes Permanentes	36
3.7 Aleaciones amorfas.....	38
3.7.1 Magnetismo en amorfos	39
3.7.2 Materiales magnéticos base Nd	40
3.7.2.1 Fases del sistema Nd-Fe	42
3.7.2.2 Sistema Ternario Nd-Fe-Al	45
4. SÍNTESIS DE LA ALEACIÓN.....	48
4.1 Preparación	48
4.2 Obtención de barras cilíndricas	48
4.3 Determinación de las zonas de estudio en las barras coladas.....	49

5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	51
5.1 Magnetometría de muestra vibrante	51
5.2 Difracción de rayos X.....	51
5.3 Microscopía electrónica de barrido y de transmisión.....	51
5.4 Calorimetría de barrido diferencial	51
6. RESULTADOS.....	52
6.1 Determinación de las condiciones de procesamiento óptimas	52
6.1.1 Difracción de Rayos X sobre muestras de zona de corte A.....	52
6.1.2 Microscopía de barrido sobre zonas de corte A.....	55
6.1.3 Magnetometría de muestra vibrante sobre zonas de corte A.....	62
6.2 Caracterización de las barras fabricadas con las condiciones óptimas de procesamiento.....	65
6.3 Curvas de magnetización-desmagnetización para el análisis de interacciones	69
6.4 Determinación del mecanismo de coercitividad.....	74
6.5 Transiciones magnéticas y cúmulos atómicos.....	90
7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	101
7.1 Síntesis de la aleación.....	101
7.2 Microestructura.....	101
7.3 Propiedades Magnéticas	102
8. CONCLUSIONES	104
PUBLICACIONES.....	107
REFERENCIAS.....	109

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Modelo vectorial del átomo aplicado a una situación ficticia con $l = 2$ y un campo magnético externo H distinto de cero.	6
Figura 2. Efecto del campo magnético sobre los niveles de energía de los estados electrónicos dados por, $m_s = +1/2$ y $m_s = -1/2$	7
Figura 3. Interacción espín-orbita entre el momento orbital \vec{S} y \vec{L}	8
Figura 4. Aplicación de las reglas de Hund para encontrar el multiplete del estado fundamental para un átomo con tres electrones $4f (4f^3)$ y nueve electrones $4f (4f^9)$	10
Figura 5. Desdoblamiento de los niveles $(2J + 1)$ para $J = 9/2$ por acción de un campo magnético aplicado. El desdoblamiento en su conjunto ΔE_H es proporcional a la intensidad del campo H	11
Figura 6. Magnetización M (en $\mu_B / \text{átomo}$) de diferentes sales paramagnéticas que contienen iones Cr^{3+} , Fe^{3+} , Gd^{3+} graficada contra $\mu_0 H/T$ (en T / K).	14
Figura 7. Curva de Bethe-Slater que describe la variación de la constante de intercambio con la distancia interatómica r_{ab} y el radio de la capa parcialmente llena r_d	16
Figura 8. Dependencia de la magnetización M con la temperatura, la susceptibilidad magnética χ y el recíproco de la susceptibilidad magnética χ^{-1} en diferentes tipos de materiales magnéticos.....	18
Figura 9. Magnetización reducida contra temperatura reducida calculada por la función de Brillouin para diferentes valores de J . Se incluyen los datos experimentales del Fe (x) y el Ni (o).	19
Figura 10. Curvas de magnetización para un monocristal de Fe	20
Figura 11. Representación de dos dominios con magnetizaciones antiparalelas. La línea punteada indica la pared de dominio. ($\delta_w =$ ancho de la pared).	22
Figura 12. Ciclo de histéresis de un imán permanente donde se indica en líneas punteadas la curva de magnetización inicial para el caso de los mecanismos de anclaje de pared y de nucleación de dominios de inversión.	23
Figura 13. Mecanismo de acoplamiento por intercambio intergranular.	24
Figura 14. Efecto del acoplamiento por intercambio entre granos vecinos en el estado remanente. Las flechas representan las direcciones de los ejes fáciles y las áreas sombreadas las desviaciones de los momentos magnéticos por más de 20° (regiones oscuras) y 10° respectivamente. (tomado de Schrefl et al [22]).....	25
Figura 15. Representación esquemática del modelo unidimensional de la estructura micromagnética de un material nanocompuesto con acoplamiento por intercambio. (tomado de Kneller et al [20])....	26
Figura 16. Curvas de magnetización y desmagnetización para un imán bifásico con acoplamiento por intercambio. (tomado de Schneider et al [28])	27
Figura 17. Curvas de Henkel: representación gráfica de la relación de Wohlfarth para un ensamble de partículas monodominio no interactuantes y magnéticamente uniaxiales (línea recta) y la desviación de esa relación, para el caso de un imán bifásico nanocompuesto que presenta acoplamiento por intercambio (tomado de Schneider et al [28]).....	28
Figura 18 Representación de las capas con electrones no apareados de los átomos de Nd y Fe.....	30
Figura 19. Ciclos B-H y J-H. Se indican la polarización y densidad de flujo remanente, J_r y B_r ($J_r = B_r$); la coercitividad referente a J y B, H_{cJ} y H_{cB} ; así como la polarización de saturación, J_s , y el campo de saturación, H_s . J y B están relacionadas por $B = \mu_0 H + J$	32
Figura 20. Prototipos de imanes permanentes de tierras raras con estructuras idealizadas. a) Tipo I: imán desacoplado (área gris = interfase paramagnética); b) Tipo II: imán unifásico con acoplamiento por intercambio; c) Tipo III: imán nanocompuesto con acoplamiento por intercambio (las regiones blancas representan la fase magnética dura, las regiones oscuras representan la fase magnética suave). Las flechas indican el eje fácil correspondiente a cada fase.	37
Figura 21. (a) Diagrama binario del sistema Nd-Fe que muestra solo el compuesto intermetálico estable, el Nd_2Fe_{17} [108]. (b) Diagrama de fases revisado que muestra la fase hexagonal Nd_5Fe_{17} [109].	42
Figura 22. Diagrama ternario del sistema NdFeAl que indica las regiones de composición variable donde ocurre la amorfización por enfriamiento ultra-rápido [139].....	46
Figura 23. Diagrama ternario del sistema NdFeAl donde se indica la composición de la aleación fabricada (* Muestra = $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$) y de algunas fases relevantes del sistema [139].	46

Figura 24. Horno de Arco Eléctrico empleado para fundir las aleaciones.....	48
Figura 25. Equipo empleado para colar en molde de cobre	49
Figura 26. Cámara de vacío y molde colocado antes de fundir.	49
Figura 27. Esquema del método de obtención de barras de $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$ donde se indican los parámetros DI (distancia de inyección) y PI (presión de inyección)	50
Figura 28. Representación sobre la designación de la zona de corte en las barras fundidas. La zona de cristalización se presenta como un modelo sugerido en base al proceso de solidificación.	50
Figura 29. Muestras de $Nd_{60} Fe_{30} Al_{10}$ coladas con diferentes PI y DI=0.5 cm.....	52
Figura 30. Muestras de $Nd_{60} Fe_{30} Al_{10}$ coladas con diferentes PI y DI=1.5 cm.....	53
Figura 31. Muestras de $Nd_{60} Fe_{30} Al_{10}$ coladas con diferentes PI y DI=3 cm.....	53
Figura 32. Representación de las regiones analizadas en las muestras por MEB.....	55
Figura 33. Imagen de electrones retrodispersados de la región R1 para muestra de $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$ colada con DI=0.5 cm y PI=15 psi	56
Figura 34. Imagen de electrones retrodispersados de la región R1 para muestra de $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$ colada con DI=1.5 cm y PI=15 psi	56
Figura 35. Imagen de electrones retrodispersados de la región R1 para muestra de $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$ colada con DI=3 cm y PI=15 psi	57
Figura 36. Imagen de electrones retrodispersados de la región R2 para muestra de $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$ colada con DI=0.5 cm y PI=15 psi	57
Figura 37. Imagen de electrones retrodispersados de la región R2 para muestra de $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$ colada con DI=1.5 cm y PI=15 psi	58
Figura 38. Imagen de electrones retrodispersados de la región R2 para muestra de $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$ colada con DI=3 cm y PI=15 psi	58
Figura 39. Imagen de electrones retrodispersados de las regiones R1 (izquierda) y R2 (derecha) para muestra de $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$ colada con DI=0.5 cm y PI=7 psi.	59
Figura 40. Imagen de electrones retrodispersados de las regiones R1 (izquierda) y R2 (derecha) para muestra de $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$ colada con DI=1.5 cm y PI=7 psi.	59
Figura 41. Imagen de electrones retrodispersados de las regiones R1 (izquierda) y R2 (derecha) para muestra de $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$ colada con DI=3 cm y PI=7 psi	60
Figura 42. Imagen de electrones retrodispersados de las regiones R1 (izquierda) y R2 (derecha) para muestra de $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$ colada con DI=0.5 cm y PI=3 psi	60
Figura 43. Imagen de electrones retrodispersados de las regiones R1 (izquierda) y R2 (derecha) para muestra de $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$ colada con DI=1.5 cm y PI=3 psi.	61
Figura 44. Imagen de electrones retrodispersados de las regiones R1 (izquierda) y R2 (derecha) para muestra de $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$ colada con DI=3 cm y PI=3 psi.	62
Figura 45. Ciclos de histéresis magnética de las muestras con DI = 0.5 cm y todas las presiones empleadas.	63
Figura 46. Ciclos de histéresis magnética de las muestras con DI = 1.5 cm y todas las presiones empleadas.	63
Figura 47. Ciclos de histéresis magnética de las muestras con DI = 3 cm y todas las presiones empleadas.	64
Figura 48. Comportamiento de Hc y Mr en función de la distancia de inyección (DI) para muestras de $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$ coladas con diferentes presiones (PI)	65
Figura 49. Caracterización por DRX de las zonas de corte A,B y C en barra de $Nd_{60} Fe_{30} Al_{10}$ fabricada con PI=15 psi y DI=1.5 cm	66
Figura 50. Caracterización por TEM de las zonas de corte A,B y C en barra de $Nd_{60}Fe_{30} Al_{10}$ fabricada con las condiciones óptimas PI=15 psi y DI=1.5 cm	67
Figura 51. Caracterización por DSC de las zonas de corte A,B y C en barra de $Nd_{60} Fe_{30} Al_{10}$ fabricada con las condiciones óptimas PI=15 psi y DI=1.5 cm.	67
Figura 52. Caracterización por TGA de la zona de corte A en barras de $Nd_{60} Fe_{30} Al_{10}$ fabricadas con las condiciones óptimas PI=15 psi y DI=1.5 cm.	68
Figura 53. Caracterización por VSM de las zonas de corte A,B y C en barra de $Nd_{60} Fe_{30} Al_{10}$ fabricada con las condiciones óptimas PI=15 psi y DI=1.5 cm.	68
Figura 54. Secuencia de aplicación de campo para el recoil positivo.....	71
Figura 55. Secuencia de aplicación de campo para el recoil negativo.....	71
Figura 56. Desviación de la magnetización en cada una de las zonas de corte analizadas.	72

Figura 57. Detalle de la región R1 para la zona de corte A realizado por TEM.....	74
Figura 58. Pared de 180° anclada sobre el plano xy. Las líneas discontinuas indican la posición de la pared para H = 0, las líneas sólidas indican el abombamiento de la pared para H paralelo al eje x.	76
Figura 59. Representación gráfica de una cuerda y significado del teorema de cuerdas.....	77
Figura 60. Teorema de cuerdas para el cálculo del arco generado por una cuerda.	77
Figura 61. Sección transversal de pared de dominio de 180°. Las líneas continuas indican la posición inicial de la pared, las líneas punteadas muestran a la pared luego de abandonar su posición anclada en el sitio central.....	78
Figura 62. Volumen de un casquete esférico	79
Figura 63. M vs. H para la zona de corte A en el intervalo de temperatura 30°C-300°C.....	83
Figura 64. M _r en función de la temperatura para la zona de corte A.	83
Figura 65. H _c en función de la temperatura para la zona de corte A	84
Figura 66. Ajuste lineal del comportamiento de H _c con la temperatura.....	85
Figura 67. Modelo ideal para una pared de dominio flexible descrita como una superficie geométrica dada por y(x,z) que se mueve en la dirección +Y debido a la acción de un campo H _a que se aplica en la dirección -X.....	86
Figura 68. La energía magnetostática de una inclusión ó defecto esférico ubicado en una región donde la magnetización es uniforme, como en el estado (a), se reduce cuando la pared de dominio atraviesa esa inclusión ó defecto, como se muestra en (b).....	88
Figura 69. El esfuerzo σ causa que los momentos magnéticos se desvíen localmente, lo que ocasiona la aparición de regiones magnéticas que disminuyen la energía magnetostática.....	89
Figura 70. Ciclos de histéresis seleccionados en experimentos de M vs H con temperatura para la zona de corte A de la aleación colada Nd ₆₀ Fe ₃₀ Al ₁₀	91
Figura 71. Distribución angular de espines paramagnéticos en presencia de un campo magnético H... ..	92
Figura 72. Datos termomagnéticos ajustados con el modelo super-paramagnético de la ecuación 118 para la zona de corte A de la aleación colada Nd ₆₀ Fe ₃₀ Al ₁₀	94
Figura 73. Datos termomagnéticos ajustados con el modelo super-ferromagnético de la ecuación 119 para la zona de corte A de la aleación colada Nd ₆₀ Fe ₃₀ Al ₁₀	95
Figura 74. Imagen de topografía por MFM realizada sobre un área seleccionada de la muestra correspondiente a la zona de corte A.	97
Figura 75. Imagen de MFM para la topografía y estructura de dominios de la zona región R marcada en la muestra correspondiente a la zona de corte A.	98
Figura 76. Imagen de MFM usada para determinar la zona de análisis.	98
Figura 77. Análisis de color para delimitar la separación entre zonas	99

1. RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de un estudio sistemático realizado sobre la relación entre microestructura y propiedades magnéticas de la aleación $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ obtenida en forma de barra cilíndrica con $\varnothing = 3 \text{ mm}$ y $l = 50 \text{ mm}$, empleando el método de colado en molde de cobre, que a diferencia del enfriamiento ultra-rápido permite la obtención de un material parcialmente amorfo con propiedades magnéticas duras. La microestructura en la aleación es de tipo compuesto formada por una distribución de fases cristalinas embebidas dentro una matriz amorfa y presenta una fuerte dependencia con las variables de procesamiento. La presencia de fases cristalinas que modifican el carácter magnético duro de la aleación, a temperatura ambiente, puede ser controlado en primera instancia a través de la relación presión-distancia de inyección de la aleación fundida hacia el molde de cobre. El acoplamiento magnético de fases amorfa+cristalina permite el desarrollo de campos coercitivos altos $\approx 3500 \text{ Oe}$ a través de la nucleación de dominios y el anclaje de las paredes.

Se realiza un análisis detallado de las interacciones entre fases cristalinas y la matriz amorfa del material a través de mediciones de reversibilidad en curvas de desmagnetización que arrojan información importante sobre los procesos de magnetización de la aleación. Estas mediciones de reversibilidad conocidas como curvas de “recoil” pueden presentar ciclos menores cerrados que se asocian al tipo de interacción dominante durante los procesos de desmagnetización. El análisis de las interacciones que tienen lugar durante los procesos de magnetización-desmagnetización se realiza graficando la desviación de la remanencia de desmagnetización, determinada a partir del modelo de Stoner-Wolfarth, empleando curvas denotadas como δM . A partir de los resultados de estas curvas se deduce que el acoplamiento por interacción de intercambio de fases formadas por cúmulos atómicos favorece la magnetización y el desarrollo de campos coercitivos elevados, mientras que el acoplamiento por interacción magnetostática ó dipolar entre fases con orden magnético diferente, respecto al de los cúmulos, promueve los procesos de desmagnetización y limita el valor de la coercitividad en la aleación.

La evolución de estas curvas se analiza bajo diferentes parámetros: i) La zona de corte en las barras cilíndricas obtenidas, ii) La rapidez de enfriamiento durante la solidificación del fundido en el molde de cobre, iii) La distribución de fases en el arreglo microestructural obtenido. En base a esto se revela que el desarrollo de las propiedades magnéticas duras a temperatura ambiente resulta de la competencia entre la interacción de intercambio de cúmulos atómicos distribuidos aleatoriamente en la matriz rica en Nd y la interacción magnetostática de fases cristalinas con características magnéticas diferentes que precipitan durante el proceso de solidificación dentro del molde. La fracción volumétrica de la matriz y las fases precipitadas determina el tipo de interacción dominante. Además, la dependencia de las propiedades magnéticas con la temperatura se estudia en el intervalo $30\text{-}300^\circ\text{C}$ y de estos experimentos se revela un ordenamiento magnético a 200°C seguido de una etapa de transición entre regímenes superparamagnético-paramagnético a 280°C . El comportamiento termomagnético observado para el régimen superparamagnético se asocia con una distribución de cúmulos atómicos ferromagnéticos que interaccionan entre sí. El modelo de Langevin para este régimen de alta temperatura permite calcular el momento magnético promedio y el tamaño promedio de los cúmulos en la aleación. Finalmente, se propone un

mecanismo de coercitividad que explica favorablemente los altos campos coercitivos observados. Este modelo parte de la presencia de cúmulos ferromagnéticos ricos en Fe que se distribuyen homogéneamente en la matriz amorfa los cuales promueven la formación de dominios a través de la interacción de intercambio entre ellos. El crecimiento de estos dominios se ve limitado por la presencia de fases cristalinas que precipitan durante el enfriamiento y que se distribuyen a lo largo de la sección transversal de las barras. La distribución volumétrica de estas fases modifica el comportamiento magnético de la aleación en bulto (estado “as cast”). A temperatura ambiente el desplazamiento y anclaje de las paredes de dominio define el mecanismo de coercitividad. La baja susceptibilidad de la aleación y el modelo de coercitividad por anclaje de paredes de Gaunt, definido en función de la temperatura para un material compuesto de inhomogeneidades magnéticas distribuidas aleatoriamente sustentan esta afirmación. El valor promedio del ancho de pared estimado según este modelo de anclaje fue $\delta_w = 8.14$ nm, junto con una constante de anisotropía $K = 3.72 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ y una constante de intercambio $A = 2.5 \times 10^{-12} \text{ J/m}$.

2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es *determinar el mecanismo que explique la coercitividad de la aleación $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$ en bulto, fabricada por la técnica de colado en molde de cobre.*

Esto implica realizar la síntesis del material y establecer las condiciones óptimas de procesamiento que permitan obtener una microestructura adecuada para el desarrollo de propiedades magnéticas de imán permanente en la aleación. En base a esto se establecieron los siguientes objetivos específicos:

1.1 Realizar la síntesis de la aleación y determinar el efecto del método empleado en la obtención de barras coladas de 3 mm de espesor y 5 cm de largo.

En esta primera etapa se estudia la variación microestructural en el estado “as cast” como función de las condiciones de procesamiento empleadas y la solidificación dentro del molde.

1.2 Estudiar la influencia que las condiciones y variables de procesamiento tiene sobre la microestructura para el desarrollo de las propiedades magnéticas de la aleación.

Se analizan la presión y la distancia de inyección, como variables de procesamiento, para determinar su efecto en el desarrollo de una microestructura que permita obtener el mejor comportamiento del material como imán permanente, esto a fin de establecer las condiciones óptimas de procesamiento durante la síntesis.

1.3 Estudiar las propiedades magnéticas de las barras coladas.

Se analizan las propiedades magnéticas en diferentes zonas de las barras coladas a través de curvas de remanencia, esto con el fin de caracterizar la historia magnética del material e identificar el tipo de interacción dominante que conduce los procesos de magnetización y desmagnetización de acuerdo al arreglo microestructural de cada zona.

1.4 Establecer un mecanismo apropiado para explicar la coercitividad de la aleación en base a la relación microestructura-propiedades magnéticas.

Se aplican modelos de la literatura especializada que mejor ajustan con las características microestructurales y magnéticas encontradas, para establecer el mecanismo de coercitividad que mejor explique el origen del magnetismo intenso de la aleación en el estado “as cast”.

3. INTRODUCCIÓN

Junto al magnetismo de la magnetita y el hierro, que se conoce desde la antigüedad, existe otro tipo de magnetismo, se trata de un magnetismo varios órdenes de magnitud menos intenso y siempre inducido por un campo externo; a este tipo de magnetismo se le denomina magnetismo débil ó de alta temperatura. Entre 1904 y 1932 se desarrolló toda una teoría sobre este tipo de magnetismo gracias a los trabajos experimentales de Faraday y Pierre Curie junto con las contribuciones teóricas de Paul Langevin, Pierre Weiss y todos los científicos que en la década de 1920 participaron en el desarrollo de la teoría cuántica. El trabajo de Van Vleck sobre este magnetismo débil sirvió además de manera indirecta para conocer mejor al magnetismo intenso.

Los responsables de las propiedades magnéticas en la materia son los electrones y en la mayoría de los casos de interés los espines de los electrones. Los electrones al actuar como imanes elementales llegan a producir un efecto macroscópico dependiendo del grado y longitud de correlación de alineamiento de sus momentos magnéticos. El ordenamiento de los espines electrónicos, que siempre conlleva una disminución de entropía, solo puede existir en equilibrio a bajas temperaturas y requiere, además, que exista un término de energía que se rebaje con dicho ordenamiento. Cuando este ordenamiento es debido a un campo magnético externo aplicado, ó debido a las interacciones magnetostáticas entre los momentos, el magnetismo que se obtiene es el magnetismo débil y se habla entonces de diamagnetismo y de paramagnetismo.

En el caso del magnetismo intenso, el ordenamiento de los espines no se origina por campo magnético alguno: ni campo externo, ni campo interno debido a los momentos magnéticos de los electrones. Es el campo electrostático que actúa sobre los electrones, como consecuencia de sus interacciones con los protones y el resto de los electrones, el que determina la orientación de los espines debido a la antisimetría que debe afectar a la función de onda electrónica total (espacial + espín). Esta interacción es muy intensa y es, por lo tanto, capaz de mantener hasta altas temperaturas configuraciones de tan baja entropía como las que corresponden al orden magnético.

La temperatura de transición a la fase ordenada, T_C , mide la intensidad de la interacción responsable del orden. La distribución de Boltzmann permite estimar dicha temperatura a partir de $k_B T_C \approx E_{mag}$, donde E_{mag} es la intensidad de la interacción y k_B es la constante de Boltzmann. Cualquier energía que ordene u oriente los momentos magnéticos se puede describir mediante un campo magnético efectivo, B_{ef} , y como el momento magnético de los electrones es del orden del magnetón de Bohr, μ_B , entonces el campo efectivo se puede definir a través de la relación:

$$B_{ef} = \frac{E_{mag}}{\mu_B} \approx \frac{k_B T_C}{\mu_B}. \quad (1)$$

El campo magnético que los electrones producen sobre los electrones de los átomos vecinos se puede estimar a partir de la expresión del campo magnético dipolar, B_{dip} , que produce un dipolo magnético:

$$B_{dip} = \frac{\mu_0 \mu_B}{4\pi r^3} \quad (2)$$

La importancia de la ecuación (1) radica en que permite apreciar el efecto ordenador de los campos externos cuyo efecto es responsable de la inducción de magnetización macroscópica en los materiales con magnetismo débil. Para un campo externo de 1 Tesla, el efecto ordenador se mide por el valor de la energía $\mu_B B$, el cual es del orden de 10^{-4} eV. Como a temperatura ambiente la energía térmica $k_B T$ es del orden de 2×10^{-2} eV entonces el efecto desordenador de la temperatura es superior al efecto ordenador del campo magnético y por lo tanto la magnetización inducida es débil.

Al magnetismo intenso y al débil se les podría llamar con más precisión magnetismo ordenado, ó de baja temperatura $T < T_C$, y magnetismo desordenado, ó de alta temperatura $T > T_C$. Todos los materiales con momentos magnéticos permanentes tienen una temperatura, T_C , por debajo de la cual se produce el ordenamiento y como esta temperatura depende de la intensidad de la interacción descrita en la ecuación (1) entonces conocer T_C sirve para delimitar la aplicación de los materiales magnéticos con T_C superior a la temperatura de trabajo.

3.1 El origen de los momentos magnéticos

El tratamiento mecánico cuántico de los átomos a través de la ecuación de Schrödinger proporciona la información necesaria sobre los niveles de energía que pueden ocupar los electrones. En el átomo los estados se caracterizan por cuatro números cuánticos:

- El número cuántico principal “ n ” con valores 1,2,3.....determina el tamaño de la órbita y define su energía. Esta energía se refiere a la que tiene un electrón moviéndose alrededor del núcleo como en el átomo de hidrógeno. Para el caso de más de un electrón, esta energía se modifica a través de las interacciones entre electrones. Los electrones en las orbitas con $n = 1,2,3....$ se dice que ocupan las capas K,L,M,.....respectivamente.
- El número cuántico “ l ” describe el momento angular del movimiento orbital. Para un valor dado de “ l ”, el momento angular de un electrón debido a su movimiento orbital está dado por $\hbar\sqrt{l(l+1)}$. Este número puede tomar alguno de los valores enteros 0,1,2,3,..... $n-1$ dependiendo de la forma que tenga la órbita. Los electrones con $l = 1,2,3$ y 4 se conocen como electrones s,p,d y f respectivamente. Como ejemplo de esto, en la capa M ($n = 3$) se pueden acomodar electrones s,p y d .
- El número cuántico magnético m_l describe la componente del momento orbital angular l a lo largo de una dirección particular. En muchos casos esta dirección, también llamada dirección de cuantización, se elige en base a la de un campo aplicado. Los números cuánticos m_l pueden tomar valores exclusivamente enteros. Para algún valor de l se tienen las posibilidades: $m_l = l, l-1, \dots, 0, \dots, -l+1, -l$. Por ejemplo, para un electrón d los valores permitidos del momento angular a lo largo de una dirección de campo son $2\hbar, \hbar, 0, -\hbar$ y $-2\hbar$. Por lo tanto, sobre la base de un modelo vectorial del átomo, como se ilustra en la figura 1, el plano de la órbita electrónica puede adoptar solo ciertas orientaciones, en otras palabras, el átomo está cuantizado espacialmente.

- El número cuántico de espín m_s describe la componente del espín electrónico s a lo largo de una dirección particular, generalmente la dirección del campo aplicado. El espín electrónico s es el momento angular intrínseco correspondiente a la rotación (giro) de cada electrón sobre su propio eje. Los valores permitidos de m_s son $\pm 1/2$ y las componentes correspondientes del momento de angular de espín son $\pm \hbar/2$

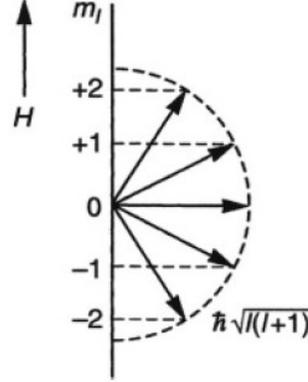


Figura 1. Modelo vectorial del átomo aplicado a una situación ficticia con $l = 2$ y un campo magnético externo H distinto de cero.

De acuerdo al principio de exclusión de Pauli, no es posible que dos electrones ocupen el mismo estado, es decir, los estados de dos electrones se caracterizan por conjuntos diferentes de números cuánticos n, l, m, m_s . El número máximo de electrones en una capa es:

$$2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2n^2 \quad (3)$$

El electrón en movimiento se puede considerar como la corriente que fluye en un cable que coincide con su órbita y los efectos magnéticos correspondientes se pueden derivar considerando la capa magnética equivalente. Un electrón con momento angular orbital $\hbar l$ tiene un momento magnético asociado dado por:

$$\vec{\mu}_l = -\frac{|e|\hbar}{2m} \vec{l} = -\mu_B \vec{l} \quad (4)$$

Donde μ_B es el magnetón de Bohr. El valor absoluto del momento magnético está dado por la relación:

$$|\vec{\mu}_l| = \mu_B \sqrt{l(l+1)} \quad (5)$$

Su proyección a lo largo de la dirección del campo aplicado es:

$$\mu_{lz} = -m_l \mu_B \quad (6)$$

La situación es diferente para el momento angular de espín. En ese caso el momento magnético asociado es:

$$\vec{\mu}_s = g_e \frac{|e|\hbar}{2m} \vec{s} = -g_e \mu_B \vec{s} \quad (7)$$

Donde $g_e = 2.002290716$ se conoce como el factor espectroscópico (ó factor-g para el electrón libre). Su componente en la dirección del campo es

$$\mu_{sz} = -g_e m_s \mu_B \quad (8)$$

La energía asociada al momento magnético $\vec{\mu}$ en un campo magnético \vec{H} esta dada por el Hamiltoniano:

$$H = -\mu_0 \vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (9)$$

Donde \vec{B} es la densidad de flujo ó inducción magnética y $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ T mA}^{-1}$ es la permeabilidad del vacío. La energía más baja E_0 , la energía del estado fundamental, se alcanza cuando $\vec{\mu}$ y \vec{H} son paralelos. Usando la ecuación (8) y $m_s = -1/2$, para el caso de un electrón se tiene:

$$E_0 = -\mu_0 \mu_{sz} H = +g_e m_s \mu_0 \mu_B H = -\frac{1}{2} g_e \mu_0 \mu_B H \quad (10)$$

Un electrón con número cuántico de espín $m_s = +1/2$ tiene una energía $+1/2 g_e \mu_0 \mu_B H$. Esta energía corresponde al alineamiento antiparalelo del momento magnético de espín con respecto del campo magnético H. En la ausencia de campo magnético, los dos estados caracterizados por $m_s = \pm 1/2$ están degenerados, es decir, tienen la misma energía. La aplicación de un campo magnético coloca esta degeneración como se ilustra en la figura 2.

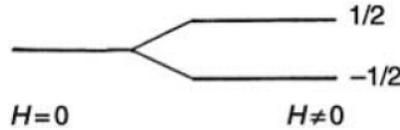


Figura 2. Efecto del campo magnético sobre los niveles de energía de los estados electrónicos dados por, $m_s = +1/2$ y $m_s = -1/2$.

El campo magnético no necesita ser externo, puede ser el campo que se produce por el movimiento orbital de los electrones (Ley de Ampère). El campo H es proporcional al momento orbital angular l y, usando la ecuación (7) y (9), las energías son proporcionales a $\vec{s} \cdot \vec{l}$. En este caso se dice entonces que la degeneración está soportada por la interacción espín-órbita.

3.1.1 Modelo vectorial del átomo

Al describir el origen atómico del magnetismo se tienen que considerar los movimientos orbital y de espín de los electrones así como la interacción entre ellos. El momento angular orbital total de un átomo se define como

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad (11)$$

La suma se extiende a todos los electrones. Se debe tener en cuenta que la suma sobre una capa completa es cero y entonces las únicas contribuciones se deben a capas incompletas.

Los mismos argumentos aplican para el momento angular de espín total definido como:

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad (12)$$

El momento angular orbital y el momento angular de espín se acoplan débilmente a través de la interacción espín-orbita para formar el momento angular total resultante definido como

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (13)$$

Este acoplamiento, conocido como de Russell-Saunders, se ha demostrado que aplica a muchos átomos magnéticos. J puede tomar valores que van desde $J = (L-S)$, $(L-S+1)$ hasta $(L+S-1)$, $(L+S)$ y a este conjunto de niveles se les conoce como *multipletes*. Al nivel de energía más bajo se conoce como nivel multiplete del estado fundamental. La división en los diferentes tipos de niveles multiplete se produce debido a que el momento angular L y S interactúan uno con otro a través de la interacción espín-orbita con energía de interacción $\lambda L \cdot S$ (donde λ es la constante de acoplamiento espín-orbita). Debido a esta interacción L y S ejercen una torca el uno sobre el otro lo que ocasiona la precesión alrededor del vector constante J . Esto conduce a la situación mostrada en la figura 3 donde los momentos dipolares $\mu_L = -\mu_B L$ y $\mu_S = -g_e \mu_B S$, que corresponden a los momentos orbital y de espín, también precesan alrededor de J .

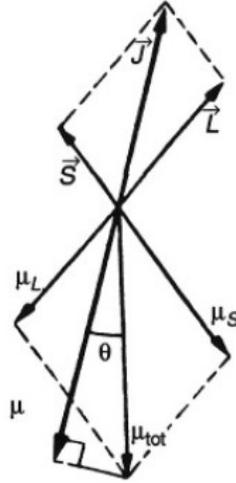


Figura 3. Interacción espín-orbita entre el momento orbital \vec{S} y \vec{L} .

Es importante observar que el momento total $\mu_{\text{total}} = \mu_L + \mu_S$ no es colineal con J pero se inclina hacia el espín debido a su mayor relación giromagnética. En la figura 3 se muestra que el vector de momento total μ_{total} forma un ángulo θ con J y también precesa alrededor de J . Por lo general, la frecuencia de precesión es elevada de modo que sólo se observa la componente μ_{total} alrededor de J mientras que las otras componentes promedio se hacen cero. Por lo tanto, las propiedades magnéticas quedan determinadas por la cantidad

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_{\text{tot}} \cos \theta = -g_J \mu_B J \quad (14)$$

Se puede demostrar que

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (15)$$

A este factor se le conoce como factor-g espectroscópico de Landé.

Por lo general, de un átomo dado se conoce el número de electrones de alguna capa incompleta ya que esto se especifica por sus números cuánticos y entonces las reglas de Hund se pueden usar para predecir los valores de L, S y J para un solo átomo en su estado fundamental. Estas reglas se enumeran a continuación:

1. S toma su valor máximo en la medida de lo permitido por el principio de exclusión.
2. L toma su valor máximo en la medida de lo permitido por la regla (1).
3. Si la capa está ocupada en menos de la mitad, el nivel multiplete del estado fundamental tiene $J = L - S$, pero si la capa está ocupada más de la mitad el nivel multiplete del estado fundamental tiene $J = L + S$.

La forma de aplicar estas reglas es la siguiente. Primero se construye un esquema del nivel asociado con el número cuántico l . Esto conduce a los niveles $2l + 1$, como se muestra en la figura 4 para electrones f ($l = 3$). Después estos niveles se llenan con electrones, manteniendo los espines paralelos en la medida de lo posible (regla 1) y luego se llenan primero los niveles más bajos consecutivos (regla 2). Al considerar un átomo que tiene más de $2l + 1$ electrones en la capa l , la aplicación de la regla 1 implica que primero todos los niveles $2l + 1$ se llenen de electrones con espines paralelos antes de que el resto de los electrones con espines opuestos se acomoden en los niveles más bajos, ya ocupados parcialmente. En la figura 4 se muestran dos ejemplos de sistemas de electrones $4f$. El valor de L se obtiene por inspección de los valores de m_l de los niveles ocupados mientras que S es igual al producto $(\frac{1}{2}) \times$ (el número de electrones con espín hacia arriba), y los valores de J se obtienen de aplicar la regla 3.

Tabla 3.1 Algunas propiedades de iones de elementos de tierras raras.

Ión	$4f^n$ (n)	L	S	J	g	$g\sqrt{J(J+1)}$
La³⁺	0	0	0	---	0	0
Ce³⁺	1	1/2	3	5/2	6/7	2.54
Pr³⁺	2	1	5	4	4/5	3.58
Nd³⁺	3	3/2	6	9/2	8/11	3.62
Pm³⁺	4	2	6	4	3/5	2.68
Sm³⁺	5	5/2	5	5/2	2/7	0.84
Eu³⁺	6	3	3	0	0	0
Gd³⁺	7	7/2	0	7/2	2	7.94
Tb³⁺	8	3	3	6	3/2	9.72
Dy³⁺	9	5/2	5	15/2	4/3	10.63
Ho³⁺	10	2	6	8	5/4	10.60
Er³⁺	11	3/2	6	15/2	6/5	9.59
Tm³⁺	12	1	5	6	7/6	7.57
Yb³⁺	13	1/2	3	7/2	8/7	4.54
Lu³⁺	14	0	0	0	---	0

Muchos de los elementos Lantánidos tienen la capa $4f$ parcialmente llena y se puede verificar fácilmente que la aplicación de las reglas de Hund conduce a los estados fundamentales mostrados en la tabla 3.1. El mismo método se puede utilizar para encontrar

el nivel *multiplete* del estado fundamental de los iones 3d en los elementos del grupo del hierro. En este caso, es la capa 3d incompleta la que se llena gradualmente. Como se puede ver en las tablas 3.1 y 3.2 el máximo valor de S se logra en cada caso cuando las capas están llenas a la mitad (7 electrones 4f ó 5 electrones 3d respectivamente).

En la mayoría de los casos, la separación de energía entre el nivel *multiplete* del estado fundamental y los otros niveles del mismo *multiplete* son grandes en comparación con kT. Para describir las propiedades magnéticas de los iones a 0 K, es suficiente sólo considerar el nivel fundamental caracterizado por el número cuántico de momento angular J mostrado en las tablas 3.1 y 3.2

Tabla 3.2 Algunas propiedades de iones de elementos del grupo del hierro que contienen Z electrones.

Z	Ión	L	S	J	$g\sqrt{J(J+1)}$
18	K ⁺ , V ⁵⁺	0	0	0	0
19	Se ²⁺ , Ti ³⁺ , V ⁴⁺	2	1/2	3/2	1.55
20	Ti ²⁺ , V ³⁺	3	1	2	1.63
21	V ²⁺ , Cr ³⁺ , Mn ⁴⁺	3	3/2	3/2	0.70
22	Cr ²⁺ , Mn ³⁺	2	2	0	0
23	Mn ²⁺ , Fe ³⁺	0	5/2	5/2	5.92
24	Fe ²⁺	2	2	4	6.71
25	Co ²⁺	3	3/2	9/2	6.63
26	Ni ²⁺	3	1	4	5.59
27	Cu ²⁺	2	1/2	5/2	3.55

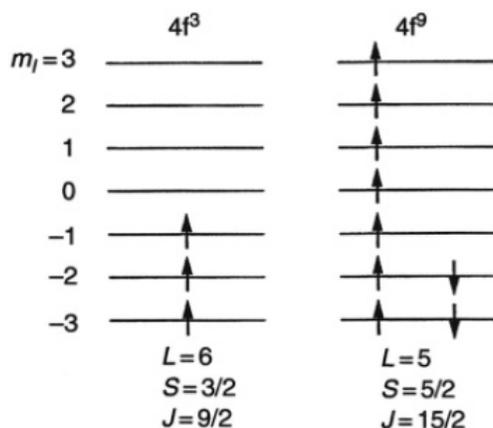


Figura 4. Aplicación de las reglas de Hund para encontrar el multiplete del estado fundamental para un átomo con tres electrones 4f (4F³) y nueve electrones 4f (4F⁹)

Las componentes del momento angular total J a lo largo de una dirección particular se describen por el número cuántico magnético m_J . En muchos casos la dirección de

cuantización se elige en la dirección del campo y por razones prácticas se elimina el subíndice J y se escribe simplemente m para indicar el número cuántico magnético asociado con el momento angular total J . Una vez aplicado el modelo vectorial y las reglas de Hund para encontrar los números cuánticos J , L y S del multiplete del estado fundamental de un determinado tipo de átomo, se pueden describir las propiedades magnéticas de un sistema de este tipo de átomos sobre la base de esos números cuánticos y del número de átomos N contenidos en el sistema.

Si el eje de cuantización se elige en la dirección z la componente m_z de J para cada átomo puede adoptar valores $2J + 1$ que van de $m = -J$ hasta $m = +J$. Si se aplica un campo magnético H (en sentido positivo de la dirección z), los niveles $2J + 1$ no son degenerados y las energías correspondientes estarán dadas por

$$E_H = -\mu_0 \vec{\mu}_z \cdot \vec{H} = -\mu_0 \mu_z H = g_J m \mu_0 \mu_B H \quad (16)$$

Donde $\vec{\mu}$ es el momento magnético y $\mu_z = -g_J m \mu_B$ su componente a lo largo de la dirección del campo aplicado H (que se elige como la dirección de cuantización).

El desdoblamiento de los niveles $(2J + 1)$ del estado fundamental por la aplicación del campo magnético se ilustra en la figura 5 para el caso de $J = 9/2$. Características importantes de este esquema de niveles es que los niveles están a distancias iguales uno del otro y que la división en su conjunto es proporcional a la magnitud del campo. Muchas de las propiedades magnéticas de diferentes tipos de materiales dependen de cómo este esquema de nivel se ocupa bajo diferentes circunstancias experimentales. A temperatura cero, la situación es relativamente sencilla ya que para cualquiera de los N átomos que participan sólo el nivel más bajo será ocupado. En este caso, para la magnetización del sistema se obtiene:

$$M = -Ng_J m \mu_B = Ng_J J \mu_B \quad (17)$$

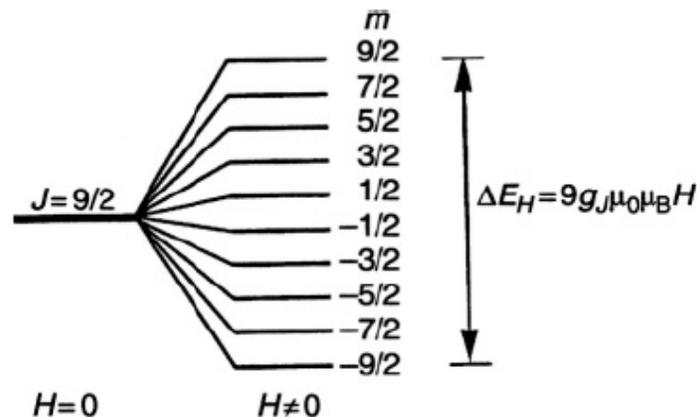


Figura 5. Desdoblamiento de los niveles $(2J + 1)$ para $J = 9/2$ por acción de un campo magnético aplicado. El desdoblamiento en su conjunto ΔE_H es proporcional a la intensidad del campo H .

3.2 Función de Brillouin

A temperaturas finitas los niveles más altos son los que serán ocupados. La medida en que esto ocurre depende de la temperatura y de la diferencia en energía entre el nivel del estado fundamental y los niveles excitados, es decir, de la intensidad de campo. La población relativa de niveles a una temperatura T y una intensidad de campo H se puede determinar asumiendo una distribución de Boltzmann para la cual la probabilidad P_i de encontrar un átomo con energía E_i está dada por

$$P_i = \frac{\exp(-E_i / kT)}{\sum_i \exp(E_i / kT)} \quad (18)$$

La magnetización M del sistema se puede entonces determinar con el promedio estadístico $\langle \mu_z \rangle$ del momento magnético. Este promedio se obtiene ponderando el momento magnético de cada estado por la probabilidad de que dicho estado sea ocupado y realizando la suma sobre todos los estados:

$$M = N \langle \mu_z \rangle = N \frac{\sum_{m=-J}^J -g_J m \mu_B \exp(-g_J m \mu_0 \mu_B H / kT)}{\sum_{m=-J}^J \exp(-g_J m \mu_0 \mu_B H / kT)} \quad (19)$$

Si tomamos: $x = -g_J \mu_0 \mu_B H / kT$ y se emplean las relaciones $d = x^{-1} dx$, $de^{mx} = me^{mx} dx$ entonces se obtiene:

$$M = Ng\mu_B \frac{d}{dx} \left(\ln \sum_{m=-J}^J e^{mx} \right) \quad (20)$$

Para evitar alguna confusión, se ha eliminado el subíndice J de g y simplemente se escribe g para llegar a una relación importante que describe la magnetización a través de la llamada función de Brillouin, $B_J(y)$. que involucra los niveles energéticos equidistantes $2J + 1$ y su equilibrio térmico promedio.

De la expresión para la suma de una serie geométrica:

$$\sum_{m=-J}^J e^{mx} = e^{-Jx} (1 + e^x + e^{2x} + \dots + e^{2Jx}) = e^{-Jx} \frac{e^{(2J+1)x} - 1}{e^x - 1} \quad (21)$$

Sustituyendo este resultado en (20)

$$M = Ng\mu_B \frac{d}{dx} \left(\ln \frac{e^{(J+\frac{1}{2})x} - e^{-(J+\frac{1}{2})x}}{e^{\frac{1}{2}x} - e^{-\frac{1}{2}x}} \right) \quad (22)$$

Como $\sinh x = (e^x - e^{-x}) / 2$ entonces se obtiene:

$$M = Ng\mu_B \frac{d}{dx} \left(\ln \frac{\sinh (J + \frac{1}{2}) x}{\sinh \frac{1}{2} x} \right) \quad (23)$$

Luego de realizar la derivada tenemos:

$$M = N g \mu_B J B_J(y) \quad (24)$$

$B_J(y)$ se conoce como “función de Brillouin” y está dada por la siguiente expresión:

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{(2J+1)y}{2J} - \frac{1}{2J} \coth \frac{y}{2J} \quad (25)$$

$$B_J(y) = \frac{J+1}{3J} y - \frac{[(J+1)^2 + J^2](J+1)}{90J^3} y^3 + \dots \quad (26)$$

Con

$$y = \frac{g J \mu_B \mu_0 H}{kT} \quad (27)$$

En esta expresión H es el campo responsable de la división de nivel $2J + 1$ del estado fundamental. En la mayoría de los casos, H es el campo magnético aplicado externamente. Sin embargo, en algunos materiales también se presenten campos internos que pueden causar la división del nivel $(2J + 1)$. Con el uso de la expresión (24) es posible calcular la magnetización de un sistema de N átomos con número cuántico J para diferentes combinaciones de campos aplicados y temperatura.

3.3 Ley de Curie

Al estudiar la magnetización del ión Nd^{3+} en un campo externo de 80 kAm^{-1} , lo que corresponde a una densidad de flujo $B = \mu_0 H = 0.1 \text{ T}$, de acuerdo a la tabla 3.1 se tiene que $J = 9/2$ y $g = 8/11$. Usando los valores dados por:

$$\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ A m}^2 \quad \text{y} \quad k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

Entonces, a temperatura ambiente y usando la ecuación (27) se obtiene para el ión Nd^{3+} :

$$y = \frac{(9/2)(8/11) \cdot 9.27 \times 10^{-24} \cdot 0.1}{1.38 \times 10^{-23} \cdot 298} = 0.00074$$

Como $y \ll 1$ se justifica usar solamente el primer término de la serie de expansión de B_J para valores pequeños de y .

$$B_J(y) = \frac{J+1}{3J} y$$

Por lo tanto,

$$M = N g \mu_B J B_J(y) = N g \mu_B J \cdot \frac{J+1}{3J} \cdot \frac{J g \mu_B \mu_0 H}{kT} = \frac{N \mu_0 g^2 J(J+1) \mu_B^2 H}{3kT} \quad (28)$$

La susceptibilidad magnética se define como $\chi = M / H$ y entonces de la ecuación (28) se deriva la expresión para la susceptibilidad magnética:

$$\chi = \frac{N \mu_0 g^2 J(J+1) \mu_B^2}{3kT} = \frac{C}{T} \quad (29)$$

A la constante C se conoce como la constante de Curie:

$$C = \frac{N \mu_0 g^2 J(J+1) \mu_B^2}{3k} \quad (30)$$

La relación dada por la ecuación (29) se conoce como Ley de Curie ya que fue quien la descubrió experimentalmente en 1895. La ley de Curie establece que si los valores recíprocos de la susceptibilidad magnética, medida a diferentes temperaturas, se representan frente las temperaturas correspondientes; se obtiene una línea recta que pasa

por el origen. Con la pendiente de esta línea se encuentra un valor para la constante de Curie y por lo tanto un valor para el momento efectivo:

$$\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B \quad (31)$$

En términos generales se puede afirmar que la Ley de Curie expresada como la ecuación (29) es una consecuencia del hecho de que la media térmica calculada en la ecuación (19) involucra solamente los niveles equidistantes $2J + 1$ (figura 5) originados a partir del efecto del campo aplicado sobre un nivel *multiplete*. Se pueden esperar desviaciones de la Ley de Curie cuando se involucran más niveles $2J + 1$, ó cuando estos no están igualmente espaciados, lo que ocurre cuando actúan campos electrostáticos en el sólido (campos cristalinos). La acción combinada de campos cristalinos y campos magnéticos conduce a la división de este *multiplete* en donde los subniveles de $2J + 1$ no están igualmente espaciados, ó a una división donde el nivel con $m = -J$ no es el mas bajo para campos magnéticos moderados.

3.4 Interacción de intercambio

Todos los N momentos atómicos de un sistema quedan alineados paralelamente si la temperatura y el campo aplicado son tales que para todos los átomos magnéticos que participan, sólo el nivel más bajo está ocupado ($m = -J$ en figura 5). Se dice entonces que la magnetización del sistema está saturada, y no es posible un valor más alto que

$$M_s = Ng\mu_B J \quad (32)$$

Este valor corresponde a la parte horizontal de las tres curvas de magnetización que se muestran en la figura 6.

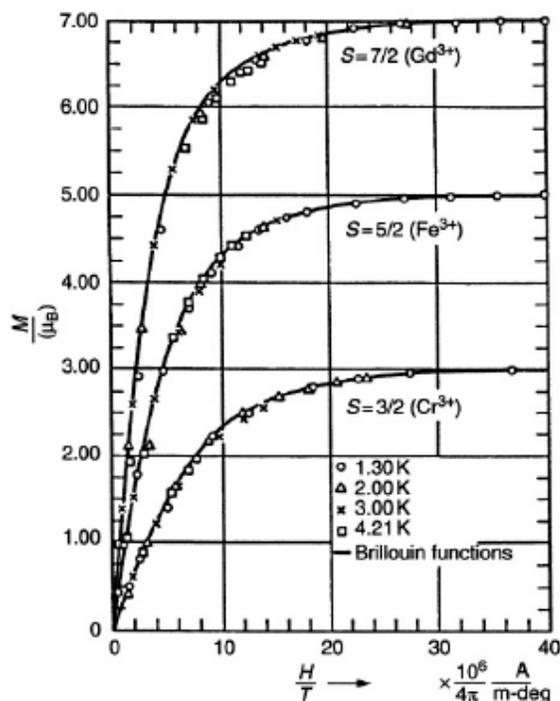


Figura 6. Magnetización M (en μ_B / átomo) de diferentes sales paramagnéticas que contienen iones Cr^{3+} , Fe^{3+} , Gd^{3+} graficada contra $\mu_0 H/T$ (en T / K).

De esta figura se puede ver que la alineación paralela de los momentos se alcanza sólo para campos aplicados muy altos y temperaturas muy bajas. El comportamiento de los tres tipos de sales presentadas en la figura 6 contrasta fuertemente con el comportamiento observado en varios metales magnéticos como el Fe, Co, Ni, y Gd, en los que existe una elevada magnetización incluso sin la aplicación de un campo magnético. Estos materiales se denominan ferromagnéticos y se caracterizan por una magnetización espontánea, la cual se desvanece a temperaturas superiores a la temperatura de Curie T_C . Por debajo de T_C se dice que el material está ordenado ferromagnéticamente.

Considerando el análisis realizado en las secciones anteriores sobre la magnetización en términos de la división y población de niveles (figura 5, ecuación 19), la ocurrencia de esa magnetización espontánea sería compatible con la presencia de un gran campo magnético interno, H_m . Este campo interno debe ser capaz de producir una división de nivel de magnitud suficiente como para que prácticamente sólo el nivel más bajo $m = -J$ se ocupe. Heisenberg demostró en 1928 que dicho campo interno puede surgir como resultado de una interacción de intercambio mecano-cuántica entre espines atómicos. El Hamiltoniano de intercambio de Heisenberg se escribe de la siguiente forma:

$$H_{ex} = -\sum_{i<j} 2J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (33)$$

donde la sumatoria se extiende a todos los pares de espines de la red cristalina.

La constante de intercambio J_{ij} depende, entre otras cosas, de la distancia entre los dos átomos i y j considerados. En la mayoría de los casos, es suficiente considerar sólo la interacción de intercambio entre espines de los átomos vecinos más cercanos. Si hay Z átomos magnéticos vecinos más cercanos en los alrededores de algún átomo magnético, se tiene entonces:

$$H_{ex} = -2ZJ_{ex} \vec{S} \cdot \vec{S}_j \quad (34)$$

Con $\langle \vec{S} \rangle$ igual al espín promedio de los átomos vecinos más cercanos. Esta ecuación se puede reescribir usando $\vec{S} = (g-1)\vec{J}$. Esto se deriva de $g\vec{J} = \vec{L} + 2\vec{S}$ y $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, relaciones dadas en la figura 2. Entonces la ecuación (34) se puede escribir como:

$$H_{ex} = -2ZJ_{ex} (g-1)^2 \vec{J} \cdot \vec{S}_j \quad (35)$$

Como el momento atómico se relaciona con el momento angular, ecuación (14), se puede entonces escribir:

$$H_{ex} = \frac{-2ZJ_{ex} (g-1)^2 \vec{L} \cdot \vec{S}_j}{g^2 \mu_B^2} = -\mu_0 \vec{L} \cdot \vec{S}_j \quad (36)$$

con

$$\vec{L}_m = \frac{J_{ex} (g-1)^2 \langle \vec{L} \rangle}{g^2 \mu_B^2} \quad (37)$$

Este campo se puede considerar como un campo efectivo y se conoce como el *campo molecular* que se produce por el momento $\langle \vec{\mu} \rangle$ promedio de los Z átomos vecinos más cercanos.

Como $M = N \langle \vec{\mu} \rangle$ se deduce entonces que el campo molecular es proporcional a la magnetización:

$$\vec{H}_m = N_W \vec{\mu} \quad (38)$$

La constante N_W se conoce como la constante de campo molecular ó de campo de Weiss. Pierre Weiss fue quien postulo la existencia de este campo en su teoría sobre la fenomenología del ferromagnetismo en 1908, mucho antes de que su origen mecánico cuántico fuera conocido. La interacción de intercambio entre dos momentos de espín vecinos señalada en la ecuación (33) tiene el mismo origen que la interacción de intercambio entre dos electrones del mismo átomo, lo que puede conducir a estados de espín paralelos y antiparalelos. La interacción de intercambio entre dos momentos de espín vecinos surge como consecuencia de la superposición entre los orbitales magnéticos de dos átomos adyacentes. Esta interacción, conocida como interacción de intercambio directo, es fuerte para el caso de los metales $3d$ debido a la gran extensión de la nube de carga de los electrones $3d$. En 1930 Slater encontró una correlación entre la naturaleza de la interacción de intercambio (signo de la constante de intercambio en la ecuación 33) y la relación r_{ab} / r_d , donde r_{ab} representa la distancia interatómica y r_d el radio de la capa d parcialmente llena. Valores elevados de esta relación corresponden a una constante de intercambio positiva, mientras que para valores pequeños la constante es negativa. En 1933 Sommerfeld y Bethe basados en el enfoque mecánico cuántico de Heitler-London realizaron cálculos que confirmaron el resultado de Slater y dieron lugar a la curva de Bethe-Slater que se muestra en la figura.7. De acuerdo con esta curva, la interacción de intercambio entre los momentos de dos átomos $3d$ similares, cambia cuando éstos se aproximan entre sí. Es comparativamente pequeña para grandes distancias interatómicas, pasa por un máximo, y eventualmente llega a ser negativa para distancias interatómicas pequeñas. Como se muestra en la figura 7, esta curva permite separar los elementos ferromagnéticos $3d$ como el Ni, Co y Fe (arreglos con momentos paralelos) de los elementos antiferromagnéticos como el Mn y el Cr (arreglos con momentos antiparalelos).

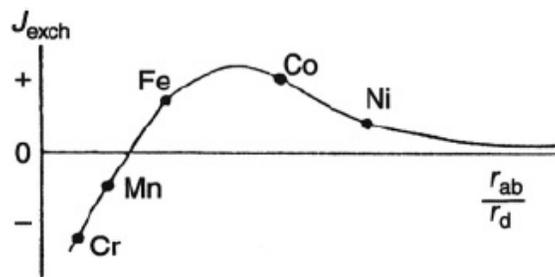


Figura 7. Curva de Bethe-Slater que describe la variación de la constante de intercambio con la distancia interatómica r_{ab} y el radio de la capa parcialmente llena r_d .

La validez de la curva de Bethe-Slater ha sido seriamente criticada por diferentes autores. En 1966 Herring estableció que esta curva carece de una base teórica sólida. En la forma de una curva semi-empírica, se emplea para explicar los cambios en el acoplamiento del momento magnético cuando la distancia interatómica entre los átomos correspondientes aumenta o disminuye. A pesar de que en algunos casos esta curva puede ser útil para explicar y predecir tendencias, no se puede aplicar de manera general.

3.5 Ferromagnetismo

El campo total que experimentan los momentos magnéticos comprende al campo aplicado H y el campo molecular ó

$$\vec{H}_{tot} = \vec{H} + \vec{H}_m = \vec{H} + N_W \mu \vec{M} \quad (39)$$

Para estudiar el efecto del campo de Weiss $N_W M$ en el comportamiento magnético de un material ferromagnético cerca de T_C , se debe considerar que los momentos magnéticos en este caso no están ordenados ferromagnéticamente y que el sistema es paramagnético. Por lo tanto, se puede utilizar de nuevo la aproximación de alta temperatura empleada en la determinación de la ecuación (28).

$$M = \frac{C}{T} H \quad (40)$$

Se debe tener en cuenta la división del *multiplete* $(2J + 1)$ utilizado para calcular la media estadística $\langle \vec{r}_{z,i} \rangle$ es mayor debido a la presencia del campo de Weiss. Para un ferromagnético cerca de T_C se debe emplear entonces H_{tot} en lugar de H al realizar todo el procedimiento que implica usar las ecuaciones (19) a la (28). Esto significa que la ecuación (28) se deberá escribir entonces como:

$$M = \frac{C}{T} (H + N_W M) \quad (41)$$

Al usar la susceptibilidad magnética $\chi = M / H$ la ecuación anterior toma la forma:

$$\chi = \frac{C}{T - N_W C} = \frac{C}{T - \theta_p} \quad (42)$$

Donde θ_p es la temperatura paramagnética de Curie. Esta relación se conoce como Ley de Curie-Weiss y describe la dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura para temperaturas cercanas a T_C . Si se realiza la gráfica del recíproco de la susceptibilidad contra T se obtiene una línea recta. Sin embargo, no pasa por el origen como ocurre con la Ley de Curie, pero se cruza con el eje de la temperatura en $T = \theta_p$. La curva de χ^{-1} contra T para un material paramagnético ideal ($\chi = C / T$) y la de un ferromagnético cerca de T_C , se comparan en la figura 8. En $T = \theta_p$ la susceptibilidad diverge lo cual implica que se puede tener una magnetización distinta de cero con un campo aplicado de cero. Esto corresponde exactamente a la definición de la temperatura de Curie, y es el límite superior para tener una magnetización espontánea, por lo tanto, para un material ferromagnético se puede escribir entonces:

$$\theta_p = T_C = N_W C = \frac{N_W N \mu_0 g^2 J(J+1) \mu_B^2}{3k} \quad (43)$$

Esta expresión ofrece la posibilidad de poder determinar la magnitud de la constante de Weiss a partir del valor experimental de T_C ó de θ_p obtenido al graficar la magnetización espontánea contra T ó el recíproco de la susceptibilidad contra T , respectivamente. Para describir la magnetización de un material ferromagnético por debajo de la temperatura de Curie, cuando la temperatura se acerca a cero Kelvin sólo el nivel más bajo del *multiplete* $(2J + 1)$ se ocupará y entonces:

$$M(T=0) = M_S = N g \mu_B J \quad (44)$$

Para encontrar la magnetización entre $T = 0$ y $T = T_C$ se usa la ecuación (24) que se puede escribir de la forma:

$$M(T) = N g \mu_B J B_J(y) = M(0) B_J(y) \quad (45)$$

Con

$$y = \frac{g J \mu_B \mu_0 H_{tot}}{kT} \quad (46)$$

H_{tot} es el campo total responsable de la división del *multiplete* $(2J + 1)$ del estado fundamental.

El campo magnético total que experimentan los momentos atómicos de un ferromagnético es $H_{tot} = H + H_m$ y para la magnetización espontánea en $H=0$ se debe usar $H_{tot} = H_m = N_W M$ ó bien $H_{tot} (T) = N_W M(T)$. Esto significa que y en la ecuación (46) estará dada por:

$$y = \frac{g J \mu_B \mu_0 H_m}{kT} = \frac{g J \mu_B \mu_0 N_W M(T)}{kT} \quad (47)$$

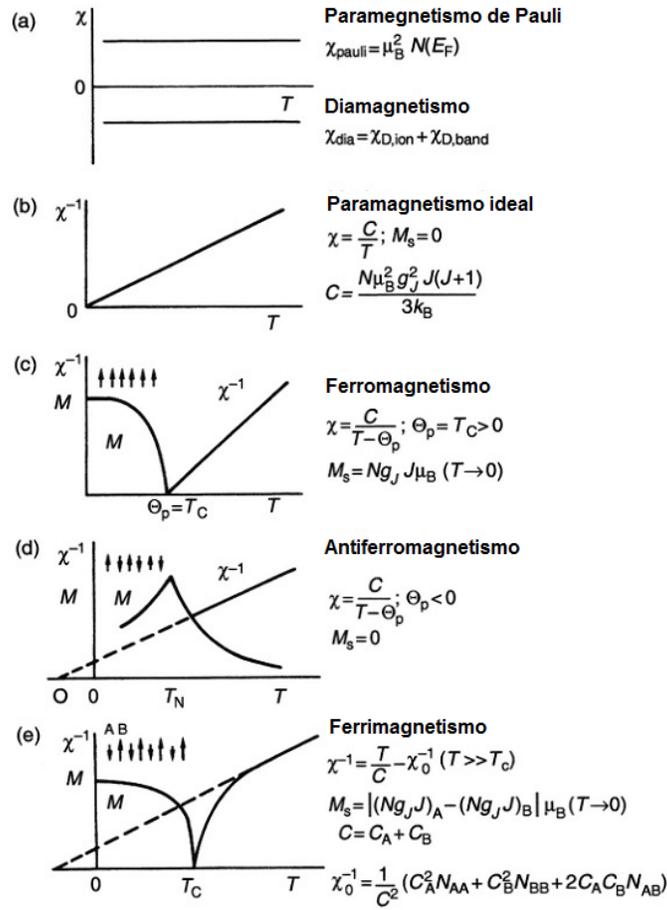


Figura 8. Dependencia de la magnetización M con la temperatura, la susceptibilidad magnética χ y el recíproco de la susceptibilidad magnética χ^{-1} en diferentes tipos de materiales magnéticos.

Combinando esta ecuación con la ecuación (43) se obtiene:

$$M(T) = N g \mu_B J B_J \left(\frac{g J \mu_B \mu_0 N_W M(T)}{kT} \right) \quad (48)$$

Sustituyendo $N_W = T_C / C$ en (41) y $M(0) = Ng\mu_B J$ en (46) se obtiene:

$$\frac{M(T)}{M(0)} = B_J \left(\frac{3J}{J+1} \cdot \frac{T_C}{T} \cdot \frac{M(T)}{M(0)} \right) \quad (49)$$

Este es un resultado muy interesante ya que demuestra que para una J dada la variación de la magnetización reducida $M(T) / M(0)$ con la temperatura reducida T / T_C depende exclusivamente de la forma de la función de Brillouin B_J . Esta variación es independiente de parámetros que varían de un material a otro tales como el momento atómico gJ , el número de átomos magnéticos N que participan, y el valor de T_C . De hecho, la variación de la magnetización reducida con la temperatura reducida se puede considerar una ley de estados correspondientes que deben obedecer todos los materiales ferromagnéticos. Este fue el mayor logro de la teoría Weiss para el ferromagnetismo, aunque en lugar de utilizar la función de Brillouin empleó la función clásica de Langevin para el cálculo de $M(T)$:

$$M(T) = M(0)L(x) \quad (50)$$

donde

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x} \quad \text{y} \quad x = \frac{m_0 \mu_0 H}{kT}$$

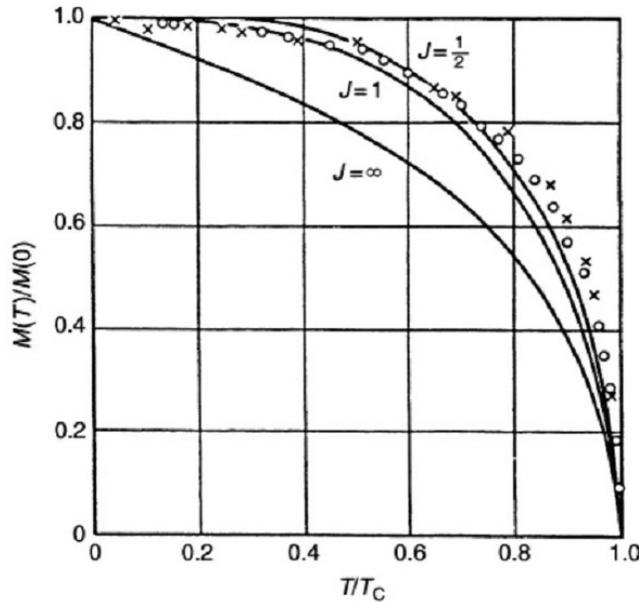


Figura 9. Magnetización reducida contra temperatura reducida calculada por la función de Brillouin para diferentes valores de J . Se incluyen los datos experimentales del Fe (x) y el Ni (o).

En la expresión anterior m_0 representa al momento atómico que, en la descripción clásica, se le permite adoptar cualquier dirección con respecto al campo H (sin cuantización direccional). La función de Langevin clásica se obtiene de calcular el promedio estadístico $\langle m_0 \cos \theta \rangle$ del momento m_0 en la dirección del campo.

La figura 9 muestra curvas de magnetización reducida contra temperatura reducida, calculadas con la ecuación (49), para funciones de Brillouin con $J = \frac{1}{2}$, 1 y ∞ ; que se

pueden comparar con resultados experimentales de dos materiales con temperaturas de Curie diferentes, Fe ($T_C = 1044$ K) y Ni ($T_C = 627$ K).

3.5.1 Anisotropía

En cristales ferromagnéticos, la magnetización se da de manera preferencial sobre ciertas direcciones que se conocen como direcciones fáciles. Para el Fe, con estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC), la dirección de fácil magnetización es del tipo $\langle 100 \rangle$ como se muestra en la siguiente figura. El cobalto, con estructura hexagonal compacta se puede magnetizar fácilmente en la dirección del eje C. La interacción entre electrones localizados y los campos eléctricos en el arreglo estructural (campo cristalino) que tiende a alinear la magnetización espontánea a lo largo de ciertas direcciones preferenciales en el cristal, se llama anisotropía magnetocristalina.

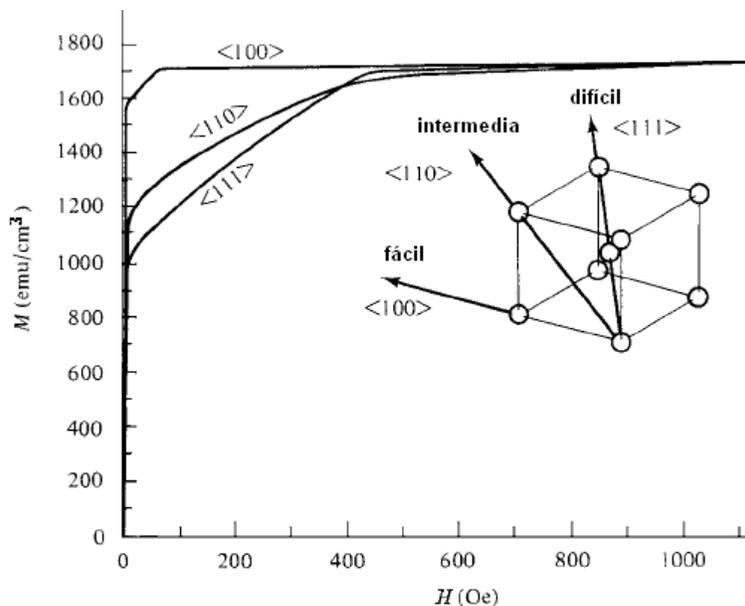


Figura 10. Curvas de magnetización para un monocristal de Fe

Al aplicar un campo a lo largo de una dirección difícil, se necesita que el campo permita rotar todos los momentos atómicos fuera del eje fácil y en su dirección hasta alcanzar la magnetización de saturación M_S ó polarización de saturación J_S . El campo aplicado debe actuar en contra de una fuerza que resulta de la anisotropía del cristal, que por lo general es bastante grande. Por lo tanto, cuando J_S apunta en una dirección difícil en el cristal se almacena energía asociada con la anisotropía cristalina. La anisotropía cristalina no solo se basa en el campo cristalino sino también en el acoplamiento espín-orbita ya que el espín (de los electrones $3d$ y $4f$) domina a la magnetización mientras que el campo cristalino actúa solamente sobre la parte orbital de la función de onda. La energía de anisotropía se puede definir como la energía requerida para desviar la magnetización lejos de la dirección fácil. En un material con simetría uniaxial (por ejemplo el cobalto de estructura hexagonal) la energía de anisotropía se puede escribir como:

$$E_a = K_1 \text{sen}^2 \theta + K_2 \text{sen}^4 \theta + \sigma(\theta^6) \quad (51)$$

donde K_1 y K_2 se conocen como las constantes de anisotropía (estas se pueden asociar con el trabajo necesario para rotar la dirección de magnetización desde la dirección fácil hacia una dirección perpendicular a ésta); θ es el ángulo entre la magnetización y la dirección fácil; el factor $\sigma(\theta^6)$ incluye todos los términos en θ con potencia ≥ 6 . La energía de anisotropía se puede representar por un campo magnético ficticio H_a (campo de anisotropía), que es paralelo a la dirección fácil y que produce el incremento en energía debido a pequeñas desviaciones de la dirección fácil [1]:

$$H_a = \frac{2K_1 + 4K_2}{J_s} \quad (52)$$

En estructuras con una dirección cristalográfica preferencial (dirección c), por ejemplo la estructura hexagonal, la estructura romboédrica ó la estructura tetragonal, K_1 es por lo general quien domina sobre las otras constantes de anisotropía. Si K_2 se desprecia en la ecuación (51), $K_1 > 0$ lo que significa que c es la dirección fácil de magnetización. Este tipo de anisotropía se conoce como de *eje-fácil* ó anisotropía uniaxial. En el caso donde $K_1 < 0$ se dice que la anisotropía es del tipo plano-fácil. Las constantes de anisotropía difieren para diferentes materiales y casi siempre disminuyen cuando la temperatura se incrementa, pueden llegar a ser cero aun antes de que se alcance la temperatura de Curie.

3.5.2 Dominios magnéticos

En el equilibrio térmico y a campo $H = 0$, un material ferromagnético se compone de dominios magnéticos [2] lo que tiene su origen en la energía magnetostática inferior del material en ese estado en comparación con la que tendría en un estado magnetizado. En un material con tamaño de grano suficientemente grande, el número y el tamaño de los dominios es el resultado de un equilibrio entre la energía de las paredes que se crean cuando el material se divide en dominios, y la reducción de la energía magnetostática involucrada. Los espines dentro de la pared de dominio ó "pared Bloch" apuntan en la dirección fácil, de modo que la energía de anisotropía dentro de la pared es mayor que en los dominios adyacentes. La energía de intercambio, γ_{ex} , trata de hacer a la pared lo más ancha posible; mientras que para hacer tan pequeño como sea posible el ángulo entre espines adyacentes, la energía de anisotropía, γ_a , trata de hacer delgada a la pared reduciendo el número de espines que apuntan en direcciones no fáciles. El resultado de esta competencia será una anchura finita que resulta de minimizar la energía total:

$$\gamma = \gamma_{ex} + \gamma_a \quad (53)$$

La figura 11 muestra el caso de dos dominios magnéticos adyacentes con magnetizaciones antiparalelas (paredes de Bloch giradas 180°). Dos longitudes características importantes son, el ancho de la pared δ_W que además es proporcional a la longitud de intercambio:

$$l_{ex} = \sqrt{AK_1} \quad (54)$$

con A = la rigidez del intercambio ó constante de intercambio ($A \approx 10^{-11}$ J/m a temperatura ambiente).

La otra longitud característica es el tamaño crítico de partícula monodominio:

$$d_c \approx \frac{\mu_0 \sqrt{AK_1}}{J_s^2} \quad (55)$$

Esta expresión describe al tamaño del mayor cristal esférico posible en el que el costo energético para la formación de una pared es mayor que la ganancia en energía magnetostática.

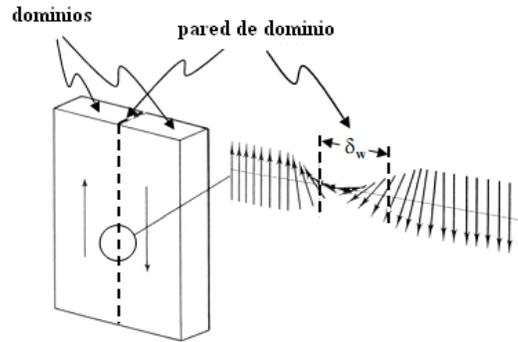


Figura 11. Representación de dos dominios con magnetizaciones antiparalelas. La línea punteada indica la pared de dominio. (δ_w = ancho de la pared).

3.5.3 Coercitividad

La combinación del campo de anisotropía H_a y la polarización de saturación J_s resulta en una relación que permite describir a la coercitividad a través de la expresión:

$$H_C = \alpha \frac{2K_1 + 4K_2}{J_s} - \frac{N_{eff}}{\mu_0} J_s \quad (56)$$

Donde α es un parámetro microestructural que depende de la temperatura y es menor que la unidad. Este parámetro describe la reducción del campo cristalino debido a la presencia de defectos y granos desalineados mientras que N_{eff} toma en cuenta los campos de desmagnetización [3-6]. Cuando en un material magnético los dominios se alinean en la dirección de un campo aplicado, para poder desmagnetizar al material será necesaria la formación de dominios de inversión. En este sentido, un límite superior para la coercitividad es el campo de anisotropía H_a (ecuación 52), sin embargo, en materiales reales los valores de coercitividad son mucho menores que los valores teóricos máximos correspondientes a este límite superior (paradoja de Brown). Esto se debe a que la formación de dominios de inversión es un proceso muy sensible a la inhomogeneidad estructural presente en todos los imanes reales.

La nucleación de dominios de inversión, originada en imperfecciones o en irregularidades sobre las fronteras de grano, es uno de los principales factores que reducen el valor de la coercitividad. El eje fácil de anisotropía es indispensable para mantener la configuración de dominios metaestables requerida en un imán permanente. Es por eso que los imanes modernos de alto desempeño se basan en compuestos de tierras raras ligeras magnéticas (Pr, Nd, Sm) para conferir la anisotropía y de un elemento $3d$ (Fe,Co) para la magnetización, y una elevada temperatura de Curie. La tierra rara necesaria para tener una anisotropía uniaxial se determina por la simetría del sitio que ocupará en la estructura del cristal. Como alternativa a la nucleación de dominios de inversión, la coercitividad se puede controlar por crecimiento (ó nucleación) de pequeños dominios de inversión

residuales [7] ó bien por anclaje de paredes de dominio debido a inhomogeneidades estructurales. Una descripción aproximada de estos mecanismos de coercitividad se obtiene empleando la fórmula (55). Las curvas de magnetización inicial son muy diferentes para los imanes de nucleación controlada y los de anclaje controlado, como se muestra en la figura 12. Para el primer caso la saturación se puede alcanzar con campos magnéticos muy pequeños debido a la existencia de paredes de dominio muy movibles; por otro lado, para el segundo caso este movimiento de pared es impedido por los centros de anclaje. Las condiciones necesarias para un mecanismo de nucleación controlada son: una microestructura libre de defectos y fronteras de grano alisadas. En los imanes con este tipo de mecanismo se obtiene una elevada coercitividad por que es difícil que ocurra la nucleación de dominios de inversión. Esto se entiende considerando que el tamaño de grano típico en estos imanes es mucho mayor que el tamaño crítico monodominio; de esta forma, cuando el dominio se ha creado fácilmente se desplazará a través del grano. Ejemplos de imanes permanentes controlados por nucleación son los imanes sinterizados de $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{14}\text{B}$ y los imanes sinterizados de SmCo_5 , $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$. [8-14].

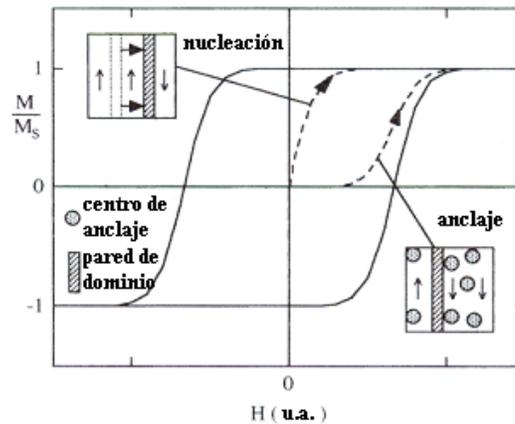


Figura 12. Ciclo de histéresis de un imán permanente donde se indica en líneas punteadas la curva de magnetización inicial para el caso de los mecanismos de anclaje de pared y de nucleación de dominios de inversión.

La nucleación de dominios de inversión también puede controlar la coercitividad en los imanes de grano fino, cuyos tamaños de grano son menores que el diámetro crítico monodominio [15,16]. La desmagnetización de estos materiales dependerá del tipo y fuerza de la interacción magnética entre los pequeños granos. El mecanismo de anclaje es típico de materiales donde se presentan inhomogeneidades a escala nanométrica. La efectividad de este mecanismo dependerá de la geometría y distribución espacial de los centros de anclaje, siendo necesaria una densidad elevada de estos centros de anclaje “no distribuidos” de manera uniforme [17]. El anclaje es más pronunciado cuando el tamaño de los centros de anclaje es comparable con el ancho de la pared de dominio. En suma a esto, las fronteras de grano agudas ó afiladas pueden ser centros de anclaje muy efectivos. Los imanes permanentes base- $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ constituyen un buen ejemplo de este tipo de materiales en los que el anclaje de las paredes de dominio ocurre en las fronteras de grano de la fase SmCo_5 [17,18].

3.5.4 Acoplamiento por intercambio

Una gran remanencia, junto con una alta coercitividad, es un requerimiento para alcanzar densidades de energía máximas. Las remanencias de valor elevado se encuentran normalmente en imanes sinterizados de estructura microcristalina. En estos casos, el valor de J_r se acerca de manera ideal al valor de J_s . El límite de remanencia para imanes isotrópicos esta dado por la relación $J_r / J_s \leq 0.5$, considerando partículas uniaxiales monodominio y no interactuantes [19].

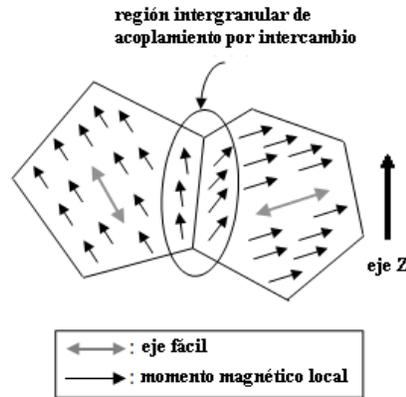


Figura 13. Mecanismo de acoplamiento por intercambio intergranular.

Una forma efectiva de superar este límite es por medio del acoplamiento por intercambio entre granos vecinos. La eficacia de este acoplamiento, por ejemplo una mejora en la remanencia, depende de las propiedades magnéticas intrínsecas incluyendo los parámetros micromagnéticos y extrínsecas como la microestructura. Sin embargo, el simple incremento en la remanencia no conduce de manera automática a una elevada densidad de energía ya que además se tiene que cumplir $\mu_0 H_C \geq J_r / 2$ y la forma de la curva de desmagnetización no debe diferir demasiado de la de un imán ideal. La mejora en la remanencia se atribuye generalmente a interacciones de intercambio intergranulares entre granos vecinos, causando que la polarización magnética espontánea de cada grano individual se desvíe de su eje fácil hacia la dirección de la polarización de los más cercanos. Una representación esquemática de esto se muestra en la figura 13.

3.5.4.1 Modelos

En la literatura existen diferentes modelos para describir el efecto del acoplamiento por intercambio en diferentes sistemas [20-25]. Los resultados de estos modelos ayudan a entender el efecto de las características microestructurales sobre la remanencia y coercitividad. Ejemplos de esto son los modelos propuestos por Kneller y Hawig [20], así como el de Schrefl et al [22], usados para describir y predecir las propiedades magnéticas en imanes permanentes isotrópicos con estructura nanocristalina.

El primero de estos se basa en un tratamiento teórico sobre imanes bifásicos nanocompuestos empleando un modelo unidimensional de la microestructura, y usando la estructura micromagnética como base para el cálculo de dimensiones críticas de ambas

fases. El segundo modelo se enfoca en un análisis numérico que considera: (a) una microestructura bidimensional para analizar cuantitativamente la forma y tamaño de los granos, (b) el intercambio entre las partículas es de corto alcance mientras que las interacciones magnetostáticas son de largo alcance, y (c) los momentos magnéticos entre los granos presentan arreglos inhomogéneos y es posible su cálculo y conocer su distribución entre las fronteras del grano.

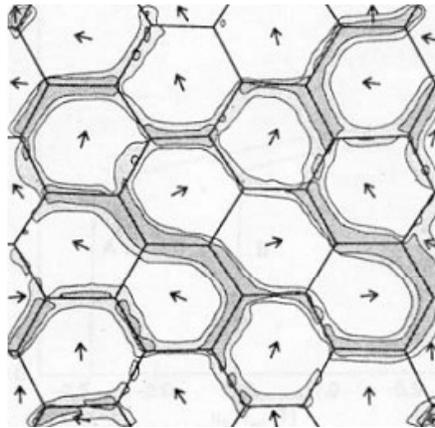


Figura 14. Efecto del acoplamiento por intercambio entre granos vecinos en el estado remanente. Las flechas representan las direcciones de los ejes fáciles y las áreas sombreadas las desviaciones de los momentos magnéticos por más de 20° (regiones oscuras) y 10° respectivamente. (tomado de Schrefl et al [22])

Un resultado importante sobre el uso de modelos para el estudio de la interacción entre granos, y que está en buen acuerdo con datos experimentales, es que la remanencia en partículas nanocristalinas orientadas aleatoriamente y fuertemente acopladas por interacción de intercambio, se incrementa al disminuir el tamaño de grano. Sin embargo, el acoplamiento por intercambio de granos vecinos favorece la nucleación de dominios de inversión lo que conduciendo a una reducción de la coercitividad.

La desviación de los momentos magnéticos del eje fácil local cerca de los límites de grano determina la remanencia y coercitividad en los imanes permanentes nanocristalizados. Una transición lenta de la polarización local J_s , de una dirección de eje fácil a la otra, tiene lugar sobre una longitud característica que resulta de una compensación entre la anisotropía magnetocristalina y la interacción de intercambio.

En el caso ideal de fronteras de grano “limpias” ó libres de alguna fase adicional, el ancho de estas regiones donde los espines se desvían del eje fácil se puede comparar con el ancho de la pared de dominio, lo cual se puede escribir en una primera aproximación como $d_w \approx \pi(A/K_1)^{1/2}$, donde A es la constante de intercambio y K_1 es la primera constante de anisotropía magnetocristalina. Es necesario un número significativo de momentos magnéticos desviados del eje fácil para tener una mejora en el valor de la remanencia. Esta situación se representa esquemáticamente en la figura 14 según el modelo de Schrefl [22] y en ella se puede observar el estado remanente de una nanoestructura ideal. Las áreas sombreadas en esta representación son regiones donde los momentos magnéticos se desvían del eje fácil local por más de 20° (regiones oscuras) y 10° respectivamente. Granos más

pequeños resultarán en un acoplamiento por intercambio más efectivo y una mejora de la remanencia en comparación con la obtenida con partículas no interactuantes.

Otro de los principales resultados derivados del uso de modelos numéricos es que un tamaño de grano lo suficientemente pequeño mejora tanto la remanencia como la coercividad en imanes isotrópicos bifásicos en los que existe una fase magnética dura y otra suave, ambas acopladas. Granos demasiado grandes resultan en un acoplamiento poco efectivo de la fase magnética suave debido al corto alcance de la interacción de intercambio, lo que la hace incapaz de alinear completamente los momentos magnéticos de los granos de esa fase suave. Sin embargo, granos demasiado pequeños puede resultar en una caída de la coercividad debido a las interacciones de intercambio entre granos magnéticamente duros.

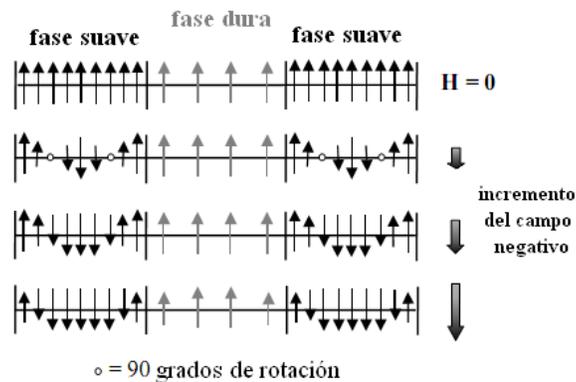


Figura 15. Representación esquemática del modelo unidimensional de la estructura micromagnética de un material nanocompuesto con acoplamiento por intercambio. (tomado de Kneller et al [20])

De esta forma, el objetivo es desarrollar una nanoestructura consistente en granos lo suficientemente pequeños para incrementar la remanencia mientras se preserva un elevado campo coercitivo lo que resultará en productos de energía elevados. Cuando los granos de la fase magnética suave son el doble del tamaño de la pared de dominio de la fase dura se presenta un endurecimiento eficaz por interacción de intercambio de la fase suave según cálculos numéricos realizados por Kneller y Hawig [20]. Para entender esto, los autores propusieron un modelo unidimensional que se muestra en la figura 9. Para esa figura, el estado inicial representa la remanencia de saturación donde todos los momentos magnéticos permanecen alineados a lo largo de una dirección después de quitar el campo magnético necesario para alcanzar ese estado saturado; los restantes estados de equilibrio corresponden a la desmagnetización bajo la acción de un campo inverso H que crece gradualmente. Un tamaño de grano de la fase suave de casi dos veces el tamaño de pared ($2\delta_w$) de la fase magnética dura, dará lugar a que los campos de intercambio entre los granos vecinos más cercanos correspondientes a la fase dura y situados en ambos lados de la fase suave, cubran a ésta completamente y resulte un endurecimiento magnético por un intercambio más efectivo en los granos de la fase suave (alineamiento de los momentos magnéticos).

3.5.4.2 Relación de remanencia de Wohlfarth y curva de Henkel.

El análisis de la relación de remanencia de Wohlfarth [26] dada por la siguiente expresión, puede ayudar a entender la naturaleza de los procesos de magnetización:

$$J_r^d(H_m) = J_r - 2J_r^m(H_m) \quad (57)$$

El primer término del lado izquierdo en esta expresión, $J_r^d(H_m)$, se refiere a la remanencia obtenida después de aplicar un campo inverso, $-H_m$, a partir del estado saturado; J_r es la remanencia del material que corresponde a la saturación ($H_m \rightarrow \infty$); $J_r^m(H_m)$ es la remanencia obtenida después de aplicar gradualmente un campo hasta un valor máximo H_m a la muestra en el estado desmagnetizado y después invertir ese campo hasta llegar un valor de cero. En la figura 16 se muestra un ejemplo de estas medidas para el caso de material magnético que presenta acoplamiento por intercambio.

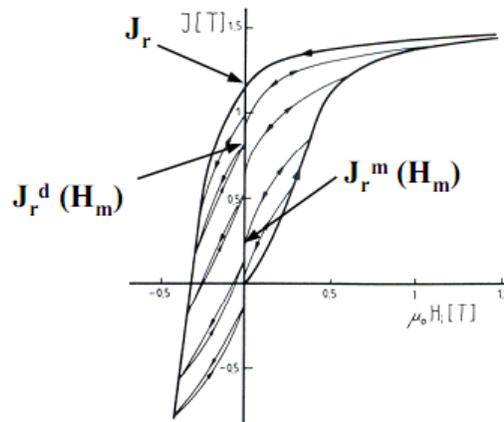


Figura 16. Curvas de magnetización y desmagnetización para un imán bifásico con acoplamiento por intercambio. (tomado de Schneider et al [28])

Para poder aplicar esta relación se tiene que considerar que el sistema bajo estudio debe consistir de un conjunto de partículas uniaxiales monodominio y sin interacción entre ellas, además la muestra debe estar inicialmente en un estado desmagnetizado.

De esta forma, la grafica de $J_r^m(H_m)/J_r$ vs. $J_r^d(H_m)/J_r$ puede resultar en una línea recta como la que se presenta en la figura 17. Esta curva se conoce como curva de Henkel [27] y es una manera elegante de presentar la relación de remanencia de Wohlfarth independiente del campo aplicado. Sin embargo, como la interacción de intercambio implica interacción entre partículas, entonces puede existir una desviación de ese comportamiento lineal como el mostrado en la figura 17.

El mecanismo generalmente aceptado para la inversión de la magnetización en materiales magnéticos bifásicos [20] se puede resumir de la siguiente manera: bajo la acción de un campo inverso, el vector de magnetización de la fase magnética suave rota en dirección del campo aplicado hasta que energéticamente no es posible soportar la magnetización no uniforme en la interfase.

En este punto, la magnetización de la fase magnética dura sufre un cambio irreversible. El *campo crítico* necesario para invertir la magnetización en la fase dura es significativamente

mayor que la coercividad de la fase suave desacoplada, pero menor al de la fase dura y además presenta una fuerte dependencia con la escala microestructural.

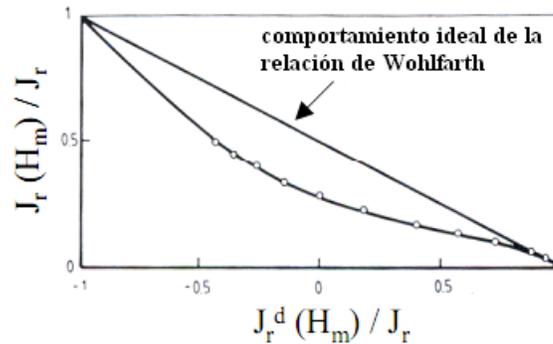


Figura 17. Curvas de Henkel: representación gráfica de la relación de Wohlfarth para un ensamble de partículas monodominio no interactuantes y magnéticamente uniaxiales (línea recta) y la desviación de esa relación, para el caso de un imán bifásico nanocompuesto que presenta acoplamiento por intercambio (tomado de Schneider et al [28])

3.5.4.3 Lazos de retroceso

Dentro del ciclo de histéresis de la figura 16, durante los procesos de desmagnetización provocados por la aplicación de campos negativos ó inversos ($-H_m$), se crean ciclos cerrados conocidos como lazos de retroceso (*recoil loops*) que pueden dar información importante sobre los procesos reversibles e irreversibles involucrados. Estos lazos de retroceso son completamente cerrados en los materiales magnéticos que no presentan acoplamiento por intercambio y en los que si se acoplan pero que a diferencia de los primeros tienen una estructura unifásica; mientras que en los materiales magnéticos compuestos de más de una fase estos lazos son ligeramente abiertos como los mostrados en el segundo cuadrante de la figura 16. Para entender esto se deben analizar los estados micromagnéticos intermedios como los mostrados en la figura 15.

Para un tamaño de grano óptimo en la fase magnética suave, cuando se aplica y se retira un campo magnético inverso menor al *campo crítico* descrito antes, entonces se conduce al sistema de vuelta al estado en donde todos los momentos magnéticos están alineados debido al efecto del acoplamiento por intercambio entre las fases magnéticas suave y dura. Esta rotación reversible de la fase suave, acoplada por intercambio, con campos que no son lo suficientemente grandes para revertir la magnetización de la fase dura fue descubierto por Schneider et al [28] y nombrado “exchange-spring” por Kneller y Hawing [20]. El criterio general para la presencia de este mecanismo en un material magnético es el siguiente: 1) Aunque existen dos fases magnéticas diferentes, la curva de desmagnetización a partir del estado saturado presenta un comportamiento magnético unifásico, 2) Debe existir una relación de remanencia mayor a 0.5 para la polarización de saturación, 3) Los lazos de retroceso presentan un alto grado de reversibilidad con campos por debajo del campo coercitivo.

3.5.4.4 Interacciones magnéticas y la curva δJ

Las interacciones entre granos también se pueden estudiar a través de la gráfica δJ definida como

$$\delta J = (J_r^d(H_m)) - \frac{(J_r - 2J_r(H_m))}{J_r} \quad (58)$$

Esta curva también se conoce como curva δM , y representan la relación de Wohlfarth (ecuación 57) en dependencia del campo magnético aplicado. A través de esta relación se obtiene la desviación de los valores teóricos para $J_d(H_m)$ dados por la relación de Wohlfarth [26]. Dos tipos de interacciones son las responsables de esta desviación: interacciones magnetostáticas e interacciones de intercambio entre granos.

En la literatura especializada sobre el tema, se pueden encontrar diferentes interpretaciones respecto al signo de la cantidad δJ [12,28, 29-35], no obstante eso, la hipótesis de Gao et al [33] respecto al significado de esta desviación para el caso de imanes permanentes nanocompuestos es la más soportada por distintos análisis de datos experimentales y es el criterio empleado en este trabajo. Esta hipótesis establece que para valores positivos de δJ la interacción de intercambio es dominante de mientras que para valores negativos el papel principal lo realiza la interacción magnetostática.

3.6 Materiales Magnéticos

Aunque todos los materiales presentan propiedades de magnetismo débil, normalmente se reserva el nombre de *materiales magnéticos* para aquellos que muestran características de magnetismo intenso. Para que un material posea una magnetización espontánea debe tener momentos magnéticos atómicos permanentes. Si bien todos los átomos de los elementos en la tabla periódica, a excepción de los gases nobles, tienen un momento magnético atómico permanente, es cierto que en general lo pierden cuando se enlazan entre ellos para condensarse en un sólido. Esto se debe a que las capas incompletas, que contribuyen al momento magnético, suelen ser capas de valencia que sufren modificaciones por el enlace. Estas modificaciones consisten en el llenado/vaciado de los orbitales de enlace con la anulación del momento magnético. Solamente los elementos de transición con capas incompletas profundas, no afectadas demasiado por el enlace, mantienen el momento magnético en el estado condensado. Las dos series más importantes de elementos con estas características corresponden a las filas *3d*, metales de transición (T), y *4f*, tierras raras (R), de la tabla periódica. Entre todos los elementos de transición de la serie *3d* solamente hay tres que dan lugar a materiales magnéticos con temperaturas críticas elevadas que mantienen su carácter ferromagnético hasta temperaturas de centenares de grados. Estos elementos son el Fe, el Co y el Ni. Estos elementos constituyen la base de la mayor parte de los materiales magnéticos. El Fe por sus propiedades y su abundancia (3.3% de la corteza terrestre), que lo hace dos órdenes de magnitud mas barato que el Co, es el elemento mas apreciado y el constituyente ideal de cualquier material magnético duro o blando. Los 14 elementos que constituyen la serie *4f* de los lantánidos ó tierras raras son también sistemas ordenados pero con estructuras complejas. Los que son ferro ó ferrimagnéticos tienen el inconveniente de presentar temperaturas de transición que están muy por debajo de la temperatura ambiente, salvo en el caso del Gadolinio. No obstante este inconveniente, al que se debe añadir también su elevado costo, estos elementos han jugado un papel relevante

en los últimos años para el desarrollo de los materiales magnéticos duros. La lista de los diferentes tipos de materiales magnéticos es muy grande a causa del ilimitado número de soluciones sólidas magnéticas y compuestos que pueden obtenerse a partir de elementos magnéticos y no magnéticos.

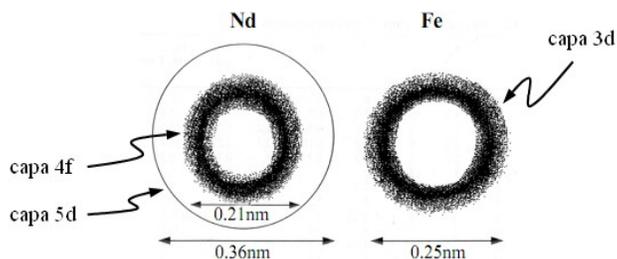


Figura 18 Representación de las capas con electrones no apareados de los átomos de Nd y Fe.

El momento magnético total de un átomo de tierra rara R tiene componentes orbital y de espín. Sin embargo, para el caso del Nd ($Z = 60$) la capa $4f$ no es la más externa del átomo como se muestra en la figura 18. En esa capa $4f$ se localizan 3 electrones con espín no apareado. El acoplamiento por intercambio entre dos átomos R en un sólido es indirecto ya que el traslape directo entre las capas $4f$ de átomos R adyacentes se puede despreciar. La interacción magnética débil con los electrones $4f$ de los átomos vecinos resulta en bajas temperaturas de Curie de los metales ferromagnéticos de tierras raras. De hecho casi todos tienen una T_c por debajo de la temperatura ambiente a excepción del Gd que tiene una temperatura de Curie tan alta como la temperatura ambiente.

En los metales de transición T, los electrones $3d$ están menos localizados que los electrones $4f$ de las tierras raras R, y por lo tanto el momento orbital de los átomos ó iones T es casi completamente eliminado (ó congelado) por la interacción en el sólido. Normalmente el magnetismo de los elementos T en metales y compuestos intermetálicos, se describe en términos de electrones deslocalizados. El Fe se clasifica como un metal ferromagnético débil (a pesar de su momento relativamente grande) debido a que la mayoría de los niveles de espín $3d\uparrow$ están parcialmente ocupados, mientras que el Ni y Co son metales ferromagnéticos fuertes porque no existen huecos en los niveles $3d\uparrow$. De estos tres elementos, el Fe es el elemento $3d$ con el momento de espín por átomo más grande seguido por el Co. Considerando los momentos localizados de los elementos con magnetismo $3d$, el traslape de las funciones de onda de los electrones $3d$ resulta en una fuerte interacción de intercambio directo entre sus momentos y en consecuencia, estos elementos exhiben temperaturas de Curie muy elevadas, T_c (Fe) = 770°C , T_c (Co) = 1127°C y T_c (Ni) = 362°C . El momento de espín de los electrones $3d$ es muy sensible al ambiente químico y puede cambiar sustancialmente en aleaciones metálicas; por ejemplo el momento del Fe, que tiene una densidad de empaquetamiento relativamente grande en los compuestos intermetálicos de tierras raras, es especialmente sensible al espaciado interatómico y al volumen de la red en tales compuestos. Sin embargo, si un elemento de tierras raras R es aleado con otro elemento, habrá una modificación en la anisotropía magnética, pero los

átomos $4f$ retendrán su momento magnético. Al combinar elementos de tierras raras R con alguno de los elementos ferromagnéticos $3d$, se pueden resaltar las mejores características del magnetismo $4f$ y $3d$. Las interacciones R-R en compuestos intermetálicos de tierra rara R y metal de transición T, en general son más débiles en comparación con las interacciones R-T y T-T, por lo que frecuentemente se desprecian. La interacción R-T es indirecta debido a que casi no hay traslape entre las capas $4f$ de los átomos R y las capas $3d$ de los átomos T mientras que los electrones $5d$ se involucran como intermediarios. Por lo tanto, el acoplamiento entre el espín del metal de transición T y el espín de la tierra rara R, será diferente dependiendo del elemento de la tierra rara involucrada. La interacción $4f-5d$ es invariablemente ferromagnética, pero la interacción $5d-3d$ será antiferromagnética cuando la banda $5d$ este ocupada menos de la mitad y la banda $3d$ este ocupada más de la mitad. De esta forma, la magnetización de las subredes tierra rara R y metal de transición T se acoplan paralelamente para las tierras raras ligeras ($J = L - S$) y antiparalelamente para las tierras raras pesadas ($J = L + S$).

En una aleación compuesta por una tierra rara-R y un metal de transición-T, la interacción T-T entre metales de transición domina debido a un traslape directo de las capas $3d$ sobre los sitios vecinos. Esta interacción también se describe por un Hamiltoniano como el dado en la ecuación (34) pero sustituyendo S por S_T , donde S_T es el espín efectivo definido para el elemento de transición a partir de su momento atómico en el sólido:

$$m = gS_T\mu_B \quad (59)$$

En esta expresión $g = 2$, esto es importante porque los átomos $3d$ no son iones con un número entero de electrones ya que la división del correspondiente número entero de electrones ($3d + 4s$) entre las dos bandas conduce a un número no entero de electrones en la banda $3d$, como lo señala la teoría del electrón libre. En el Hamiltoniano correspondiente a la interacción R-R, definida entre tierras raras, se debe considerar las contribuciones debidas al espín y a la órbita, de modo que J sea el número cuántico que se debe emplear.

Es posible establecer una relación entre la integral de intercambio, J_{ex} y la temperatura de Curie, T_C , usando la aproximación de campo medio en combinación con la ecuación (33). En esta aproximación, la interacción de intercambio se reemplaza por un campo molecular que actúa sobre un solo momento generado por todos los otros momentos en el cristal; y entonces la magnetización espontánea de un material ferromagnético se puede aproximar por medio de la función de Brillouin. Considerando un átomo con Z vecinos cercanos conectados por la interacción J_{ex} , y combinando esto con la ecuación (14) resulta la siguiente expresión [36] :

$$T_C = \frac{2zJ_{ex}S(S+1)}{3k_B} \quad (60)$$

Esta expresión se adapta para los metales $3d$ reemplazando S por S_T . Una descripción completa de la magnetización y la temperatura de Curie de los compuestos R-T (tierra rara-metal de transición) debe considerar, además de la interacción dominante T-T, a las interacciones R-T y R-R. Esto normalmente se realiza a través de la teoría del campo molecular usando la función de Brillouin para describir la magnetización de cada subred (modelo de dos subredes); el campo molecular que actúa en un sitio T ó en un sitio R será la superposición de las contribuciones de las subredes T y R. Sin embargo, la ecuación (58)

proporciona el valor correcto para T_c en buena aproximación, considerando solamente la interacción principal T-T.

3.6.1 Imanes permanentes

Dentro de los requisitos que debe cumplir un material magnético para ser considerado un imán permanente está el poseer un ciclo de histéresis amplio, es decir que el área encerrada bajo la curva de polarización magnética (J_r) o densidad de flujo magnético (B) en función del campo magnético (H) sea grande, como se ilustra en la figura 19. Además, considerando la misma gráfica, deben tener una remanencia magnética grande, J_r ó B_r , ó bien que la polarización magnética ó densidad de flujo que permanece luego de quitar el campo aplicado sea grande. También deben tener una coercitividad elevada, H_c , propiedad que mide la resistencia que pone el material en contra del campo de desmagnetización, es decir, es una medida de que tan difícil es desmagnetizar al material. Otro parámetro importante en los imanes permanentes se relaciona con la calidad del imán y normalmente se especifica por su densidad de energía máxima ó producto de energía máximo, $(BH)_{max}$, definido como la superficie del área rectangular más grande que se puede inscribir bajo el segundo cuadrante de la curva de histéresis mostrada en la figura (19). [37].

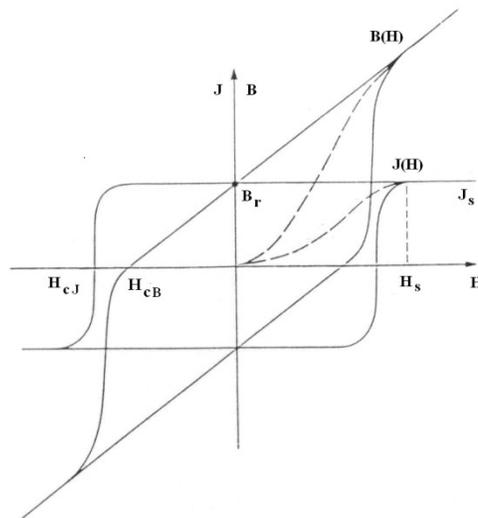


Figura 19. Ciclos B-H y J-H. Se indican la polarización y densidad de flujo remanente, J_r y B_r ($J_r = B_r$); la coercitividad referente a J y B, H_{cJ} y H_{cB} ; así como la polarización de saturación, J_s , y el campo de saturación, H_s . J y B están relacionadas por $B = \mu_0 H + J$.

En la curva B-H la cantidad que normalmente se mide de forma directa es la magnetización (M) del material cuando se aplica un campo externo (H_0). El campo H en la curva M-H es igual al campo aplicado (H_0) corregido por el campo de desmagnetización (H_D). El campo de desmagnetización se debe variaciones en la magnetización ocasionadas por la geometría de la muestra, es decir que $H = H_0 + H_D$ donde $H_D = -NM$ con N entre 0-1. Chen et al. [38] señalan para muestras cilíndricas un valor $N = 1/3$. En el sistema internacional de unidades

la magnetización M , cuyas unidades son A/m, se relaciona con la inducción magnética B , con unidades de Tesla, y con el campo magnético H , con unidades de A/m, a través de la ecuación $B = \mu_0(H+M)$, donde $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ T A/m es la permeabilidad del espacio vacío. La relación entre la magnetización M y la polarización magnética J , con unidades de Tesla, se da a través de la relación $J = \mu_0 M$. Finalmente en la curva M-H la magnetización de saturación (M_s) se refiere a la magnetización máxima que adquiere el material cuando se aplica el campo externo H_0 .

El acero al carbono, desarrollado a finales del siglo XIX, fue el primer material disponible en grandes cantidades para la producción de imanes permanentes. Más tarde se desarrolló un acero al que se le agregó tungsteno y se observó un desempeño magnético ligeramente mejor, este acero se conoció como acero W. Un avance considerable se logró con la introducción del acero al cobalto, conocido también como Acero Honda ó acero Co, en el que casi un 35% de Co sustituyó al Fe en el acero Fe-W-C ó acero W. Sin embargo, debido al costo elevado del Co comparado con el del Fe las aplicaciones tecnológicas como imán permanente de este nuevo tipo de material se desarrollaron muy lentamente.

El siguiente paso en la mejora de los imanes permanentes se logró en 1932 con la introducción del acero MK fabricado por Mishima. Este acero se basó en una aleación de Fe y Ni con pequeñas adiciones de Co y Al. Sus principales ventajas fueron su precio (solo una tercera parte respecto al precio del acero Honda) y un funcionamiento mucho mejor como imán permanente. Investigaciones posteriores revelaron que las composiciones de esa aleación corresponden a regiones de solubilidad sólida completa, sin embargo, las condiciones de equilibrio a bajas temperaturas se asocian a una región bifásica donde existe una fase BCC rica en hierro y otra BCC rica en NiAl que se separan durante el enfriamiento de la aleación a bajas temperaturas.

Los imanes de acero MK se pueden considerar como los precursores de los imanes ALNICO desarrollados solo unos años después, en 1936. La libertad para elegir la composición química y la posibilidad de optimizar el tratamiento térmico de este sistema de aleación eventualmente llevó al desarrollo de la aleación Ticonal G. La microestructura en estos imanes resultó ser anisotrópica y una de las etapas de procesamiento esenciales consistía en un tratamiento térmico en presencia de un campo magnético intenso que ocasionaba un crecimiento columnar de granos ricos en Fe a lo largo de la dirección $\langle 100 \rangle$. En 1949 se logró una mejora de la aleación ALNICO al realizar un proceso de solidificación particular que hizo posible alcanzar cierto grado de orientación en la microestructura. Los lingotes con orientación granular se sometían a un tratamiento térmico en presencia de un campo magnético obteniendo un material magnético llamado formalmente Ticonal GG y eventualmente en 1956 se obtuvo el Ticonal XX. En todos estos imanes permanentes la anisotropía magnética se originaba por la forma de los precipitados ricos en Fe en la microestructura que promovían las propiedades magnéticas duras.

Los materiales con gran anisotropía magnética se obtienen cuando existe una estructura cristalina fuertemente anisotrópica como en el caso de las estructuras cristalinas de simetría

hexagonal y tetragonal. Estos materiales se descubrieron alrededor de 1936 cuando se encontró que la fase tetragonal CoPt presentaba un H_c bastante alto debido a la presencia de una gran anisotropía magnetocristalina intrínseca. Sin embargo, debido a consideraciones de costo se limitó su aplicación como imanes permanentes hasta 1968, año en que Kaneko et al. [39] descubrieron que la coercitividad de este compuesto pasa por un máximo cuando la aleación era tratada térmicamente a 680°C por tiempos de permanencia variables, temperatura por debajo de la temperatura de transformación orden-desorden que confiere a la aleación mejoras en las propiedades magnéticas duras. La transformación durante ese tratamiento térmico ocurre de una fase desordenada cúbica centrada en el cuerpo a una fase ordenada tetragonal centrada en el cuerpo y es la responsable de los elevados valores de coercitividad ($H_c = 700 \text{ kA/m}$) presente en este tipo de aleaciones.

Las ferritas son otro ejemplo más de materiales usados como imanes permanentes dado que presentan una elevada anisotropía magnetocristalina. Son materiales cerámicos que se pueden describir con la fórmula $n(\text{MeO})m(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6$, donde “n” y “m” son números naturales y “Me” es un metal divalente ó una combinación de los metales divalentes Ba, Sr o Pb. Cuando $n = 1$ y $m = 6$ se obtiene la composición $\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$ que representa las ferritas del tipo M. Las más comunes son $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$. Para $n = 3$ y $m = 8$ se obtiene la composición de las ferritas del tipo W en las que normalmente hay dos tipos de metales divalentes involucrados, por lo que la forma más fácil de representarlas es $\text{Me}_1\text{Me}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ donde “Me” puede ser Ba, Sr ó Pb y “Me” que consiste de Fe(II) y grandes cantidades de Mg, Zn, Cu, Ni, Co ó Mn. Ejemplos de ferritas del tipo W son $\text{BaFe}^{2+}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ y $\text{SrZn}(\text{LiFe})_{0.5}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$. La preparación de imanes de ferrita es relativamente fácil y consiste en la trituración de partículas con diámetros por debajo de $1 \mu\text{m}$ seguidas de un sinterizado. Este tipo de materiales son ferrimagnéticos y consisten de distintas subredes de Fe con momentos magnéticos antiparalelos que se alinean mutuamente ocasionando una baja magnetización. Esto no ha limitado la gran variedad de aplicaciones que continúan teniendo debido a su bajo costo de producción.

Los compuestos hexagonales de tierras raras (R) y cobalto del tipo RCO_5 aparecieron como una alternativa para imanes permanentes en 1960, cuando Hubbard et al. [40] encontraron que el compuesto GdCo_5 presentaba propiedades magnéticas duras ($H_c=637 \text{ kA/m}$). Al inicio el interés en este compuesto pasó desapercibido debido a su baja magnetización, propiedad asociada con el acoplamiento antiparalelo entre los momentos de las subredes de Gd y Co. Muchos de los distintos compuestos de tierras raras que presentaban una magnetización considerablemente alta no tenían propiedades magnéticas duras significativas como en el caso del compuesto NdCo_5 , ($H_c=56.9 \text{ kA/m}$) [41], sin embargo Strnat et al. [42,43] en 1966 descubrieron que el YCo_5 tenía excelentes propiedades magnéticas duras con una gran anisotropía magnetocristalina y una elevada temperatura de Curie (630°C). Se pensó que su elevada anisotropía se debía a la subred de cobalto y por esta razón los esfuerzos para preparar imanes permanentes con grandes fuerzas coercitivas y productos de energía se enfocaron en compuestos como el YCo_5 y el LaCo_5 donde el componente de tierra rara (R) en la fórmula RCO_5 no es magnético.

Finalmente, por medio de un método de prueba y error Velge y Buschow [41] encontraron que de todos los compuestos con fórmula RCO_5 , donde $R = \text{Th, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd}$,

Tb, Dy, Ho y Er, el compuesto de Samario era el más conveniente para aplicaciones de imán permanente ya que presentaba el campo coercitivo más elevado ($H_c=1035$ kA/m) en comparación con los demás compuestos. Si bien en aquel tiempo la teoría del campo cristalino ya era bien conocida entre los físicos de bajas temperaturas, ésta aún no había penetrado en la comunidad de científicos en materiales que trabajaban en imanes permanentes. Esto se entendió varios años después, lo que trajo consigo grandes beneficios derivados de la anisotropía en la subred de tierra rara. El compuesto R_2Co_{17} es rico en cobalto y por lo tanto presenta una mayor magnetización de saturación, sin embargo, como la anisotropía de la subred de cobalto no es uniaxial un control cuidadoso sobre la cinética de la reacción de precipitación en el compuesto $SmCo_{7.7}$ permitió compensar entre la elevada magnetización de saturación del Sm_2Co_{17} y la elevada dureza magnética del $SmCo_5$ por medio de la sustitución parcial de cobalto por hierro así como pequeñas cantidades de cobre con zirconio. La aplicación de un tratamiento térmico de endurecimiento por precipitación permitió la obtención de grandes valores de coercitividad como resultado de la formación de partículas de la fase 2-17 (rica en hierro y cobalto) junto con laminillas de otra fase rica en Sm. Los elevados valores de coercitividad que se originaban se debían al anclaje de las paredes de dominio en estas laminillas lo que conducía a productos de energía $(BH)_{max}$ del orden de 260 kJ/m³ como lo reportó Mishra et al. [44] en 1981.

En 1984 la aparición de dos reportes independientes, uno de Croat et al. [45] y otro de Sagawa et al. [46] describían el método de preparación y las propiedades de un nuevo material para aplicaciones de imán permanente empleando dos métodos de obtención diferentes: el colado en cinta por enfriamiento ultra-rápido para el primer caso y metalurgia de polvos para el segundo. Este nuevo material se obtuvo de la combinación entre Nd, Fe y B basándose en el compuesto intermetálico $Nd_2Fe_{14}B$ con estructura tetragonal. Con el uso de la técnica de enfriamiento ultra-rápido se obtenían cintas delgadas que consistían de granos ultrafinos orientados de forma aleatoria con diámetros <100 nm. En el caso de la metalurgia de polvos se obtenían imanes sinterizados anisotrópicos basados en partículas de 10 μ m alineadas. Las propiedades magnéticas fueron: $B_r=0.8$ T, $H_c=1120$ kA/m, $(BH)_{max}=112$ kJ/m³ para el primer caso; $B_r=1.2$ T, $H_c=1000$ kA/m, $(BH)_{max}=288$ kJ/m³ para el segundo. La importancia del compuesto $Nd_2Fe_{14}B$ radica en que su principal componente es el Fe, con un costo mucho menor al Co y que el acoplamiento entre los momentos del Nd y Fe permite alcanzar una magnetización de saturación elevada. Con el descubrimiento de este compuesto inició la búsqueda de nuevos materiales para aplicaciones como imanes permanentes a nivel mundial. El gran número de estudios sobre este compuesto ha permitido la investigación y el desarrollo de formas alternas sustituyendo al metaloide por C ó N [47] y sobre la cinética de crecimiento granular [48] como parámetro crítico del campo coercitivo.

Una consecuencia del auge por el desarrollo de nuevos materiales con propiedades magnéticas duras fue el descubrimiento de diferentes compuestos ternarios cuyas propiedades magnéticas eran muy prometedoras. Entre estos se encuentran los compuestos que incluyen a la fase tetragonal $R_2Fe_{14}C$, isomorfos con $R_2Fe_{14}B$, y los compuestos intersticiales modificados $R_2Fe_{17}C_x$ [49] y $R_2Fe_{17}N_x$ [50] formados a partir de la combinación de C y N con el compuesto R_2Fe_{17} lo que resulta en una mejora de la

anisotropía magnetocristalina del compuesto haciéndolo muy atractivo para aplicaciones como imán permanente.

Además de estos surgieron un gran número de nuevos compuestos ternarios que se pueden caracterizar por la fórmula $RFe_{12-x}M_x$ donde M es un componente estable no magnético como Zr, Hf ó Bi [51]. Estos materiales tienen como base al Fe y son magnéticos. Consisten principalmente en compuestos del tipo $ThMn_{12}$ con estructura tetragonal cuya ventaja principal radica en tener una buena resistencia a la corrosión, aunque es difícil lograr valores de H_c lo suficientemente elevados para usarlos en aplicaciones de imanes permanentes.

3.6.1.1 Tipos de Imanes Permanentes

A partir de 1983, cuando los imanes del tipo $Nd_2Fe_{14}B$ fueron preparados por primera vez en Japón y los Estados Unidos, la producción de imanes de tierras raras, y los del tipo $Nd_2Fe_{14}B$ en particular, han experimentado un crecimiento espectacular. La amplia gama de aplicaciones de estos materiales, desde bocinas hasta instrumentos de alta tecnología para la industria aeroespacial, así como su empleo en nuevas áreas como la visualización por resonancia magnética (MRI por sus siglas en inglés) han promovido su aumento en la producción.

Un área muy prometedora en este sentido es el uso de imanes permanentes en aplicaciones automotrices, particularmente en sistemas de control. La investigación encaminada a optimizar composiciones y las técnicas de procesamiento, condujo a mejorar las propiedades y bajar el costo en la producción de los imanes del tipo $Nd_2Fe_{14}B$, este fue el reto que enfrentaron muchos investigadores dentro de esta área en los últimos años. Tres años después del anuncio de los imanes base $NdFeB$, Keem et al [52] adicionaron pequeñas cantidades de silicio y aluminio a la aleación $NdFeB$ y reportaron una mejora significativa de la remanencia, por encima del límite de Stoner-Wohlfarth, no obstante la estructura isotrópica obtenida por enfriamiento ultra-rápido. Este efecto se atribuyó a un refinamiento del tamaño de grano promedio en el orden de 20 nm.

Clemente et al [53] por su parte propusieron que la mejora en la remanencia se logra de la interacción magnética por intercambio intergranular. Manaf et al [54,55] demostraron que cuando el tamaño de grano promedio se refina por debajo de 35 nm, la remanencia muestra una mejora progresiva y la coercividad se reduce. Además, también demostraron que controlando los parámetros de enfriamiento se obtiene una mejora muy similar en la remanencia a la obtenida con la adición de Si y Al.

En 1988 Coehoorn et al [56] reportaron por primera vez la síntesis de imanes nanocompuestos formados de dos fases magnéticas diferentes, un 85% de fase suave ($73\% Fe_3B$ y $12\% Fe-BCC$) y un 15% de la fase dura ($Nd_2Fe_{14}B$), a partir de la cristalización de aleaciones amorfas obtenidas por enfriamiento ultra-rápido con composición aproximada $Nd_4Fe_{78}B_{18}$, presentando propiedades magnéticas típicas de imanes permanentes ($\mu_0H_C \approx 0.4 T$, $(BH)_{max} = 95 kJ/m^3$). Eckert et al [57] mostraron que de la interacción entre las fases magnéticas suave y dura resultan ciclos de histéresis específicos así como en ciclos de retroceso (recoil loops) muy inclinados [58]. Este tipo de imanes permanentes consisten

principalmente de dos fases ferromagnéticas diferentes que se encuentran mutuamente acopladas por intercambio, una de las cuales es magnéticamente dura para promover un campo coercitivo elevado, mientras que la otra es magnéticamente suave para lograr una elevada polarización de saturación.

La efectividad de un imán permanente requiere de propiedades magnéticas intrínsecas adecuadas aunque esto no es suficiente para garantizar un imán de alta calidad. La relación entre las propiedades intrínsecas y la microestructura del imán determinan su comportamiento magnético. Dependiendo del contenido de tierra rara los imanes permanentes se pueden diferenciar en tipos diferentes como se muestra en la figura 20.

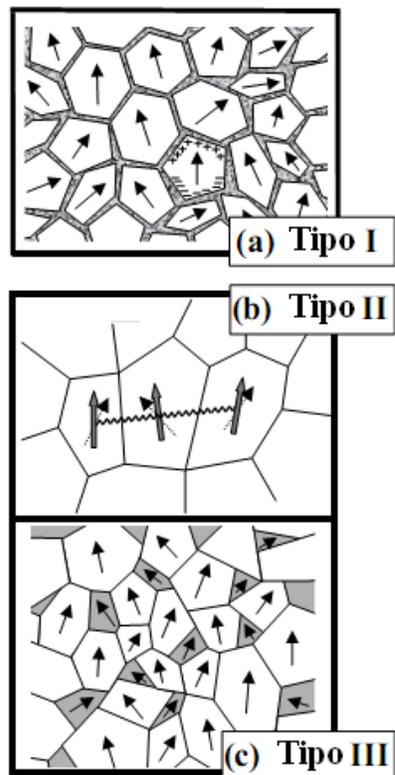


Figura 20. Prototipos de imanes permanentes de tierras raras con estructuras idealizadas. a) Tipo I: imán desacoplado (área gris = interfase paramagnética); b) Tipo II: imán unifásico con acoplamiento por intercambio; c) Tipo III: imán nanocompuesto con acoplamiento por intercambio (las regiones blancas representan la fase magnética dura, las regiones oscuras representan la fase magnética suave). Las flechas indican el eje fácil correspondiente a cada fase.

El tipo I se refiere a imanes ricos en tierra rara que están constituidos por granos desacoplados separados por una interfase paramagnética lo que resulta en valores elevados de coercitividad. Los del tipo II son imanes basados en composiciones estequiométricas bien definidas donde los granos se encuentran acoplados por interacción de intercambio lo que resulta en valores elevados de remanencia. Los del tipo III son imanes nanocompuestos

constituidos por dos fases magnéticas diferentes, una magnéticamente suave y otra magnéticamente dura acopladas mutuamente por interacción de intercambio.

El tipo III es el imán que ha recibido mayor atención en los últimos años debido a que puede presentar valores muy elevados de $(BH)_{\max}$ para contenidos relativamente bajos de la fase magnética dura, como si se tratara de un imán compuesto de una sola fase, además de mejoras en la remanencia debido a la elevada polarización de saturación de la fase magnética suave y al efecto del acoplamiento por intercambio entre los granos magnéticos suaves y duros. Este efecto resulta en valores de remanencia mayores a aquellos predichos para sistemas formados de partículas monodominio no interactuantes con orientación isotrópica y magnéticamente uniaxiales, en el que el límite $J_r/J_s = 0.5$ no se puede exceder.

3.7 Aleaciones amorfas

Existen un gran número de aleaciones multicomponentes que obtenidas por colado en molde pueden alcanzar el estado amorfo con velocidades de enfriamiento relativamente lentas de entre 10^1 y 10^2 K/s, lo que contrasta con las velocidades de enfriamiento del orden de 10^6 K/s requeridas para el colado de cintas por solidificación ultra rápida de aleaciones metálicas amorfas ó vidrios metálicos [59]. A diferencia de las cintas amorfas, en las que sólo se pueden obtener espesores de unas cuantas micras, las aleaciones amorfas coladas en forma cilíndrica pueden alcanzar algunos milímetros de diámetro manteniendo el desorden estructural por lo que también son consideradas vidrios metálicos. El interés que estos materiales despertaron en la comunidad científica se debe en gran medida a la diversidad de sistemas de aleación multicomponente amorfificables con la posibilidad de modificar propiedades específicas, así como al uso de rapidezces de enfriamiento relativamente lentas que permiten amorfificar a partir del estado líquido como resultado de la gran habilidad para la formación vítrea (GFA) que estos materiales poseen. Esta habilidad es una medida de la capacidad que tiene una aleación para alcanzar el estado vítreo suprimiendo la reacción de nucleación y crecimiento de la fase cristalina en la región de líquido super-enfriado localizada entre la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (T_m). El cociente de estas dos temperaturas define un parámetro importante en los sistemas de aleación amorfificables que se conoce como temperatura reducida de transición vítrea (T_g / T_m). La región del líquido super-enfriado se define como $\Delta T_x = T_g - T_x$ donde T_x se refiere a la temperatura de cristalización. La importancia de esta región y de la temperatura reducida de transición vítrea radica en que para valores grandes en estos dos parámetros se promueve la habilidad de las aleaciones amorfas para la formación vítrea [60].

Existen tres reglas empíricas que determinan cómo lograr esta GFA en aleaciones metálicas. Estas reglas son: 1) *Los sistemas de aleación deben ser sistemas multicomponentes con más de tres elementos.* 2) *Debe existir una diferencia significativa de $\approx 12\%$ en el tamaño de los átomos de los principales elementos constituyentes.* 3) *Las entalpías de mezclado entre elementos deben ser negativas.* Respecto a este último punto es importante señalar que la entalpía de mezclado (también llamado calor de mezclado) es el calor absorbido ó liberado tras la mezcla de dos sustancias químicas (no reactivas). Cuando la entalpía de mezclado es positiva, la mezcla es endotérmica mientras que si la entalpía es negativa la mezcla es exotérmica. En una mezcla ideal la entalpía de la mezcla es cero.

3.7.1 Magnetismo en amorfos

Las aleaciones amorfas tienen una estructura no cristalina fuera de equilibrio producida por técnicas de procesamiento a de solidificación rápida. El magnetismo, como muchas otras propiedades de los sólidos, no requiere del arreglo periódico de los átomos en una red cristalina. Antes del auge por este tipo de materiales en el desarrollo de la ciencia y tecnología, la mayor parte de las teorías relacionadas con los fenómenos magnéticos, implícita o explícitamente, consideraban necesaria la existencia de orden de largo alcance en la disposición de los átomos.

Para que un material sea magnético, sólo requiere la existencia del momento magnético y la presencia de la interacción de intercambio para ordenar los momentos magnéticos atómicos. Ambos requisitos se presentan en los materiales amorfos. [61]. Sin embargo, la presencia del desorden atómico en estos materiales induce una distribución tanto en los momentos magnéticos como en el acoplamiento de intercambio entre pares de átomos, pero ninguno de éstos destruye el orden magnético colectivo siempre y cuando la integral de intercambio no cambie su signo [61,62]

Trabajos de la literatura especializada sobre medidas de la magnetización en aleaciones amorfas binarias compuestas de metal de transición-metaloide han demostrado que la presencia del metaloide reduce el valor del momento magnético atómico relativo al valor del metal de transición puro [62]. Esta reducción también se presenta en el caso de aleaciones cristalinas y en este caso se explica por la transferencia de carga del metaloide al metal de transición [62], para el caso de las aleaciones amorfas algunos autores proponen una explicación similar [63].

Diferentes estudios han demostrado que el momento magnético promedio en aleaciones amorfas se determina principalmente por el ambiente químico de la misma forma que en las aleaciones cristalinas; pero además el desorden estructural puede conducir a una gran variedad de ambientes químicos que pueden afectar drásticamente el momento magnético [61]. Además del cambio en el momento magnético promedio, la presencia de átomos magnéticos que no presentan equivalencia química produce una distribución de momentos magnéticos [62,64]. En las tierras raras la distribución de momentos es menor debido a que la capa *4f* está más alejada de los átomos vecinos [62], a diferencia de esto, el momento magnético de un ión Fe depende de los sitios cristalográficos en las aleaciones cristalinas.

La espectroscopía Mössbauer permite obtener información muy local sobre los momentos magnéticos, dependiendo de la ocupación de sitios en la red, a través de la medición de campos hiperfinos. Como ejemplo de esto, en la fase tetragonal $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ hay seis sitios cristalográficos distintos de Fe. El momento magnético de cada sitio se puede estimar a partir de su campo hiperfino, el cual depende de manera crucial del medio ambiente local. En general se asume que los sitios de Fe, caracterizados mayor número de átomos de Fe como vecinos más cercanos, conducen al mayor momento magnético en la fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [65]. Por otra parte, se ha reportado que el Fe, con menos de seis átomos de Fe como vecinos más cercanos, en la aleación amorfa $\text{Y}_{1-x}\text{Fe}_x$ no presenta características magnéticas con lo que se demuestra una clara indicación de la extrema sensibilidad del Fe con el ordenamiento atómico de corto alcance [61].

En las aleaciones amorfas, además de la distribución de momentos magnéticos causada por la no equivalencia de sitios, prevalece la distribución de interacciones de intercambio debido a distancias no equivalentes entre vecinos cercanos [61,62,64]. Esto se debe a que la interacción de intercambio depende de la distancia entre los átomos magnéticos y en un material amorfo las posiciones de los iones magnéticos se desvían ligeramente de la distancia interatómica promedio. Se supone que esa distribución de las posiciones atómicas es lo suficientemente pequeña como para que no se destruya el orden ferromagnético [62]. Sin embargo, si la distribución es lo suficientemente amplia como para abarcar un número suficiente de interacciones antiferromagnéticas, la fase ferromagnética se vuelve inestable lo que resulta en una fase aleatoria no colineal [62,66].

Pero incluso cuando sólo existe intercambio ferromagnético, no se observa una transición magnética T_C bien definida debido a su dependencia con la integral de intercambio, la cuál es muy sensible con las distancias entre átomos vecinos [61]. Otra fuente de variación de la temperatura de Curie es la alteración del orden químico de corto alcance, por lo tanto, ambos tipos de desorden, químico y estructural, afectan el comportamiento de la T_C en los materiales amorfos.

Los materiales amorfos ferromagnéticos presentan dominios magnéticos en los que la magnetización tiende a seguir un eje fácil local que puede ser establecido por los esfuerzos internos ó por la forma de la muestra [67]. Por otro lado, la coercitividad y la remanencia son propiedades sensibles a la estructura, y tanto el desorden atómico como la ausencia de periodicidad en los sólidos amorfos pueden modificar considerablemente estas propiedades respecto a las de los materiales cristalinos [68,69]. Las aleaciones amorfas en su mayor parte están libres de defectos cristalinos, no hay dislocaciones y tampoco límites de grano que puedan anclar a las paredes de dominio, lo que resulta en una coercitividad de valor pequeño en estos materiales.

Otro efecto importante de la falta de periodicidad ocurre en el comportamiento de la anisotropía magnetocristalina. No hay constante de anisotropía alguna que se puede atribuir a una aleación amorfa de alguna composición en particular, sin embargo, el orden atómico local de estas aleaciones varía en direcciones diferentes lo que da lugar a una anisotropía aleatoria que juega un papel muy importante en el desarrollo de las propiedades magnéticas [61,70]. La orientación y fuerza de esta anisotropía varía con la posición, de ahí el nombre de anisotropía aleatoria. La facilidad ó dificultad de llegar a la saturación en alguna dirección, en un material amorfo, también se ve afectada por la forma de la muestra, por la anisotropía inducida por esfuerzos, y por la anisotropía inducida por el campo aplicado. Todos estos factores juegan un papel importante en los materiales magnéticos amorfos.

3.7.2 Materiales magnéticos base Nd

El descubrimiento y el desarrollo de materiales para usos como imanes permanentes es un componente vital de la investigación en magnetismo. Desde la perspectiva de la física básica esta actividad está motivada por el desafío de una mejora en propiedades tales como la remanencia, la coercitividad, y la temperatura de Curie; así como en la comprensión de los mecanismos fundamentales que controlan estas propiedades. En el lado tecnológico, el

impulso en este tipo de materiales es generado por el creciente número y diversidad de imanes duros requeridos. Durante las últimas décadas, el producto de energía se incrementó tanto en los materiales R-T (tierra rara-metal de transición) en donde el componente R proporciona la mayor parte de la anisotropía magnetocrystalina responsable de la coercitividad en el material, mientras que la magnetización surge principalmente del elemento T [71]. El descubrimiento de los imanes $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ evolucionó desde los primeros estudios realizados sobre aleaciones binarias R-Fe obtenidas por solidificación ultrá-rápida [72-77]. Los trabajos posteriores sobre materiales amorfos y fases cristalinas metaestables a partir de precursores R-T fueron motivados por el hallazgo de Clark sobre el compuesto $\text{Tb}_{0.33}\text{Fe}_{0.67}$ con una fuerza coercitiva de 0.3 T obtenido luego de un tratamiento térmico controlado [72]. Con la hipótesis de que las aleaciones binarias base Fe no eran tan prometedoras, el interés se había centrado en la fase ternaria $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ debido a sus excelentes propiedades intrínsecas [45,78-86].

Las propiedades magnéticas duras de la fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ están fuertemente ligadas a su microestructura, que por lo general se caracteriza por una dispersión fina de partículas monodominio orientadas, obtenidas por un tratamiento térmico apropiado [86-89]. Desde el descubrimiento de esta fase, muchos autores se han dedicado a entender y mejorar aún más las propiedades magnéticas con diferentes adiciones y métodos de preparación [65, 90].

El sistema Nd-Fe junto con Sm-Co, es el sistema binario de tierras raras-metal de transición más importante para la fabricación de materiales magnéticos. Desde el año de 1935 se había reportado una coercitividad de 0.45 T en aleaciones Nd-Fe ricas en Nd [100]. Los avances posteriores para la obtención de materiales magnéticos duros basados en la fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ revivieron el interés por los intermetálicos del sistema Nd-Fe. En las tres últimas décadas se han realizado extensos estudios sobre la síntesis y caracterización de las diferentes fases estables y metaestables del sistema de aleación de Nd-Fe [101-117]. El hierro, en comparación con Ni y Co forma menos compuestos cuando se combina con tierras raras [118,119]. El tamaño del Fe es comparable al del Co y Ni pero ésta no es la única consideración importante para la formación de fases R-Fe ya que, además del tamaño atómico debe existir una contribución electrónica significativa para la estabilidad de los compuestos R-Fe.

La información disponible sobre las fases del sistema binario Nd-Fe es muy limitada. Reportes de diferentes investigadores presentan resultados contradictorios sobre la presencia de estas fases y de esos resultados se pueden resumir que: (1) las fases son metaestable ó se “estabiliza” por las impurezas presentes y por lo tanto no puede ser observadas por todos los autores, (2) las condiciones experimentales bajo las cuales se forman estas fases no están bien definidas. Como un ejemplo de esto, la fase cúbica NdFe_2 reportada por diferentes autores no se puede obtener tan fácilmente [112, 115-117]. Sin embargo, se ha podido obtener un compuesto metálico con esa relación Nd:Fe cuando se introduce oxígeno al sistema ó por sustitución parcial de Fe por Co [82,122,123]. El diagrama de fases del sistema binario Nd-Fe que se presenta en la figura 21 muestra sólo un compuesto intermetálico estable, el $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ [108] en la parte (a) de esa figura. Además, una fase más, $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$, se incluye en la parte (b) de la misma figura [109]. En este sentido, el eutéctico rico en Nd, descrito como $\text{Nd} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ en la parte (a) o como $\text{Nd} + \text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ en la parte (b), por lo general es mucho más complejo.

La simple descripción de la reacción $L \leftrightarrow Nd + Nd_2Fe_{17}$ ó $L \leftrightarrow Nd + Nd_5Fe_{17}$ no es la más adecuada, puesto que las aleaciones ricas en Nd de ese sistema presentan propiedades magnéticas duras a temperatura ambiente con valores de coercitividad de aproximadamente 0.4 T [100,102,103,116,124-126]. Ambas fases eutécticas, Nd_2Fe_{17} y Nd_5Fe_{17} , exhiben una anisotropía con el plano basal como dirección fácil y como resultado de esto presentan un comportamiento magnético blando. Por lo tanto, la elevada coercitividad presente en las aleaciones ricas en Nd del sistema Nd-Fe no se puede correlacionar con ninguna de las fases: Nd_2Fe_{17} y Nd_5Fe_{17} . Las propiedades magnéticas duras observadas en las aleaciones ricas en Nd que se obtienen en bulto, del sistema Nd-Fe, por lo general se relacionan con la presencia de una fase metaestable llamada A1 de tipo eutéctico muy fina [106-109,116]. Además de los intermetálicos Nd_2Fe_{17} y Nd_5Fe_{17} se ha reportado la formación de algunas otras fases metaestables bajo condiciones diferentes [105].

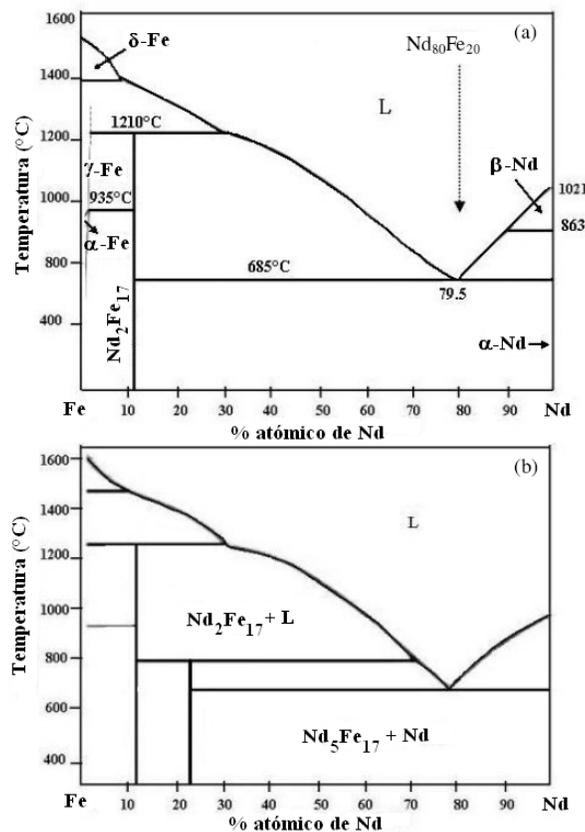


Figura 21. (a) Diagrama binario del sistema Nd-Fe que muestra solo el compuesto intermetálico estable, el Nd_2Fe_{17} [108]. (b) Diagrama de fases revisado que muestra la fase hexagonal Nd_5Fe_{17} [109].

3.7.2.1 Fases del sistema Nd-Fe

El Nd existe en tres formas alotrópicas diferentes de manera estable bajo diferentes condiciones de presión y temperatura [127]. A temperatura ambiente el Nd tiene una doble estructura hexagonal compacta (HCP) y presenta dos temperaturas de Néel: $T_N = 19.9$ K, para el ordenamiento magnético de los sitios hexagonales, y $T_N = 7.5$ K, como la temperatura de ordenamiento de los sitios cúbicos [128]. A una presión de 50 kbar el Nd

forma una estructura FCC ferromagnética con una temperatura de Curie $T_C = 29$ K [127]. En la mayoría de las tierras raras se presenta una transformación a la estructura BCC antes de la fusión [127].

Hasta antes del año 1990 en el sistema binario de Nd-Fe sólo se conocía una fase intermetálica estable, la fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ [108]. Esta fase cristaliza en una estructura romboédrica con parámetros de red $a = 0.857$ nm y $c = 1.246$ nm. Presenta un plano fácil de anisotropía lo que la hace inapropiada para aplicaciones de imán permanente. Otro inconveniente es su baja T_C , de aproximadamente 335 K [129]. Los compuestos con fórmula R_2Fe_{17} son estables en todas las tierras raras ligeras y presentan valores de magnetización elevados (por ejemplo, $192 \text{ Am}^2/\text{kg}$ para el $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$) debido a su gran contenido de hierro, sin embargo, sus valores de T_C son significativamente bajos.

En el sistema Sm-Fe Katter reportó una fase metaestable con estructura hexagonal del tipo TbCu_7 cuando preparaba compuestos basados en la fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ utilizando la técnica de enfriamiento ultrarápido por colado en cinta sobre una rueda de cobre con rapidez de giro del orden de 15 m/s [130]. A mayor concentración de Sm ó menor rapidez de giro en la rueda la estructura en las muestras obtenidas cambiaba al tipo $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ siendo magnéticamente suaves a diferencia de las del tipo TbCu_7 con coercitividad del orden de 0.2 T. Al igual que en otros compuestos R-T la estructura TbCu_7 se puede derivar a partir del compuesto RT_5 (con estructura tipo CaCu_5), mediante la sustitución de átomos de R con pares de T. En la estructura TbCu_7 esta sustitución se lleva a cabo de manera aleatoria y por lo tanto se puede considerar como un derivado de la estructura 2:17 sin ordenamiento de largo alcance, por lo que a veces también se describe como una estructura desordenada de tipo R_2T_{17} . Algunos autores han informado que los compuestos metaestables RFe_7 pueden sintetizarse en toda la serie de las tierras raras mediante aleado mecánico seguidas de un tratamiento térmico adecuado [114]. Todos los compuestos de tipo RFe_7 puede absorber una gran cantidad de nitrógeno y los nitruros resultantes presentan coercitividades considerablemente mayores en comparación con la de sus compuestos originales [130]. En el sistema de Nd-Fe la fase NdFe_7 no se forma bajo condiciones de equilibrio, sin embargo, se puede estabilizar por adición de Ti en forma de aleaciones en bulto obtenidas por colada, aunque se descompone a temperaturas por debajo de 1073 K [105]. La fase metaestable NdFe_7 es un compuesto hexagonal con magnetización de saturación de $111 \text{ Am}^2/\text{kg}$, y una T_C de 393 K [114].

La fase R_6Fe_{23} es un compuesto metaestable si R es una tierra rara ligera. Sin embargo, el Fe forma el compuesto estable FCC, R_6Fe_{23} (con estructura tipo $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$) con la mayor parte de las tierras raras pesadas. Liao et al reportaron la presencia de la fase metastable $\text{Nd}_6\text{Fe}_{23}$ en cintas de composición $\text{Nd}_{33}\text{Fe}_{67}$ obtenidas por enfriamiento ultrarápido cuando se tratan térmicamente con velocidades de calentamiento rápidas [104]. Esta fase presenta una estructura FCC con un parámetro de red de 1.152 nm y una T_C de 515 K. Luego de este trabajo no hay informe alguno que confirme la formación de esta fase.

En el diagrama de fases de Nd-Fe mencionado antes, reportado por Landgraf et al., se incluye la nueva fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$, estable por debajo de 1040 K [109]. Esta fase se obtiene a partir de una fase de Nd-Fe metaestable mediante tratamiento térmico a temperaturas de alrededor de 873 K y durante 24 h. La fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ se ha observado en aleaciones Nd-Fe

coladas. Su presencia se debe a la cinética de reacción lenta para una reacción peritética. Un método alternativo para obtener la fase Nd₅Fe₁₇ es un tratamiento térmico prolongado a 873 K en aleaciones Nd-Fe ricas en Fe. El patrón de difracción de esta fase presenta múltiples picos que hacen difícil indexarla [105]. Moreau et al. realizaron análisis estructural completo de esta fase partiendo de una celda hexagonal con parámetros de red de $a = 2.021$ nm y $c = 1.232$ nm, y 12 unidades fórmula por celda unitaria. En el análisis se reportó un arreglo atómico complejo con un alto grado de segregación de los átomos de Nd y Fe [113]. La fase Nd₅Fe₁₇ presenta un plano fácil de anisotropía y es magnéticamente blanda, con ordenamiento ferromagnético, T_C de 503 K y magnetización de 162 Am²/kg [131].

En los primeros estudios sobre el sistema Nd-Fe se señaló la existencia de la fase cúbica NdFe₂, y de dos eventos térmicos en el eutéctico rico en Nd determinados por análisis térmico diferencial (DTA) [132,133]. Al mismo tiempo, diferentes compuestos de fórmula RFe₂ fueron sintetizados en experimentos de alta presión que apoyaron la existencia de esta fase [112]. La necesidad de una alta presión se relaciona con el tamaño de los elementos de tierras raras ligeras. En base a esto, una relación de radio atómico ideal para la formación de la fase es 1.225. Para los intermetálicos R-Fe esta relación oscila entre 1.51 (La-Fe) y 1.38 (Lu-Fe), siguiendo la tendencia a la contracción de los lantánidos. A fin de ajustar a la relación de radios ideales, cuando se forma un compuesto los átomos R se contraen y los átomos de Fe se expanden. Por lo tanto, la modificación en el tamaño atómico será grande para los compuestos de las tierras raras ligeras. Esta es la razón principal por la que muchos compuestos RFe₂ de tierras raras ligeras no se producen a presión ambiente. Trabajos posteriores verificaron que la fase NdFe₂ no era estable, y en su lugar comprobaron la formación de la fase hexagonal Nd₅Fe₁₇ [109]. Santos et al. han reportado la formación por reacción peritética de los compuestos NdFe₂ y PrFe₂ en las muestras solidificadas direccionalmente [117,120], sin embargo, la estructura cristalina y las propiedades magnéticas de la fase NdFe₂ permanecen aún sin identificar.

Diferentes investigadores han reportado cierta evidencia sobre la existencia de fases estables con oxígeno que pueden contribuir al anclaje de las paredes de dominio en algunos materiales magnéticos [82]. Ping et al. reportaron sobre una fase de composición aproximada Nd₂₉Fe₆₆O₅ y estructura hexagonal con $a = 2.021$ nm y $c = 1.235$ nm que es magnéticamente dura con una T_C de 504 K [133]. Para entender el papel que juega el oxígeno en la estabilización de esta fase dentro del sistema binario Nd-Fe, Schneider et al. prepararon dos aleaciones hipereutécticas de Nd-Fe usando una técnica conocida como sinterización por reacción con contenidos de oxígeno controlados [134]. En su trabajo pudieron observar dominios magnéticos en una fase de composición aproximada Nd₆₅Fe₃₀O₅ con una T_C de 508 K. Por su parte, Chen et al. identificaron una fase tetragonal de composición aproximada Nd₃₄Fe₆₀O₆ y con parámetros de red $a = 0.771$ nm y $c = 2.228$ nm, proponiendo además la existencia de un vínculo común entre la fase metaestable magnética dura y la fase estable Nd-Fe-O [122].

En 1935 Drozzina informó sobre una aleación rica en Nd del sistema Nd-Fe, en la que se presentó la coercitividad a temperatura ambiente más alta (0.43 T) conocida hasta entonces [100]. La fase responsable de esta elevada coercitividad en aleaciones “as-cast” ricas en Nd del sistema Nd-Fe se llamó fase A1 y en ocasiones también identificada como ϵ [103,106-109]. Es difícil de lograr su formación ya que es una fase muy fina de tipo eutéctico que se

transforma en la fase estable $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ después de un tratamiento térmico a 873 K [103]. La elevada coercitividad observada en las aleaciones Nd-Fe se obtiene sólo si se enfrían con una rapidez superior a cierto valor crítico [109]. Las aleaciones preparadas con rapidez de enfriamiento menores al valor crítico muestran propiedades magnéticas blandas. La presencia de la fase A1, con una T_C de 518 K, se ha podido confirmar en las aleaciones del tipo Nd-Fe en el estado “as cast” ó en bulto cuando se obtienen por colada, así como en las aleaciones Fe-B [135] del mismo tipo. Muchos grupos de investigación han estudiado las propiedades magnéticas de la fase A1 en aleaciones de diferentes composiciones [102,103, 107,116,124,126]. Esta fase tiene una estructura eutéctica fibrosa (acicular) muy fina en aleaciones ricas en Nd del Nd-Fe o en aleaciones ternarias Nd-Fe-B[103,109,125].

3.7.2.2 Sistema Ternario Nd-Fe-Al

Un planteamiento importante sobre las aleaciones con alta GFA está en aceptar si son verdaderos vidrios metálicos en el sentido de carecer completamente de orden atómico periódico de largo alcance, ó si poseen un orden atómico de corto alcance [136]. En el caso particular del sistema de aleación $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$, se ha comprobado que permite la obtención de un material con un desorden estructural importante luego de la solidificación cuando se obtiene por colado en molde de cobre dentro de un intervalo de composición muy extenso (20-40%Fe y 10-30%Al). Esto se debe a los intervalos extensos de composición en los que se presenta la formación de una fase amorfa en los sistemas binarios Nd-Fe y Nd-Al, lo que favorece el desarrollo de una GFA elevada por disolución del aluminio en el sistema durante la fusión y que a su vez posibilita la fabricación de aleaciones amorfas en bulto por métodos de solidificación convencionales [137].

La disolución del aluminio en la aleación satisface el cumplimiento de las tres reglas empíricas identifican la existencia de esta habilidad para la formación vítrea:

- 1) La aleación Nd-Fe-Al es multicomponente
- 2) Existe una diferencia en el radio atómico de los elementos 0.182 nm (Nd), 0.143 nm (Al), 0.126 nm (Fe)
- 3) Se tienen valores grandes y negativos para el calor de mezclado en los pares atómicos del sistema: Al-Nd -38 kJ/mol, Al-Fe -11 KJ/mol y Fe-Nd -39.65 kJ/mol. [138]. En la figura 22 se muestra el diagrama ternario correspondiente al sistema de aleación NdFeAl y los intervalos de composición variable donde ocurre la formación vítrea cuando el enfriamiento de la aleación fundida es ultra-rápido [139].

Algunas de las técnicas reportadas para la fabricación de aleaciones en bulto del sistema NdFeAl son: a) colado por inyección de en molde de cobre, b) colado por succión en molde de cobre y c) colado por rotación.

En la primera de estas técnicas, la aleación se funde por inducción dentro de un crisol de cuarzo y se inyecta dentro de un molde para obtener la forma de barra con un diámetro determinado típicamente del orden de 2 mm -10 mm de diámetro con longitudes de hasta 50 mm. En la segunda técnica, la forma final se obtiene al succionar sobre un molde la aleación fundida dentro del horno de arco eléctrico para obtener una geometría determinada que puede ser cilíndrica, de cono ó un disco de dimensiones milimétricas. Para la tercera técnica, el colado por rotación es una técnica de enfriamiento ultra-rápido. Consiste en fundir la aleación por inducción dentro de un crisol de cuarzo e inyectarla a presión sobre

una rueda de cobre que gira con una velocidad determinada. Por este método se pueden obtener materiales amorfos en forma de cintas de diferentes tamaños y espesores, típicamente de 15 μm a 40 μm de espesor y varios centímetros de longitud

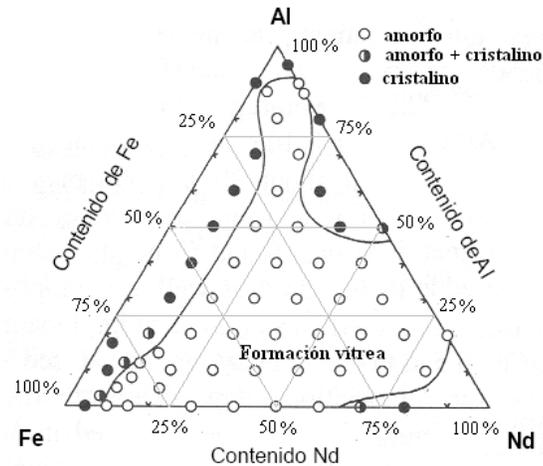


Figura 22. Diagrama ternario del sistema NdFeAl que indica las regiones de composición variable donde ocurre la amorfización por enfriamiento ultra-rápido [139].

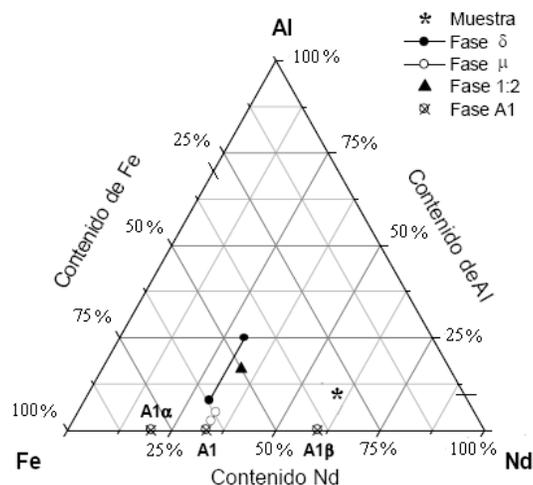


Figura 23. Diagrama ternario del sistema NdFeAl donde se indica la composición de la aleación fabricada (* Muestra = $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$) y de algunas fases relevantes del sistema [139].

La característica principal que cada método de obtención confiere a la aleación es el grado de desorden atómico debido al enfriamiento a partir del estado líquido. Este grado de desorden viene acompañado de una relajación estructural que disminuye conforme aumenta la rapidez de enfriamiento. El criterio sobre la relajación estructural en aleaciones amorfas conocidas como vidrios metálicos en bulto (BMG) se apoya en los resultados obtenidos sobre entalpías de relajación estructural de la aleación amorfa ó BMG del tipo $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Co}_3\text{Ni}_9\text{Cu}_{18}$ en los que se reporta una disminución en el valor de esta entalpía al pasar de 683 J/m^3 para el caso de cintas coladas por rotación usando una velocidad

tangencial de 30m/s hasta un valor de 147 J/m^3 para el caso de cilindros colados en molde de cobre [140].

Cuando la rapidez de enfriamiento en este tipo de aleaciones es baja, se generan defectos estructurales y una marcada inhomogeneidad composicional, lo que resulta en la formación de fases fuera del equilibrio que confieren a estas aleaciones, propiedades únicas cuando se completa la solidificación. En el diagrama de fases del sistema NdFeAl mostrado en la figura 23 se presentan algunas de las fases más relevantes reportadas en la literatura especializada y la ubicación de la composición correspondiente a la aleación $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$.

La fase 1:2 es una fase del tipo $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Al})_2$ con estructura tetragonal. Es una de las fases metaestables del sistema NdFeAl que se forma con mayor frecuencia durante el enfriamiento rápido de estas aleaciones [141]. La fase δ es una fase ternaria que tiene una composición aproximada $\text{Nd}_6\text{Fe}_{13-x}\text{Al}_{1+x}$ ($2 < x < 5.5$) y es una de las fases estables reportadas en este sistema además de las fases Nd_3Al , Nd_2Al , $\text{Nd}_3\text{Fe}_{17}$ y $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ también conocida como fase Ψ de composición $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Al}_x$ [142]. La fase A1, es una fase compuesta formada de una fase rica en Fe, denotada como A1_α ($\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{80}$), y otra rica en Nd, denotada por A1_β ($\text{Nd}_{40}\text{Fe}_{60}$). La fase A1 no se puede detectar por DRX ya que posee una estructura muy fina [143]. La fase μ es otra fase ternaria estable en el sistema NdFeAl pero con menor contenido de aluminio y tiene una composición $\text{Nd}_{33.3}\text{Fe}_{66.7-x}\text{Al}_x$, ($2.5 < x < 5$) con una estructura cristalina muy compleja que consiste de un apilamiento de planos con período espacial muy grande, típico en politipismos, en donde cada plano está constituido por arreglos de unidades hexagonales. Debido a lo complicado de esta estructura los patrones de DRX son también muy complejos y aún no están bien determinados, de modo que esta fase es difícil de identificar con esta técnica [144].

4. SÍNTESIS DE LA ALEACIÓN

4.1 Preparación

Como materiales de partida se usaron Fe 99.98%, Al 99.9%, Nd 99.9% todos ellos de la marca comercial Aldrich. Se prepararon muestras de 3 gramos de la composición base $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$. Para fabricar la aleación se empleó un horno de arco eléctrico que cuenta con atmósfera controlada de argón y un sistema de vacío (ver figura 24). Antes de la fundición, los componentes se sometieron a un proceso de vacío previo, a fin de evitar su oxidación, luego del proceso de vacío se fundió un botón de titanio para la captura del oxígeno remanente. La aleación se obtuvo con forma de botón y su masa se verificó en una balanza de precisión para descartar una pérdida significativa de aluminio en la mezcla debido a la marcada diferencia en las temperaturas de fusión de los elementos. Para evitar esto se colocó primero el aluminio y sobre él los otros elementos. Para comprobar la estequiometría original de la aleación se realizaron análisis por Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS) en todas las muestras obtenidas.

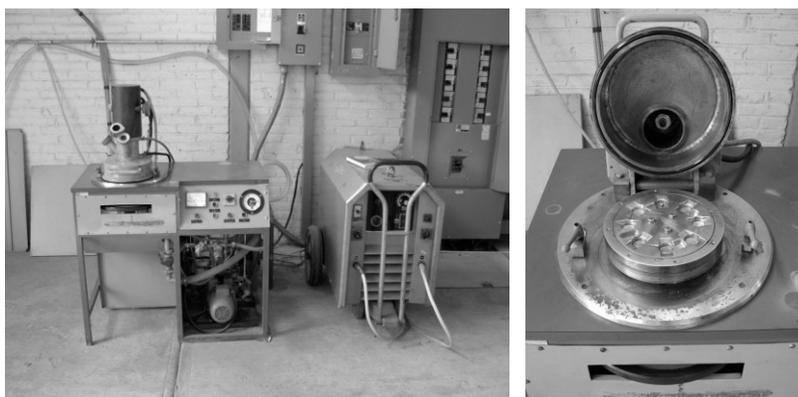


Figura 24. Horno de Arco Eléctrico empleado para fundir las aleaciones.

4.2 Obtención de barras cilíndricas

La aleación en forma de botón se colocó dentro de un tubo de cuarzo para un nuevo proceso de fundido por inducción, empleando una fuente de poder Linn High-Therm, modelo HFG12 que trabaja a una potencia máxima de 12 kVA (ver figura 25). Para el colado de la aleación se empleó un molde de cobre que permite obtener barras cilíndricas de 3 mm de diámetro y 5 cm de longitud. El tubo de cuarzo y el molde de cobre se colocaron dentro de una cámara sellable al alto vacío (Figura 26).

Luego del proceso de vacío en la cámara, se introdujo argón para evitar la oxidación de la aleación durante la fundición. El colado de la aleación en el molde se realizó con un flujo de inyección de argón variando la presión y la distancia de inyección con el fin de tener condiciones de procesamiento diferentes. La presión de inyección se controló electrónicamente en cada caso a fin de no tener variaciones en este parámetro. El control de la distancia de inyección se realizó manualmente en cada caso.

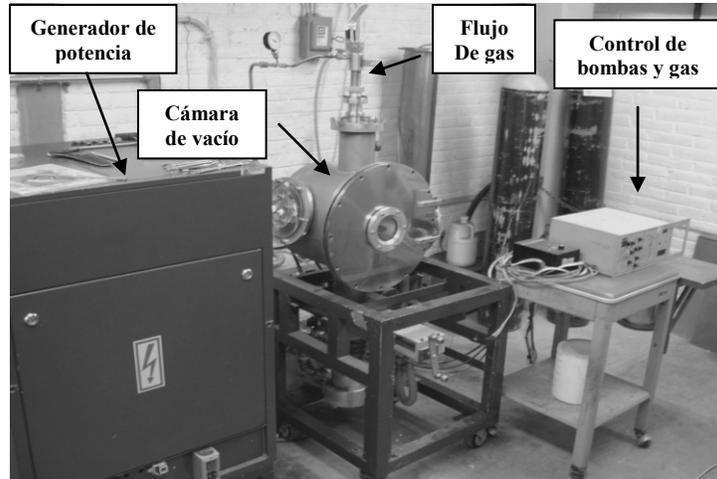


Figura 25. Equipo empleado para colar en molde de cobre

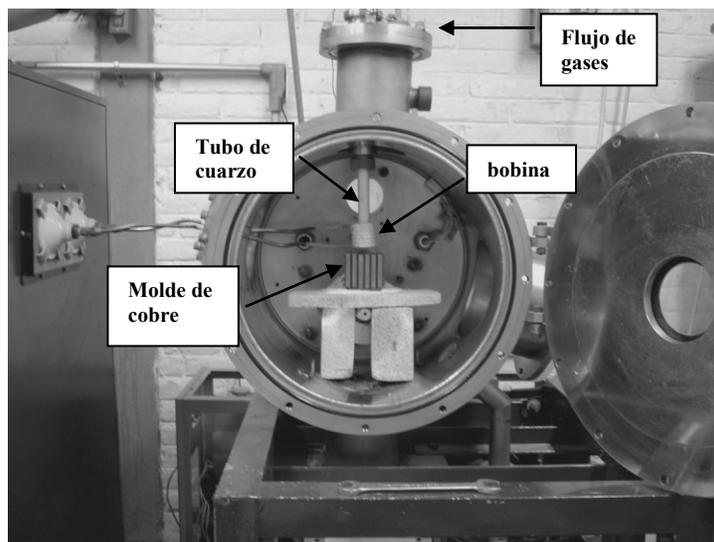


Figura 26. Cámara de vacío y molde colocado antes de fundir.

Las condiciones de procesamiento para el colado de la aleación fueron 15 psi, 7 psi y 3 psi de presión en el flujo de inyección de Argón (PI) y de 0.5 cm y 1.5 cm y 3cm para las distancias de inyección (DI) entre el molde y el tubo de cuarzo (ver figura 27).

4.3 Determinación de las zonas de estudio en las barras coladas

Se tomaron muestras de cortes transversales usando un disco de diamante, de 0.5 mm de espesor. Los cortes se realizaron en tres zonas diferentes de las barras coladas. Cada corte se preparó metalográficamente con un acabado de pulido a espejo empleando alúmina con tamaño de partícula de 0.05 μm . Durante el pulido, las muestras se colocaron en la parte baja de un pistón deslizante que limita la obtención de bordes redondeados. Al final de la preparación metalográfica se obtuvieron muestras con espesor de 0.2 mm que

posteriormente fueron colocadas en un baño de etanol y limpiadas por ultrasonido a fin de evitar la presencia de alúmina durante el análisis por EDS.

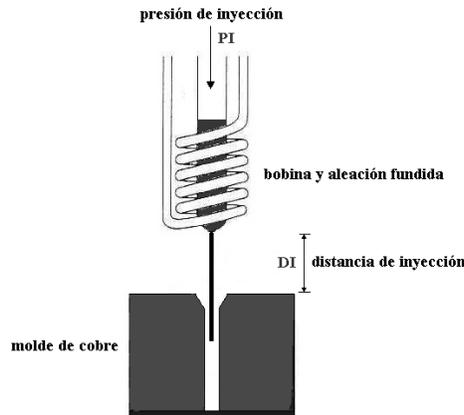


Figura 27. Esquema del método de obtención de barras de $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ donde se indican los parámetros DI (distancia de inyección) y PI (presión de inyección)

Para identificar los cortes correspondientes a las diferentes zonas en las barras se designó una clasificación respecto a la posición de la barra dentro del molde y a la dirección de corte. Estas zonas se muestran en la figura 28.

I.- corte A, para muestras tomadas de la parte inferior de la barra (respecto a su posición en el molde) ó zona de primer contacto entre la aleación líquida y la placa base del molde al inyectar.

II.- corte B, para muestras tomadas a la mitad de la barra colada.

III.- corte C, para muestras tomadas de la parte superior de la barra (respecto a su posición en el molde).

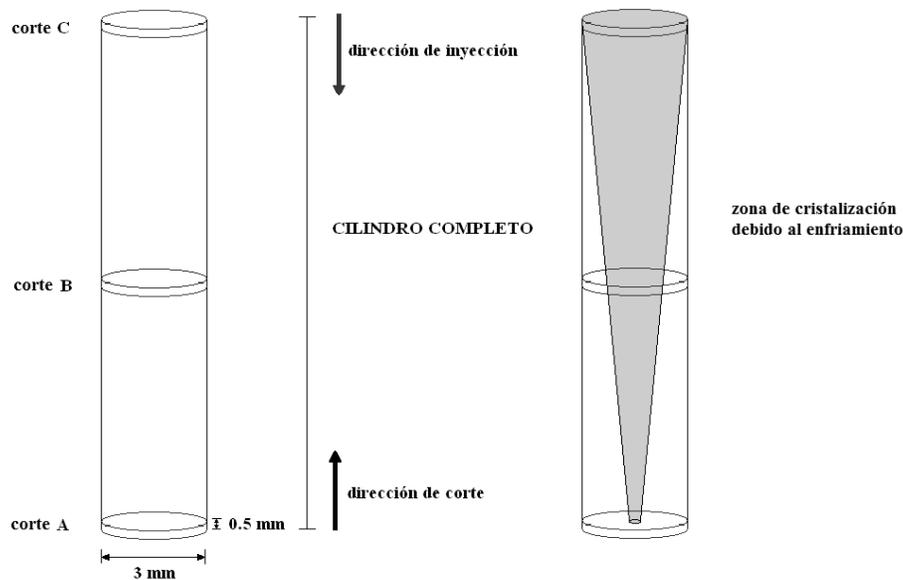


Figura 28. Representación sobre la designación de la zona de corte en las barras fundidas. La zona de cristalización se presenta como un modelo sugerido en base al proceso de solidificación.

5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

5.1 Magnetometría de muestra vibrante

Se empleó un magnetómetro marca LDJ modelo 9600 que aplica un campo máximo de 1.7 T. Este equipo consta de un sistema oscilante que pone a vibrar la muestra con una frecuencia de 80Hz en sentido perpendicular al campo. El equipo se calibra con un patrón de Ni cuya magnetización de saturación es bien conocida. Cuando la muestra se magnetiza, el campo produce un flujo variable en el tiempo que induce una *fem* en unas bobinas sensoras y esta señal se compara con la que simultáneamente produce un imán permanente en unas bobinas de referencia. Ambas señales se analizan en un amplificador *Lock-in* para obtener un valor del momento magnético total (en *emu*) de la muestra en la dirección del campo que se aplica. Un gaussmetro interno permite entonces obtener el valor del campo magnético aplicado en forma directa para una magnetización dada. Para el análisis termomagnético se empleó un aditamento que permite calentar las muestras durante la aplicación del campo hasta una temperatura de 300°C.

5.2 Difracción de rayos X

Se empleó un equipo Bruker AXS modelo D8-Advanced con una fuente de radiación de Cu-K α y los análisis se hicieron a temperatura ambiente. Las condiciones de barrido empleadas fueron $2\theta = 20^\circ$ - 90° y un paso de 0.010° con una permanencia de 5 segundos en cada paso.

5.3 Microscopía electrónica de barrido y de transmisión

Se empleo un microscopio electrónico de barrido Leyca-Stereoscan modelo 440 equipado con un espectrómetro de dispersión de energía EDS Link Pentafet Oxford modelo 5431. También se uso un microscopio electrónico de transmisión Jeol modelo JEM-1200EX con un voltaje de aceleración de 120 keV. Para prevenir la cristalización de las muestras durante su caracterización se enfriaron usando nitrógeno líquido.

5.4 Calorimetría de barrido diferencial

Se empleo un equipo DSC marca TA Instruments modelo DSCQ10S bajo una atmósfera purificada de argón y una rapidez de calentamiento de 5°C/min.

6. RESULTADOS

6.1 Determinación de las condiciones de procesamiento óptimas

Para iniciar el estudio primero se determinaron las variables experimentales que permitieron obtener una morfología estructural desordenada, ya que es bajo esta condición que el material presenta su carácter magnético duro. Para eso se decidió trabajar con el corte transversal correspondiente a la zona donde ocurre el primer contacto del metal líquido con la base del molde durante el colado. Esta zona, identificada con el corte A, se analizó estructuralmente por DRX, SEM y se caracterizó magnéticamente por VSM a temperatura ambiente.

6.1.1 Difracción de Rayos X sobre muestras de zona de corte A

Las figuras 29, 30 y 31 muestran los patrones de difracción de rayos X que corresponden al corte A de barras coladas con las diferentes **PI** y **DI** determinadas. La elección de esta zona de corte se realizó considerando que es en esta zona donde se espera que el enfriamiento sea más severo y por tanto, exista un mayor desorden estructural respecto a las zonas B y C debido a que es la zona donde ocurre el primer contacto del metal fundido con el molde.

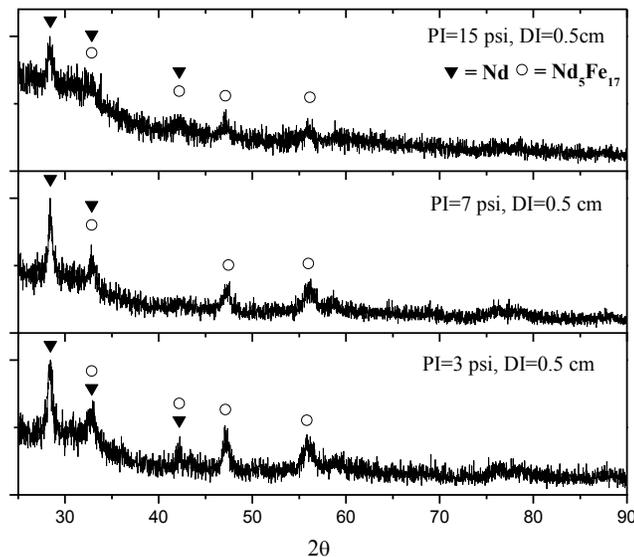


Figura 29. Muestras de $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ coladas con diferentes PI y $\text{DI}=0.5$ cm

La distancia entre el molde y el tubo de cuarzo determina la distancia de “vuelo” que el metal líquido recorre durante el colado y es un parámetro importante para limitar el calentamiento del molde por radiación durante la fusión del metal por inducción. El enfriamiento del material durante el recorrido de esta distancia se puede controlar aumentando la presión de inyección, sin embargo, en la figura 31 que corresponde a la mayor DI (3 cm), es posible observar picos en el patrón de difracción que se pueden asociar a la presencia de fases cristalinas, aún cuando PI se incrementa hasta su valor máximo (15 psi).

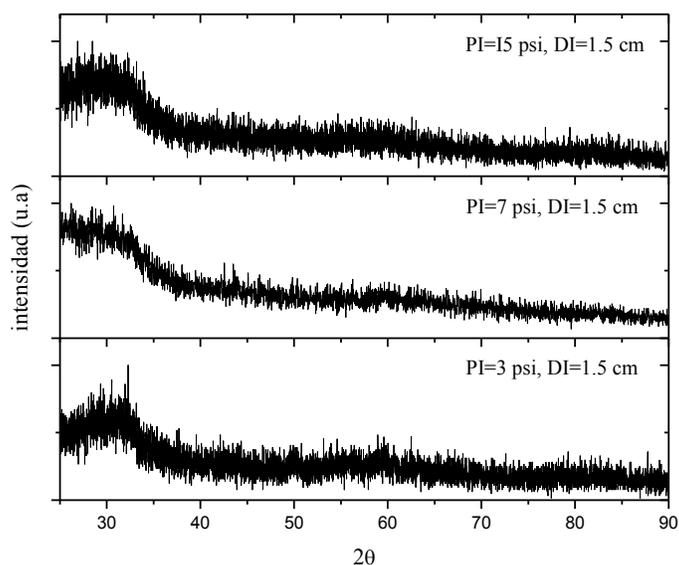


Figura 30. Muestras de $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ coladas con diferentes PI y $\text{DI}=1.5$ cm.

Una mayor PI suaviza la señal del patrón de difracción para el valor intermedio de 1.5 cm en DI, como se puede observar en la figura 30. Si DI disminuye se hace evidente la aparición de picos asociados a la presencia de fases cristalinas no obstante el aumento en PI como se ve en la figura 29, posiblemente debido al calentamiento del molde por radiación durante la fusión de la aleación.

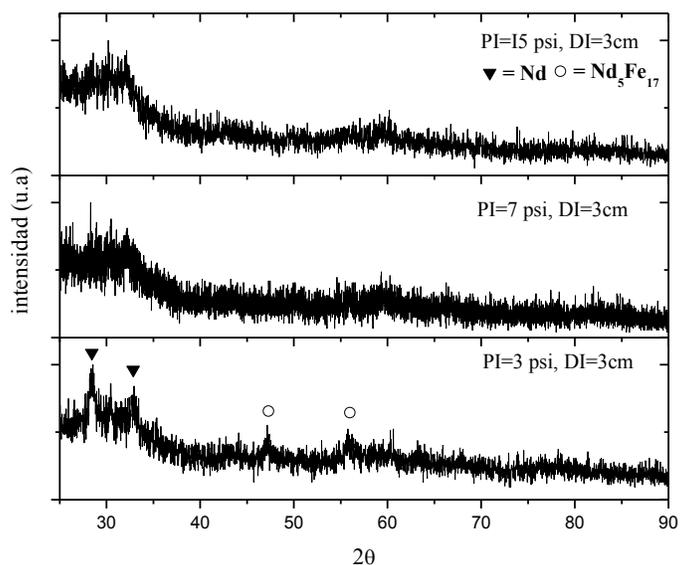
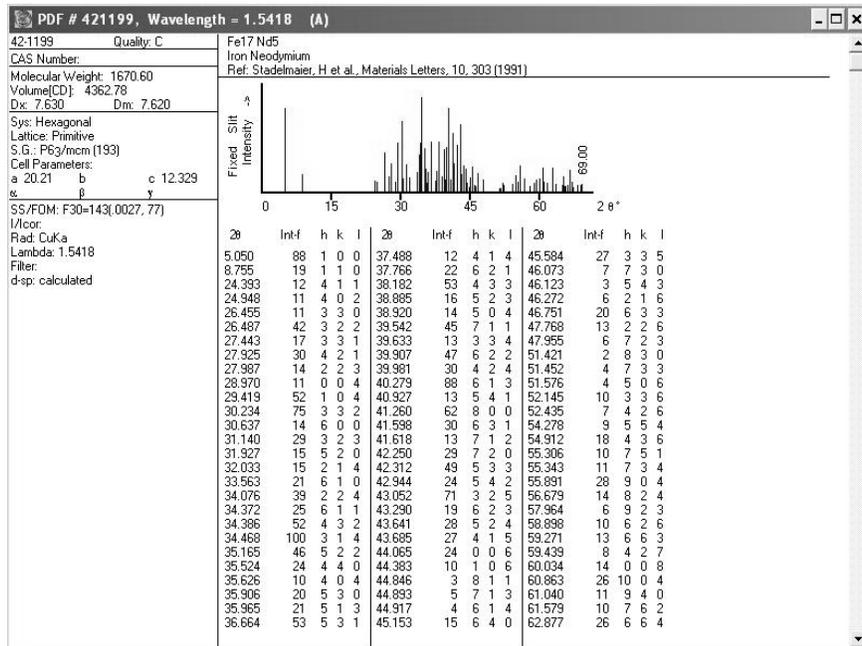
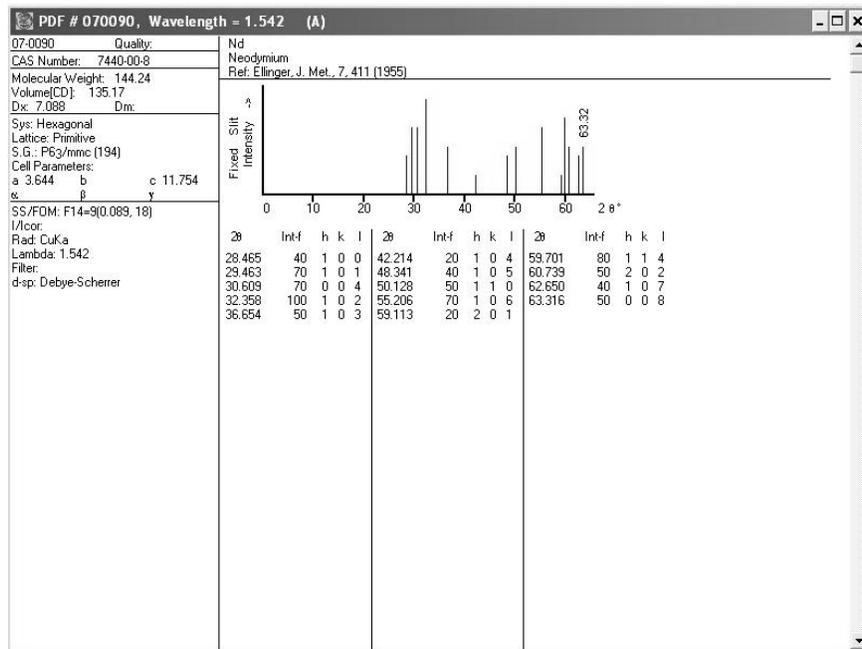


Figura 31. Muestras de $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ coladas con diferentes PI y $\text{DI}=3$ cm

A continuación se anexan las cartas de difracción correspondientes a las fases identificadas en las muestras usando la base de datos del equipo de DRX.



Para obtener una microestructura amorfa en las barras coladas, la presión de inyección debe ser máxima según los resultados observados en los patrones de difracción de rayos X. En todos los casos analizados, para la mayor PI la presencia de picos en la señal disminuye considerablemente y el halo asociado al desorden estructural se hace más evidente. A continuación se presentan los resultados de la caracterización microestructural por microscopía electrónica para las mismas muestras.

6.1.2 Microscopía de barrido sobre zonas de corte A

El análisis microestructural por microscopía electrónica se realizó empleando el detector de electrones retrodispersados para obtener imágenes de composición química en dos regiones diferentes. Una región central (R1) que es la zona donde el enfriamiento es lento debido al gradiente de temperatura que se genera al centro de las muestras durante la solidificación; y una región intermedia (R2) que abarca cualquier zona fuera de la región central y hasta la orilla de la muestra, y en donde el enfriamiento es más severo por estar en contacto directo con la pared del molde durante el colado. En la figura 32 se presenta un esquema de ambas regiones para una muestra.

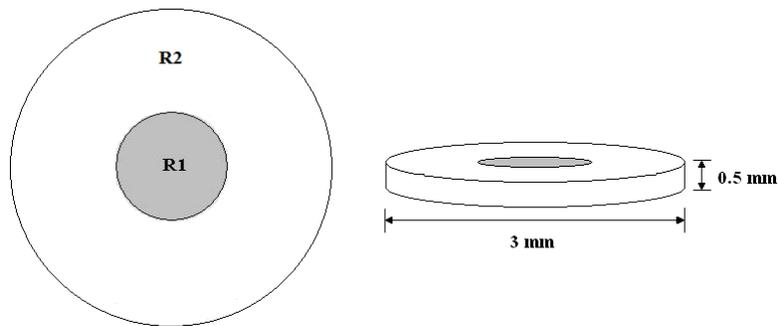


Figura 32. Representación de las regiones analizadas en las muestras por MEB.

Las figuras 33, 34 y 35 presentan imágenes a bajos aumentos de la región central (R1) en muestras correspondientes a los cortes A de barras coladas con la mayor PI y diferentes DI. Una característica común en todas ellas es la presencia de la matriz identificada como una zona blanca sin contraste en las imágenes y que se distribuye homogéneamente sobre todo el volumen de las muestras. Dos puntos a resaltar en estas imágenes son:

- i) En las figuras 33 y 35, para la muestra con DI igual a 0.5 cm y 3 cm respectivamente, en R1 se observan morfologías similares compuestas por una estructura de agujas muy finas en contraste oscuro y que se distribuyen homogéneamente. El análisis composicional por EDS reveló que estas zonas son ricas en Fe (21.04%Nd, 69.16%Fe, 9.79%Al) con composición cercana a la fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$. La muestra con DI = 1.5 cm (Figura 28) no presenta estas zonas oscuras pero sí un pequeño cambio de contraste al centro que puede estar asociado con la formación de porosidad por “rechupe” debido al enfriamiento durante la solidificación en el molde.
- ii) En todos los casos se observan precipitados que se dispersan aleatoriamente, de diferente morfología y un menor contraste que supone altos contenidos de Nd. El análisis a mayores aumentos de estos precipitados reveló que corresponden a una estructura drendrítica muy fina, típica en un proceso de colado.

La región R2 que corresponde a las mismas muestras se presenta en las figuras 36, 37 y 38. Para el caso DI=0.5 cm, mostrado en la figura 36, se detecta una fase acicular bien definida en color oscuro y con dimensiones promedio de 5-7 μm de longitud y 1-1.5 μm de ancho de

composición química aproximada 12.24%Nd, 80.37%Fe y 7.39%Al, rica en Fe respecto a la composición original y muy cercana a la fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$. También se aprecian zonas ovaladas de diferente tonalidad asociadas con la presencia de una fase dendrítica precipitada.

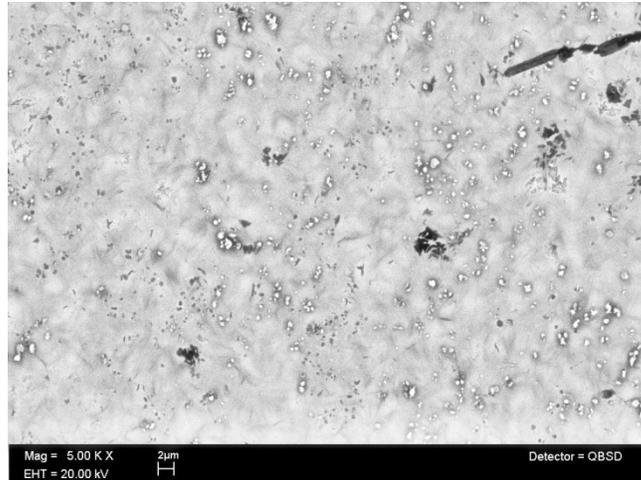


Figura 33. Imagen de electrones retrodispersados de la región R1 para muestra de $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ colada con DI=0.5 cm y PI=15 psi

El análisis de estos óvalos muestra que la región es rica en Fe y baja en Nd, su composición química aproximada es 50.29%Nd, 38.18%Fe, 11.53%Al. La ganancia de Fe en esta zona oval se puede asociar a una segregación de este elemento hacia la fase que precipita al centro de esta zona oval. La composición química determinada en la región más blanca que rodea los óvalos es 64.53%Nd, 20.85%Fe, 14.62%Al y 83.04%Fe, 16.96%Nd para la fase dendrítica que precipita.

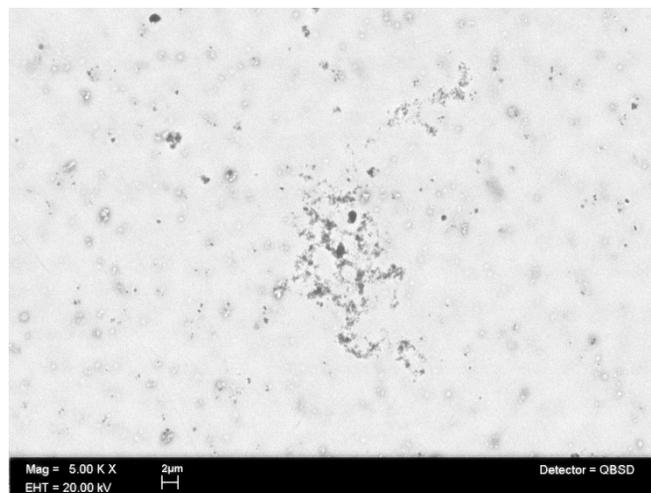


Figura 34. Imagen de electrones retrodispersados de la región R1 para muestra de $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ colada con DI=1.5 cm y PI=15 psi

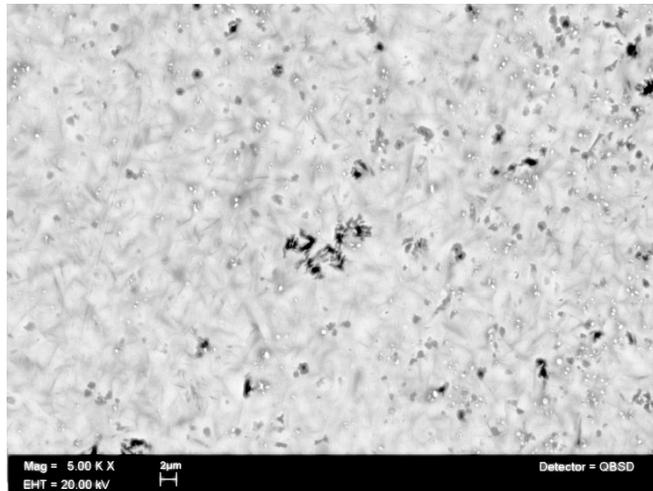


Figura 35. Imagen de electrones retrodispersados de la región R1 para muestra de $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ colada con $\text{DI}=3$ cm y $\text{PI}=15$ psi

Cuando DI se incrementa hasta el valor máximo de 3 cm, la morfología de la zona R2 cambia drásticamente como se puede apreciar en la figura 38. Además de la fase acicular en color oscuro, detectado en el caso anterior, y la presencia de la zona oval, también se observa una fase gris en forma de barra con dimensiones aproximadas de $20\ \mu\text{m}$ en longitud y $3\ \mu\text{m}$ de ancho que sólo se pudo ver en esta muestra. La composición de esta fase es 33.24%Nd, 55.47%Fe y 11.29%Al, valores muy cercanos a la composición de la fase δ que predice el diagrama de fases del sistema Nd-Fe-Al.

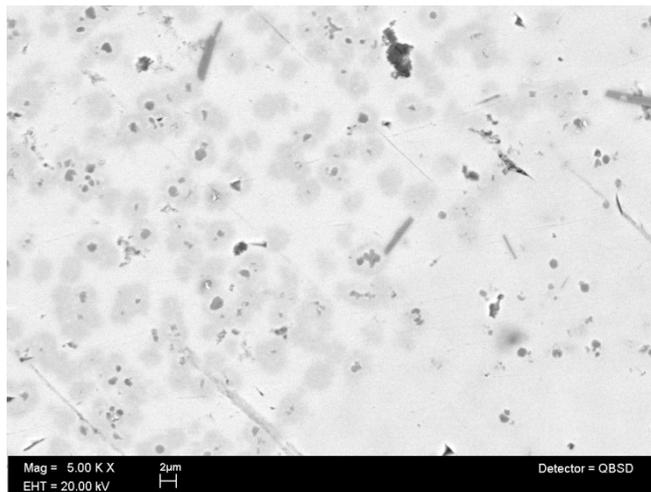


Figura 36. Imagen de electrones retrodispersados de la región R2 para muestra de $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ colada con $\text{DI}=0.5$ cm y $\text{PI}=15$ psi

También se observan arreglos globulares que se pueden asociar a la contracción del cambio de fase que resulta en una fase dendrítica cuya composición aproximada es 77.65%Nd y

22.35%Fe rica en Fe. Para el caso del valor intermedio $DI=1.5$ cm presente en la figura 37, la microestructura está formada por la matriz blanca rica en Nd y de composición aproximada 60.34%Nd, 30.16%Fe, 9.50%Al, así como de precipitados esféricos asociados a la estructura dendrítica fina que se compone principalmente de Nd según el contraste similar al observado en la matriz.

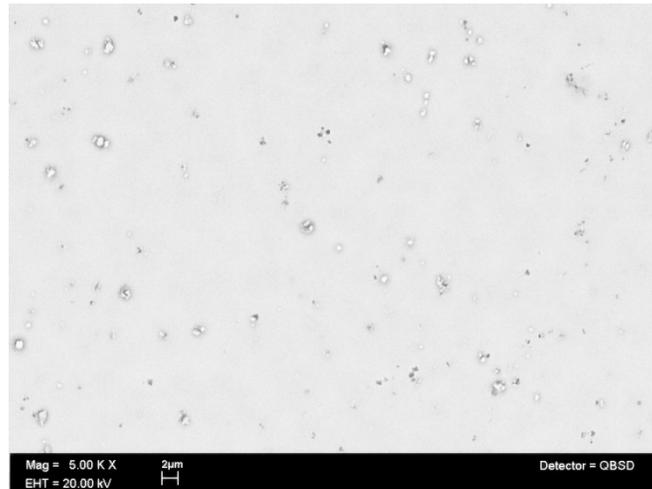


Figura 37. Imagen de electrones retrodispersados de la región R2 para muestra de $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$ colada con $DI=1.5$ cm y $PI=15$ psi

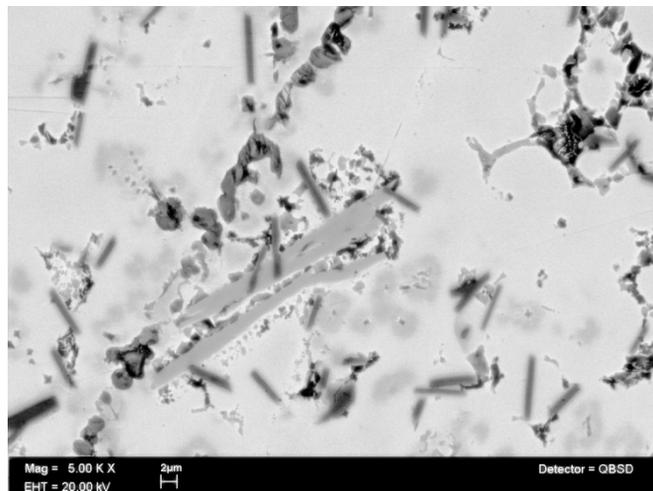


Figura 38. Imagen de electrones retrodispersados de la región R2 para muestra de $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$ colada con $DI=3$ cm y $PI=15$ psi

Para el caso PI igual a 7 psi y 3 psi, el arreglo estructural observado es una combinación de las fases antes señaladas. En las figuras 39-44 se muestran las imágenes que corresponden a los cortes A de barras coladas con estas presiones y los diferentes DI . La figura 39 corresponde a $DI=0.5$ cm y $PI=7$ psi. La región R1 muestra la zona cristalizada al centro de la barra donde coexisten tres fases presentes, la fase acicular en color oscuro, la matriz amorfa en tono más claro y precipitados dendríticos de color blanco. La región R2 presenta

la estructura globular formada por la precipitación de la fase dendrítica rica en Nd, la fase acicular rica en Fe de mayor contraste y la matriz amorfa en tono más claro.

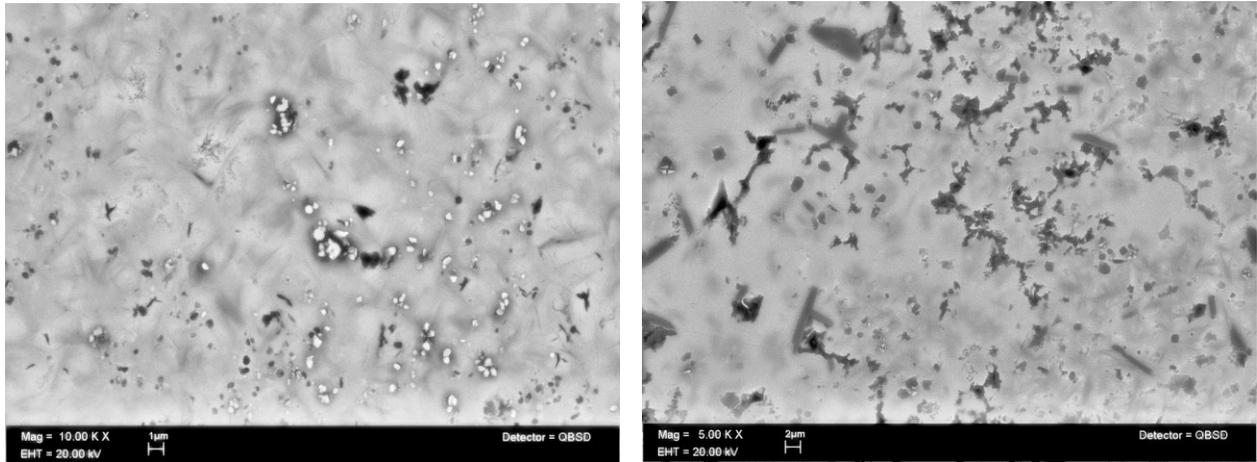


Figura 39. Imagen de electrones retrodispersados de la regiones R1 (izquierda) y R2 (derecha) para muestra de $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$ colada con $DI=0.5$ cm y $PI=7$ psi.

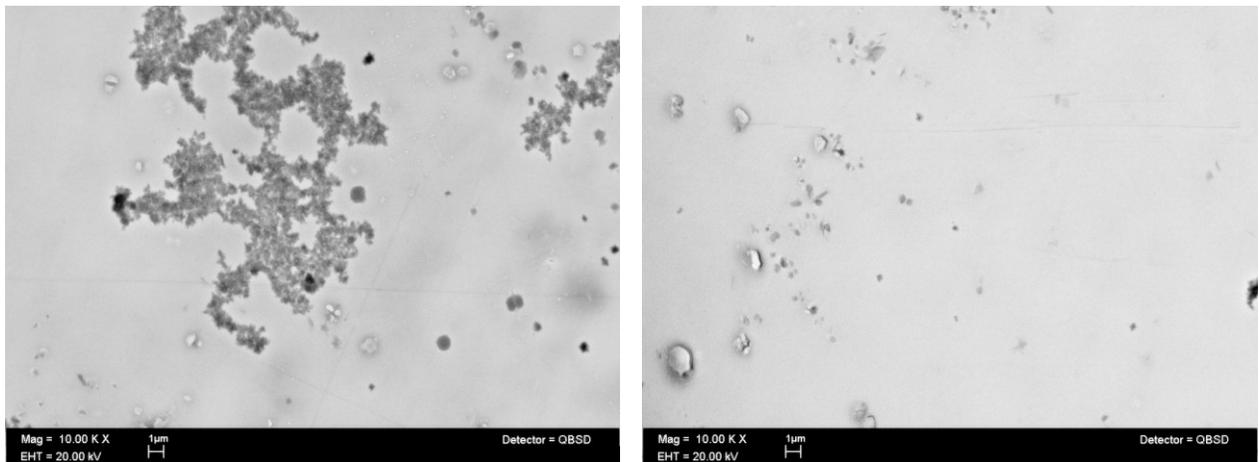


Figura 40. Imagen de electrones retrodispersados de la regiones R1 (izquierda) y R2 (derecha) para muestra de $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$ colada con $DI=1.5$ cm y $PI=7$ psi.

Para el corte A con $DI=1.5$ cm y $PI=7$ psi (figura 34) la región R1 muestra porosidad resultado de un rechupe al centro de la muestra, la matriz amorfa en tono más claro y algunos precipitados dendríticos dispersos en ella. En la región R2 sólo existen los precipitados dendríticos. Para el caso donde $DI=3$ cm y $PI=7$ psi (figura 41) la región R1 presenta porosidad en la matriz por contracción al centro de la barra. En la región R2 se observa la matriz amorfa en tono claro y embebida en ella la fase acicular rica en Fe y rastros de la fase δ en tono gris. Además existen ramificaciones dendríticas de gran tamaño y zonas de diferente contraste respecto a la matriz que se asocian a la precipitación de la fase dendrítica rica en Fe.

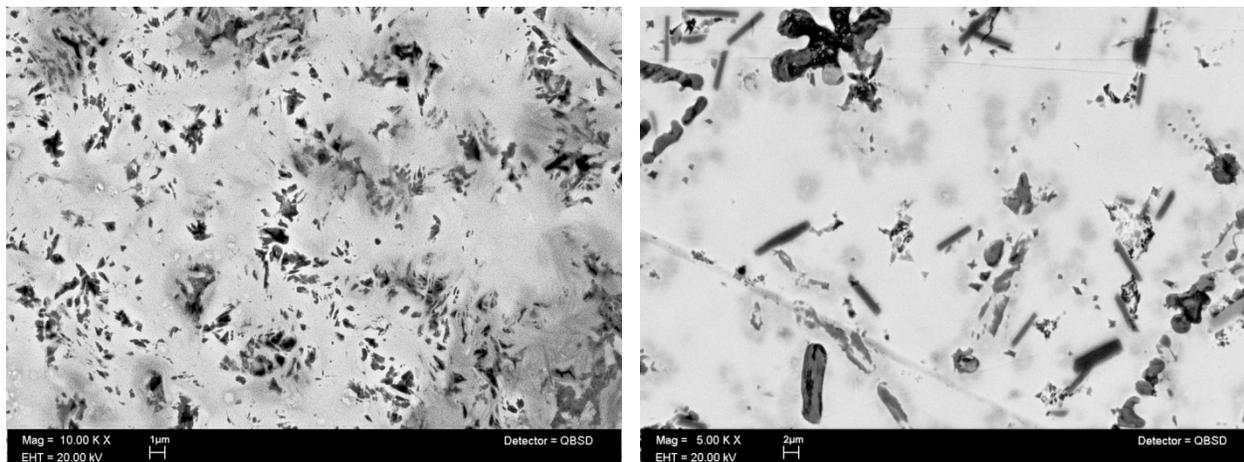


Figura 41. Imagen de electrones retrodispersados de la regiones R1 (izquierda) y R2 (derecha) para muestra de $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ colada con $\text{DI}=3$ cm y $\text{PI}=7$ psi

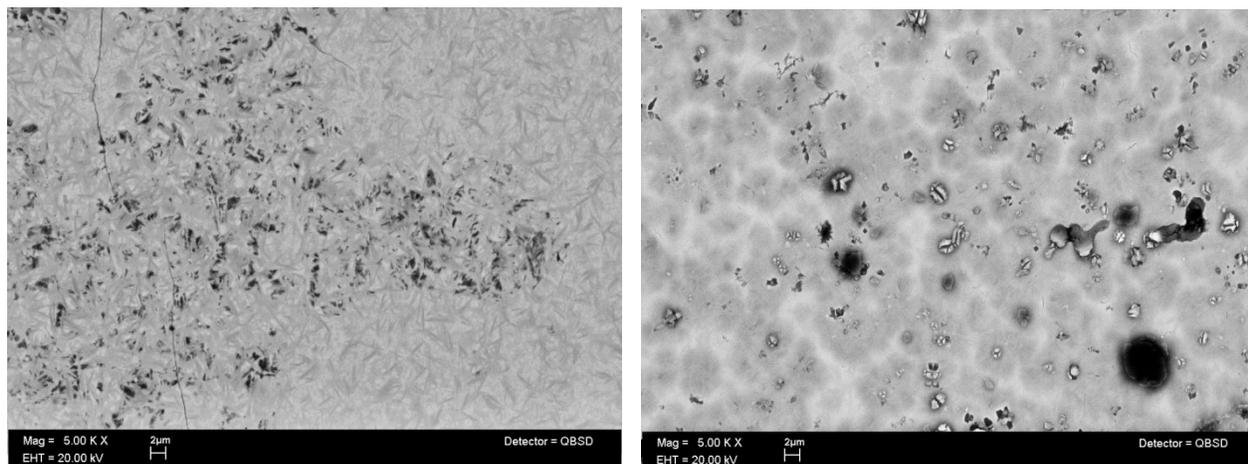


Figura 42. Imagen de electrones retrodispersados de la regiones R1 (izquierda) y R2 (derecha) para muestra de $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ colada con $\text{DI}=0.5$ cm y $\text{PI}=3$ psi

La figura 42 corresponde a la muestra A con $\text{DI}=0.5$ cm y $\text{PI}=3$ psi. La región R1 se encuentra cubierta completamente de la fase acicular rica en Fe y existen porosidades asociadas al rechupe durante el enfriamiento. En la región R2 existen precipitados dendríticos y las zonas ovaladas que revelan segregación de Fe en mayor contraste.

Es importante observar que en las regiones R2 para todas las PI con $\text{DI}=0.5$ cm, figuras 36, 39 y 42 respectivamente, se presenta las zonas de morfología oval. Esto se puede asociar al calentamiento del molde por radiación durante la fusión debido a que DI es pequeña, es decir, esta distancia limita el enfriamiento de la aleación permitiendo el desarrollo de la morfología observada. Para el caso $\text{DI}=3$ cm con todas las PI usadas, en la región R2 el enfriamiento también se ve influenciado pero en este caso por el “tiempo de vuelo” de la aleación al recorrer una mayor distancia antes del vaciado, es decir, durante el recorrido de

esta distancia el metal sufre un enfriamiento que promueve la formación de fases cristalinas. Con base en esto se puede decir que presiones de inyección mayores no inhiben la formación de fases cristalinas pero si contribuyen con la presencia de la fase amorfa (figuras 38 y 41 respectivamente)

Las dos características que limitan el enfriamiento de la aleación ocurren en la muestra con DI= 3cm y PI=3 psi (figura 44). En la región R1 se observa la fase acicular rica en Fe y algunos precipitados. Para la región R2 se observa la estructura globular y rastros de la fase dendrítica rica en Fe en mayor tamaño. En el caso de la muestra con DI=1.5 cm y PI=3 psi de la figura 43, la región R1 presenta porosidad por rechupe al centro de la muestra y algunos precipitados dendríticos, mientras que en la región R2 solo existen precipitados de la fase dendrítica fina.

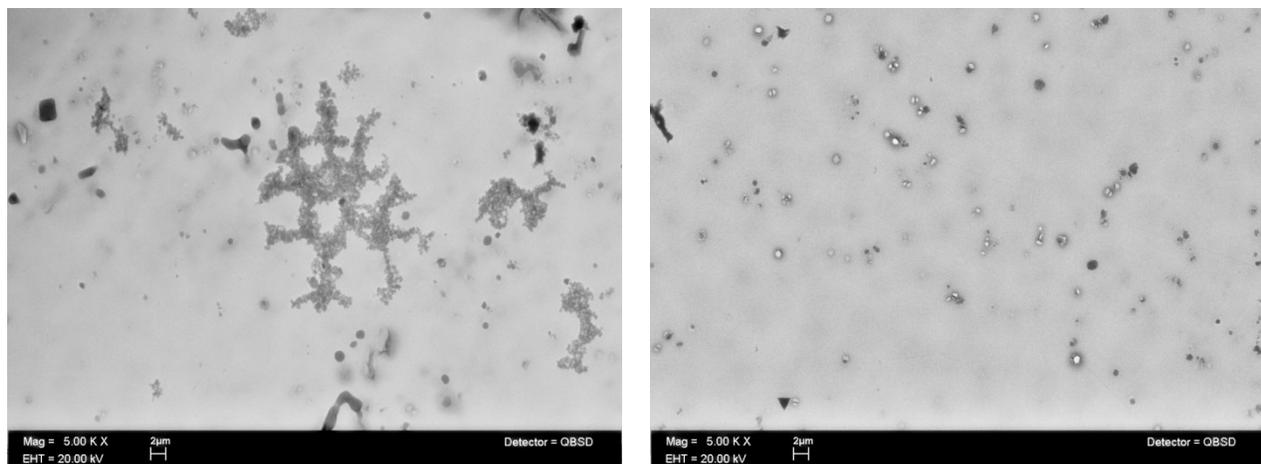


Figura 43. Imagen de electrones retrodispersados de la regiones R1 (izquierda) y R2 (derecha) para muestra de $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$ colada con DI=1.5 cm y PI=3 psi.

La mayor cristalización ocurre en el centro de las barras debido al mecanismo de enfriamiento durante la solidificación dentro del molde. Esta cristalización es más evidente en las muestras coladas con DI de 0.5 cm y 3 cm. En general, se puede decir que la dirección del flujo de calor durante el enfriamiento favorece la formación de cristales en la parte central (región R1) y una zona mixta a su alrededor (R2) en la que existe inhomogeneidad composicional de la matriz y cristales embebidos en ella con diferentes tamaños que disminuyen en cantidad respecto a la región central.

La presencia de zonas con diferencias de contraste repartidas homogéneamente en la región R2 se puede asociar a gradientes de composición en la matriz, que favorecen la precipitación de la estructura dendrítica y la formación de la fase acicular. La presencia de la matriz amorfa en todas las muestras supone una fracción volumétrica considerable de ella que opaca la señal de difracción de las fases cristalinas detectadas por microscopía. Estos resultados son consistentes con los reportados por otros autores [145-149] quienes indican que para estas aleaciones, en el estado “as cast”, la microestructura consiste de cristales muy finos embebidos en una matriz amorfa. A fin de obtener un material con la mayor fracción de fase amorfa posible, se debe controlar el enfriamiento que la aleación

sufre en el “tiempo de vuelo” luego de ser inyectada durante el vaciado en el molde; esto se puede hacer con la combinación apropiada de valores para DI y PI.

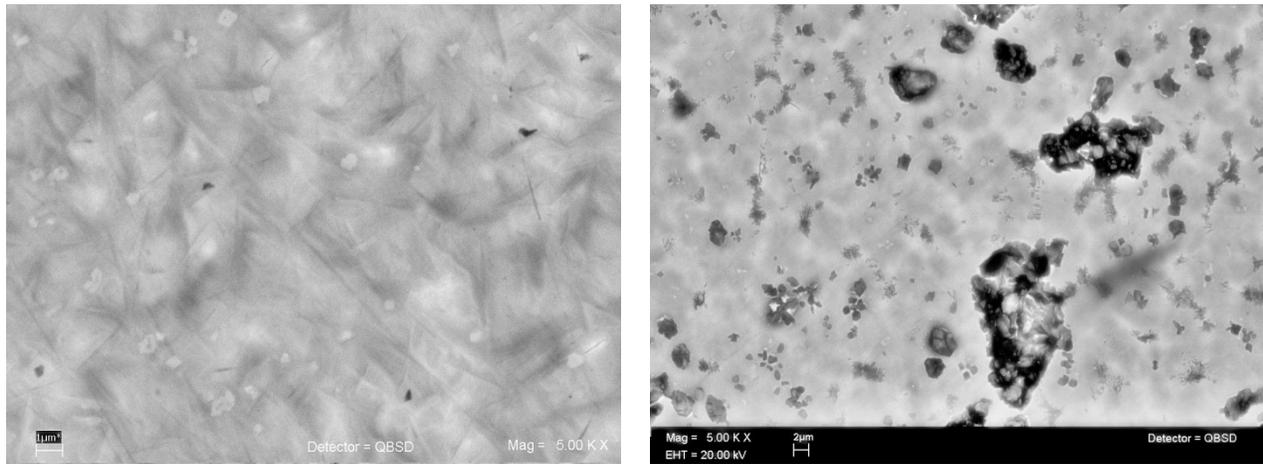


Figura 44. Imagen de electrones retrodispersados de la regiones R1 (izquierda) y R2 (derecha) para muestra de $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ colada con $\text{DI}=3$ cm y $\text{PI}=3$ psi.

6.1.3 Magnetometría de muestra vibrante sobre zonas de corte A

Se analizaron las propiedades magnéticas a temperatura ambiente en función de las condiciones de procesamiento empleadas. Esto se realizó a fin de corroborar el carácter magnético duro de la aleación y para determinar la influencia de la microestructura obtenida a partir de la combinación de las variables de procesamiento DI y PI que se caracterizaron antes por DRX y MEB. A partir de este primer estudio sobre las propiedades magnéticas se determinó la mejor combinación de las variables de procesamiento que resulta en una microestructura favorable para el desarrollo de características magnéticas duras. En la figura 45 se presentan los ciclos de histéresis de las muestras que se procesaron con la menor distancia de inyección ($\text{DI} = 0.5$ cm). Se observan cambios considerables en los valores de H_c y M_{max} con las combinaciones de PI. Para 3 y 7 psi resultaron ciclos ondulados estrechos y alargados que denotan fracciones volumétricas distintas de una mezcla de fases con valores diferentes de H_c y M . Para el valor máximo en PI el ciclo resultó ser el más ancho y además se observa con mejor detalle la distorsión del hombro en el segundo cuadrante. Esta distorsión se asocia a una mezcla de fases magnéticas diferentes, las cuales modifican el valor de la magnetización remanente (M_r) que se tendría si se tratara de un material magnético unifásico. Comparando estos resultados con los obtenidos en la caracterización estructural, la presencia de la matriz en la microestructura se puede relacionar con el valor elevado en H_c cuando PI es máxima. Esto se deduce a partir de la imagen de MEB mostrada en la figura 36 que corresponde a la microestructura de la región R2 para $\text{DI}=0.5$ cm y $\text{PI}=15$ psi.

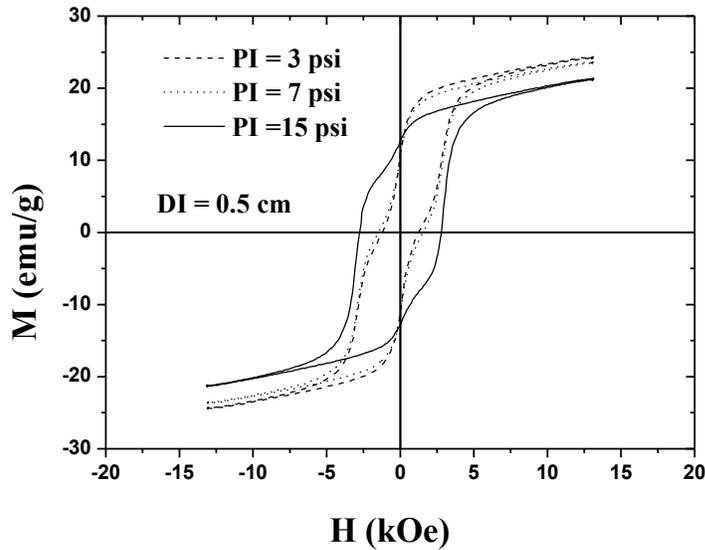


Figura 45. Ciclos de histéresis magnética de las muestras con $DI = 0.5$ cm y todas las presiones empleadas.

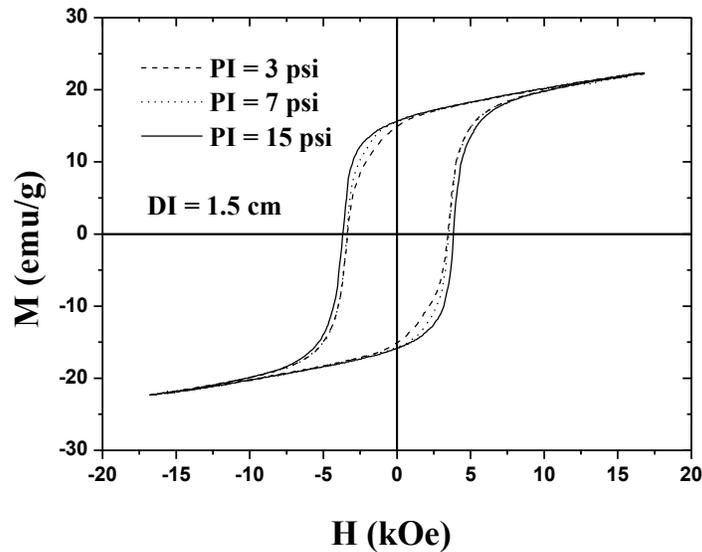


Figura 46. Ciclos de histéresis magnética de las muestras con $DI = 1.5$ cm y todas las presiones empleadas.

Cuando PI disminuye, el acomodo estructural se vuelve más complejo. Coexisten la matriz, la fase acicular, dendritas y estructura globular que denota un gradiente composicional debido a la segregación de Fe , como se puede observar en la figura 42 para $DI = 0.5$ cm y $PI=3$ psi. Para este caso existe un aumento en M_{max} y una disminución drástica en el valor de H_c como se puede observar en la figura 39 para el lazo correspondiente a esta combinación de PI y DI .

En la figura 46 se presentan los ciclos de histéresis para la muestra con $DI=1.5$ cm y todas las presiones usadas. En este caso los ciclos tienen características similares a las de un material magnético unifásico. No existen variaciones muy pronunciadas en el valor de M_{max} cuando cambia PI, sin embargo, la caída en la curva de desmagnetización se pronuncia más con la disminución de PI lo que modifica además el valor de H_c y M_r . La nula variación en M_{max} se puede asociar con la ausencia de las fases cristalinas detectadas por DRX y MEB que existen en el caso $DI=0.5$ cm (figuras 33, 36, 39 y 42) y $DI=3$ cm (figuras 35, 37, 41 y 44). Los ciclos que presentan la caída en el segundo cuadrante y por lo tanto una disminución en M_r , corresponden a las muestras $DI = 1.5$ cm con $PI = 7$ psi, y $DI = 1.5$ cm con $PI = 3$ psi (figuras 40 y 43 respectivamente). El valor de H_c en estos casos se puede asociar con la presencia de la fase dendrítica rica en Nd. De estos resultados, se puede decir que valor máximo en H_c para la mayor PI corresponde a la muestra cuya microestructura, según el análisis por MEB, se compone principalmente de la matriz y finos precipitados dendríticos ricos de Nd dispersos en ella (figuras 34 y 37).

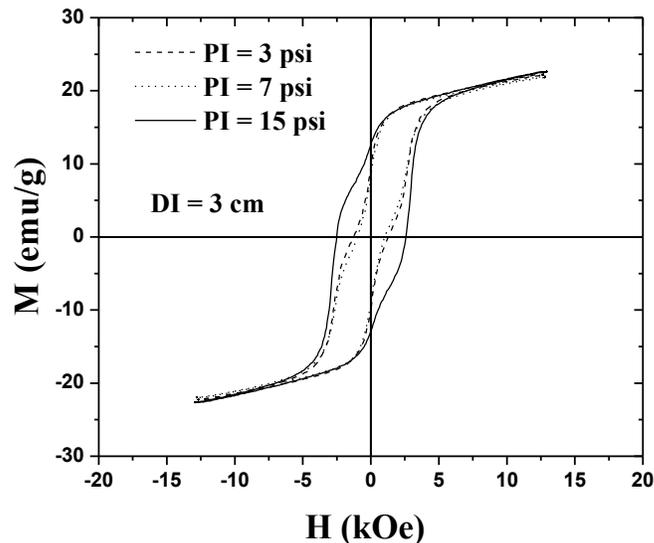


Figura 47. Ciclos de histéresis magnética de las muestras con $DI = 3$ cm y todas las presiones empleadas.

En la figura 47 se muestran los ciclos de histéresis para $DI = 3$ cm. La forma de estos ciclos es muy similar a los obtenidos para $DI = 0.5$ cm; sin embargo, un aspecto importante en la figura es que el valor de M_{max} para todos los ciclos es el mismo. Considerando el arreglo microestructural de las figuras 41 y 44, que corresponde a las combinaciones $DI = 3$ cm con $PI = 7$ psi y $DI = 3$ cm con $PI = 3$ psi respectivamente, la coincidencia en el valor de M se puede relacionar con la existencia de fracciones volumétricas de una fase con características magnéticas suaves. De esta forma, el máximo valor en H_c que corresponde a $DI= 3$ cm y $PI = 15$ psi se asocia con una mayor fracción en volumen de la matriz respecto a la fase suave con alto valor en M , y de esta distribución volumétrica resulta el aumento en el valor de M_r .

Luego de la caracterización estructural y magnética realizada en muestras tomadas de la zona de corte A, se estableció que la combinación DI=1.5cm y PI=15psi resulta en las características estructurales ligadas al desarrollo de las mejores propiedades magnéticas duras en la aleación. En la figura 48 se presenta el comportamiento de Hc y Mr como función de DI para todas las PI empleadas. El incremento en la fracción volumétrica de fases cristalinas modifica el valor de estos parámetros y la forma de los ciclos. Esto se manifiesta por la aparición de un hombro en el segundo cuadrante como consecuencia del acoplamiento magnético entre fases de características magnéticas diferentes.

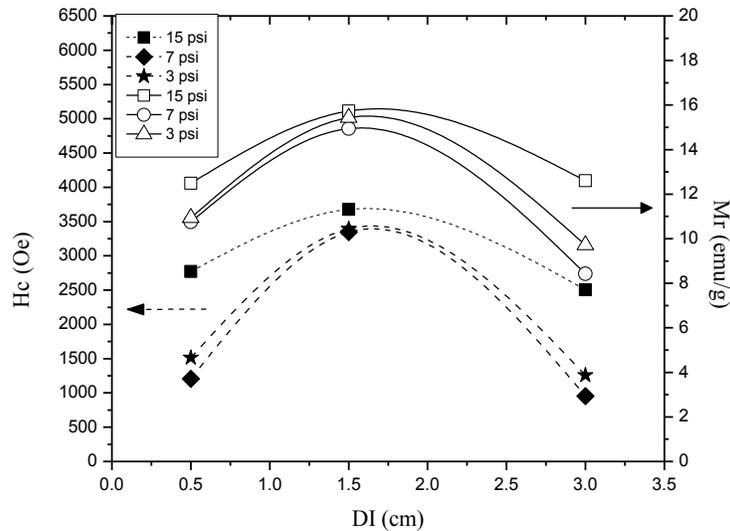


Figura 48. Comportamiento de Hc y Mr en función de la distancia de inyección (DI) para muestras de Nd₆₀Fe₃₀Al₁₀ coladas con diferentes presiones (PI)

6.2 Caracterización de las barras fabricadas con las condiciones óptimas de procesamiento

Las condiciones de procesamiento que permiten obtener un acomodo estructural que favorece el desarrollo de propiedades magnéticas duras fueron PI=15psi y DI=1.5cm según los análisis presentadas anteriormente. De acuerdo con estos resultados, para esas condiciones se tiene una distribución a lo largo de toda la sección longitudinal de las barras, de al menos tres fases cristalinas embebidas en una matriz amorfa. La presencia de esta matriz, de acuerdo a muchos otros autores [150-154], es una característica de este sistema de aleación.

La figura 49 presenta los difractogramas obtenidos sobre muestras que corresponden a las diferentes zonas de corte. En la zona A, para ángulos pequeños se observa el halo característico de un material amorfo, lo que se relaciona con la presencia de una mayor cantidad en volumen de esa fase dentro de la muestra.

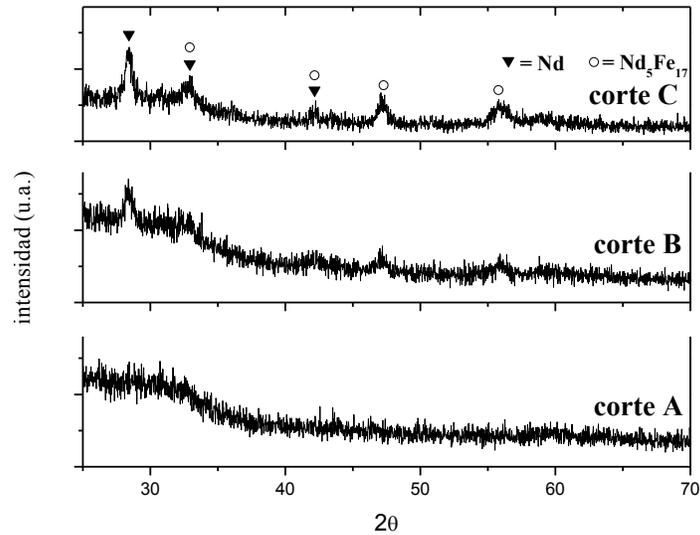


Figura 49. Caracterización por DRX de las zonas de corte A,B y C en barra de $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ fabricada con $\text{PI}=15$ psi y $\text{DI}=1.5$ cm

Por el contrario, para el caso de la muestra que corresponde a la zona de corte B se pueden apreciar tres picos anchos que identifican a los planos (100) del Nd hexagonal para el ángulo $2\theta = 28.4^\circ$, y a la fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ hexagonal para los planos (226) en $2\theta = 47.7^\circ$ y los planos (904) en $2\theta = 55.9^\circ$. Esto es un indicativo de la cristalización progresiva de esas fases lo que se hace mas evidente en la muestra que corresponde a la zona de corte C. En esta zona los mismos picos se presentan con mayor intensidad además de que aparecen dos más en aproximadamente $2\theta = 32.3^\circ$ y 42.2° que se asocian a la presencia de esas mismas fases. Esta distribución es consistente con los resultados reportados en la literatura para este sistema de aleación [155].

La cristalización progresiva a través de la sección longitudinal de las barras se apoya en los resultados obtenidos por TEM que se muestran en las micrografías de la Fig. 50. En la zona A (Fig.50a), la estructura se compone de una fase amorfa predominante y algunos precipitados de menos de 50 nm. El correspondiente patrón de difracción presenta halos muy difuminados asociados a la presencia de esos precipitados cristalinos. Para la muestra de la zona B (Fig 50b), el crecimiento de los cristales es más evidentes. El patrón de difracción revela un anillo más definido de manera superpuesta sobre los halos difuminados. Finalmente, en la zona C la cristalización se ve favorecida y como resultado ocurre la formación de cristales cuyo patrón de difracción está bien definido (Fig 50c).

El análisis por DSC para las zonas A, B y C se presentan en la Fig. 28. En todos los casos se detectó una temperatura de cristalización (T_x) a 500°C asociada con la matriz amorfa y otra con la temperatura de fusión (T_m) a 645°C . Se observa una disminución en el calor de cristalización ΔH_{cris} según la secuencia $\Delta H_{\text{cris}}A > \Delta H_{\text{cris}}B > \Delta H_{\text{cris}}C$ (15.9J/g, 13.6J/g y 5.4J/g, respectivamente) lo que se encuentra en buen acuerdo con la evolución estructural

determinada en la sección anterior considerando las zonas de corte y que es resultado del mecanismo enfriamiento durante la solidificación en el molde.

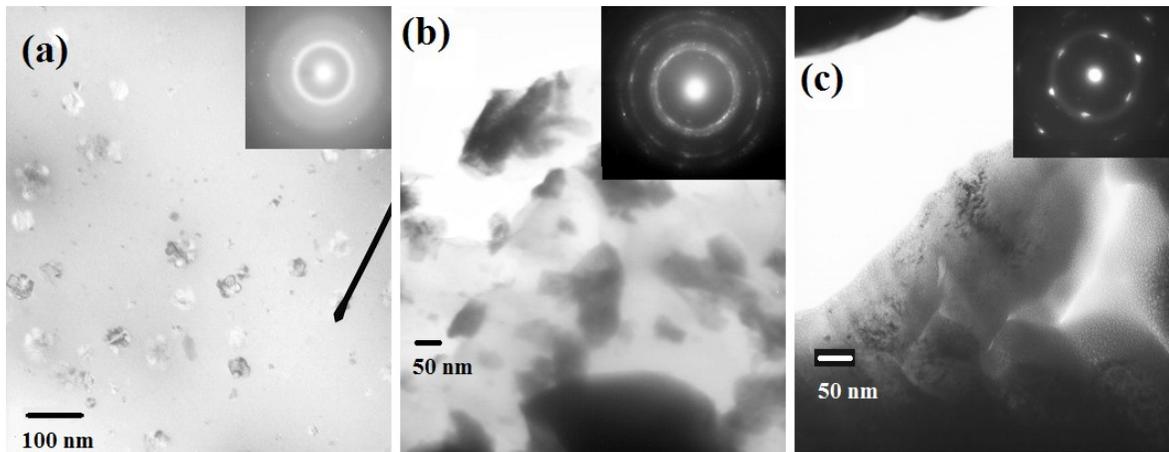


Figura 50. Caracterización por TEM de las zonas de corte A,B y C en barra de $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ fabricada con las condiciones óptimas $\text{PI}=15$ psi y $\text{DI}=1.5$ cm

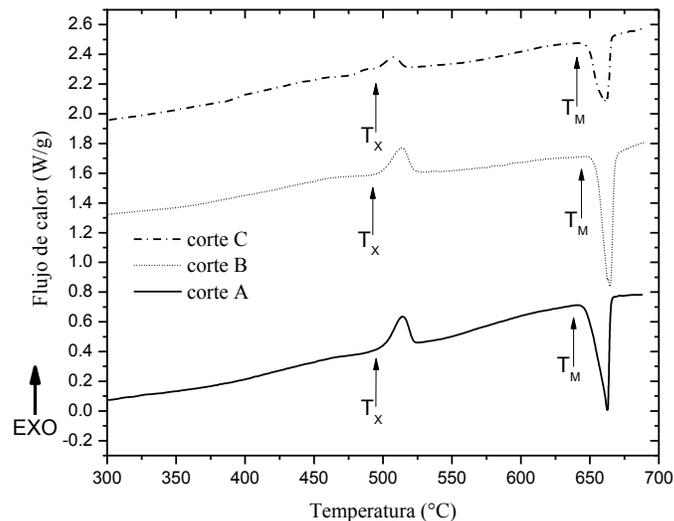


Figura 51. Caracterización por DSC de las zonas de corte A,B y C en barra de $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ fabricada con las condiciones óptimas $\text{PI}=15$ psi y $\text{DI}=1.5$ cm.

En la zona A, la fracción volumétrica de la matriz amorfa es considerablemente mayor respecto a la zona C, y según lo reportado por diferentes autores [156-160], es debido a la formación de esta matriz, que la aleación presenta propiedades magnéticas duras. El análisis por TGA que se presenta en la figura 46, para la muestra que corresponde a la zona A, reveló una transición entre los regímenes ferromagnético-paramagnético a 189°C que identifica una temperatura de Curie (T_c). Considerando que la microestructura en la zona A se compone de la matriz amorfa y finos precipitados ricos en Nd que se distribuyen en las

regiones R1 y R2 usadas en el análisis microestructural (figuras 34 y 37), y teniendo en cuenta además que a temperatura ambiente el Nd es paramagnético, se puede concluir que la temperatura de transición detectada corresponde a la matriz amorfa solamente.

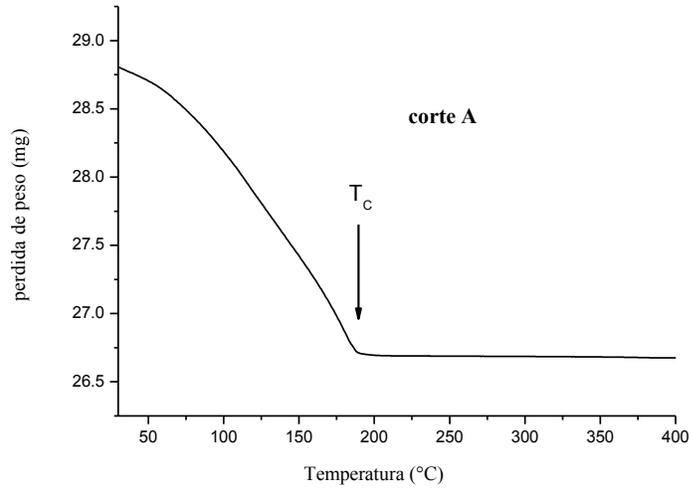


Figura 52. Caracterización por TGA de la zona de corte A en barras de $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ fabricadas con las condiciones óptimas PI=15 psi y DI=1.5 cm.

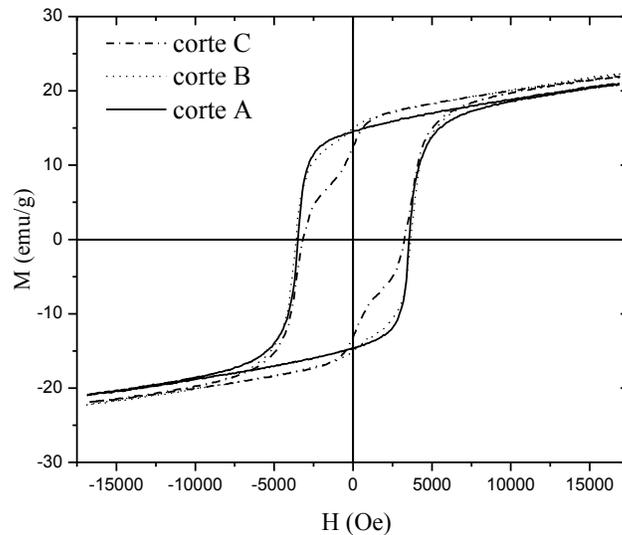


Figura 53. Caracterización por VSM de las zonas de corte A,B y C en barra de $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ fabricada con las condiciones óptimas PI=15 psi y DI=1.5 cm.

Los ciclos de histéresis de las zonas de corte A, B y C se presentan en la Figura 53. Para la zona de corte A se observa un ciclo de histéresis ancho donde la curva de desmagnetización presenta la típica caída en el valor de M que corresponde a un material unifásico, con los siguientes valores para $H_C = 3519$ Oe, $M_r = 14.5$ emu/g y $M_{\text{máx}} = 20.8$ emu/g.

La misma coercitividad y remanencia son identificadas en la muestra de la zona B, aunque para este caso se modifica la caída de M en el segundo cuadrante al aparecer un pequeño hombro en la curva de desmagnetización y aumentar ligeramente $M_{\text{máx}}$ al valor de 22.1 emu/g. Por el contrario, para la zona C se observa una diferencia más marcada en la curva de desmagnetización y se hace más evidente la aparición del hombro en el segundo cuadrante. Además, para la zona C ocurre una disminución en los valores de H_c y M_r , hasta 3070 Oe y 12.1 emu/g respectivamente, sin embargo el valor de $M_{\text{máx}}$ en relación a la muestra de la zona B permanece constante. Esto se puede relacionar con la cristalización progresiva de la fase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ detectada por DRX (figura 49) lo que entonces indicaría que la presencia de esta fase resulta en un aumento de la magnetización.

6.3 Curvas de magnetización-desmagnetización para el análisis de interacciones

En los materiales magnéticos las interacciones entre granos se pueden clasificar en dos tipos de interacciones. La interacción magnetostática de largo alcance, también llamada interacción dipolar, y la interacción de intercambio entre granos adyacentes. Ambas interacciones reducen la coercitividad de un material magnético, sin embargo, el grado de efecto de éstas se determina por la microestructura y el estado de magnetización del material [29].

La interacción magnetostática se origina por cargas superficiales en los límites de grano y los volúmenes de carga debido a una distribución no homogénea de momentos. Es una interacción que depende del tamaño, la forma y la orientación de los granos; por lo que provocará una disminución en la coercitividad de un material compuesto de granos grandes y no regulares. La interacción de intercambio entre granos hace que estos se alineen en paralelo y disminuye el efecto de la anisotropía. La fuerza de la interacción depende del tamaño y grado de acoplamiento de los granos. Para un material magnético nanocristalino y con granos fuertemente acoplados, la interacción de intercambio aumenta la remanencia y disminuye la coercitividad, especialmente en materiales magnéticos compuestos de granos alineados en forma aleatoria.

En los imanes sinterizados de NdFeB, los granos son grandes y sus límites de grano están separados por las fases no magnéticas [5]. Debido a esto, los efectos de la interacción de intercambio entre los granos debe ser débil pero los efectos de la interacción magnetostática debe ser fuerte. Una técnica muy útil para monitorear la interacción entre granos es el uso de la curva δM señalada en la sección 3.5.4.2. Considerando los diferentes procesos de magnetización y desmagnetización, existen dos curvas de remanencia importantes: una es la relacionada con la magnetización remanente isotérmica, curva IRM, que se obtiene por magnetización progresiva de una muestra térmicamente desmagnetizada; la otra es la magnetización remanente de desmagnetización, curva DCD, que se obtiene de la desmagnetización de una muestra previamente saturada. En un material formado de partículas que no interactúan entre ellas y monodominio, la relación Wohlfarth de la ecuación (57) está dada en función de la magnetización por la expresión:

$$M_d(H) = M_r(\infty) - 2M_r(H)$$

H es el campo aplicado y $M_r(\infty)$ es la remanencia isotérmica después de la saturación. Si $M_d(H)$ y $M_r(H)$ se normalizan con $M_r(\infty)$, $M_d(H)/M_r(\infty) = m_d(H)$, $M_r(H)/M_r(\infty) = m_r(H)$, entonces la ecuación anterior se puede escribir como:

$$m_d(H) = 1 - m_r(H)$$

Puesto que existen interacciones entre granos, la relación de $M_d(H)$ y $M_r(H)$ se desvía del comportamiento señalado en las expresiones anteriores. El efecto de estas interacciones se puede determinar a través de la curva de Henkel o curva δM :

$$\delta M(H) = m_d(H) - [1 - 2m_r(H)] \quad (61)$$

Las curvas $\delta M(H)$ indican el tipo y fuerza del tipo de interacción dominante. Los valores positivos en esta curva sugieren que la interacción entre granos soporta el estado magnetizado y el intercambio es la interacción dominante. Valores negativos sugieren que las interacciones entre granos promueven el estado desmagnetizado y la interacción magnetostática es la dominante.

Para identificar la naturaleza del comportamiento observado en los ciclos de histéresis se analizó la historia magnética en la aleación a través de curvas de magnetización y desmagnetización asociadas al estado remanente correspondiente. Dado que las zonas de corte se identifican con ciclos de formas diferentes y que cada zona presenta diferentes arreglos estructurales, se sugiere la existencia de un acoplamiento entre fases con características magnéticas diferentes como criterio para correlacionar la forma característica de los ciclos. De esa manera, los perfiles observados en esos ciclos se pueden asociar con la competencia entre las interacciones que dan origen al acoplamiento entre fases y que además se relacionan con el mecanismo que conduce los procesos de magnetización.

Este tipo de curvas, también llamadas “*recoil loops*”, permiten caracterizar el historial magnético del material comparando las remanencias correspondientes al estado magnetizado, logrado cuando se aplica un campo magnético $+H$, y el estado desmagnetizado cuando se invierte el valor del campo como $-H$. Para analizar las remanencias de magnetización se identifican los “*recoil loops*”, que resultan de la curva de magnetización inicial en el primer cuadrante, como “*recoils positivos*” ó RP. Para las remanencias de desmagnetización se identifican los “*recoil loops*”, que resultan de la curva de desmagnetización en el segundo y tercer cuadrante, como “*recoils negativos*” ó RN. En cada “*recoil*” se uso un “paso” de 100 Oe y un tiempo de permanencia de 3 segundos. Este tiempo se refiere al tiempo de aplicación del campo en cada “paso”.

Para los RP, el primer lazo se obtuvo iniciando con un campo $+H$ de 100 Oe que se incrementó cada vez con un “paso” de 100 Oe hasta llegar a 1000 Oe. A partir de ese valor se invierte la dirección del campo con el mismo “paso” hasta alcanzar la condición de campo cero, y para esa condición se obtuvo la remanencia de magnetización identificada como m_r . Esta secuencia se repitió 15 veces hasta completar un campo máximo $+H$ de 15000 Oe.

Para el caso de los RN el primer lazo inicia en la remanencia que queda luego del último RP. A partir de ese punto la secuencia de aplicación del campo es la misma que antes pero ahora se inicia con valores de campo $-H$ dentro de la curva de desmagnetización. El primer lazo de los RN inició con un campo $-H$ de -100 Oe que se incrementó hasta -1000 Oe y,

como antes, a partir de ese punto se invirtió la dirección del campo aplicado hasta la condición de campo cero donde se obtuvo la remanencia de desmagnetización, identificada como m_d . Para el último RN se aplicó un campo máximo de -15000 Oe y al final del proceso la condición de campo cero se alcanzó en un punto donde la remanencia es igual en magnitud a la obtenida para el último RP debido a la simetría en el ciclo de histéresis magnética. Las figuras 54 y 55 ilustran la secuencia de aplicación de campo para RP y RN.

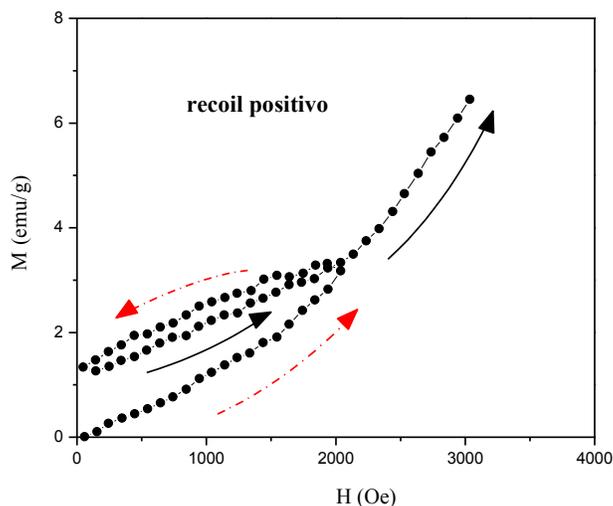


Figura 54. Secuencia de aplicación de campo para el recoil positivo

Las remanencias determinadas, a partir de los RP y RN, se normalizan respecto a la remanencia de saturación; es decir la remanencia que queda luego de aplicar el campo máximo de 15000 Oe en ambas direcciones, en la dirección de magnetización y en la dirección de desmagnetización. De esta forma, la desviación de la magnetización del material se obtiene al sustituir los valores m_r y m_d en la expresión (61).

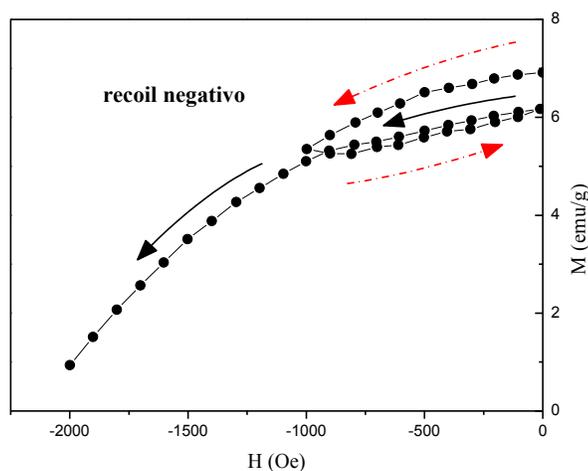


Figura 55. Secuencia de aplicación de campo para el recoil negativo.

Esa desviación de la magnetización se refiere al resultado de la competencia entre los procesos reversibles e irreversibles que ocurren dentro del ciclo de histéresis magnética de un material cuando se le aplica un campo magnético externo con valores diferentes. A través de esta competencia es posible estudiar las interacciones responsables del acoplamiento magnético entre fases y la forma del ciclo. Los valores positivos en δM se identifican con la interacción de intercambio como promotora de los procesos de magnetización mientras que valores negativos en δM se asocian con la interacción magnetostática para conducir los procesos de desmagnetización. En el caso de la aleación bajo estudio, la desviación de M se determinó para las diferentes zonas de corte analizadas antes, es decir para la zona A, B y C, esto a fin de establecer el criterio que decida sobre el tipo de interacción que conduce los procesos de magnetización y/o desmagnetización en el material considerando los diferentes arreglos microestructurales obtenidos.

En la figura 56 se muestran las curvas δM correspondientes a las zonas de corte analizadas. Un resultado importante en las gráficas mostradas en esta figura es la identificación de picos máximos positivos en la desviación de la magnetización para cada zona de corte. Estos máximos ocurren para un valor de campo que coincide con el valor del campo coercitivo del material (3500 Oe) de acuerdo al comportamiento observado en los ciclos de histéresis de la figura 47. Se observa una disminución gradual de estos máximos según la secuencia $\delta M_{\text{corte A}} > \delta M_{\text{corte B}} > \delta M_{\text{corte C}}$. El orden en esta secuencia denota una correspondencia en los valores de δM con la zona de corte analizada.

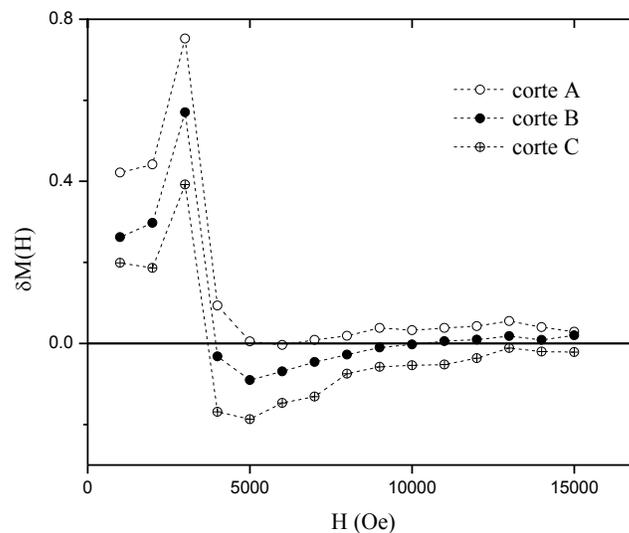


Figura 56. Desviación de la magnetización en cada una de las zonas de corte analizadas.

Considerando que en cada una de las zonas de corte se presentan variaciones en los ciclos de histéresis, cuya naturaleza está ligada al arreglo microestructural que resulta de la distribución de fases a lo largo de toda la sección longitudinal como consecuencia del mecanismo de enfriamiento dentro del molde, la disminución gradual de esos máximos es una clara indicación de la competencia entre fases de carácter magnético diferente.

Del análisis estructural descrito en la sección anterior, cuando sólo se detectan la matriz amorfa y finos precipitados dendríticos, como es el caso de la zona A (figuras 34 y 37), el máximo positivo en δM presenta su valor más grande y disminuye a medida que ocurre la cristalización, según los análisis por DRX y DSC reportados en las figuras 49 y 51. Sin embargo, en todos los casos el máximo ocurre para el mismo valor de campo (3500 Oe) lo que corresponde al comportamiento que se observa en los ciclos de histéresis de la figura 53 donde el valor de H_c no presenta variaciones importantes. Esto indica que esos máximos en δM se relacionan directamente con el valor de H_c y en consecuencia con la interacción de intercambio que promueve el desarrollo de campos coercitivos elevados en el material.

Otro resultado importante en esas curvas es la aparición de un mínimo negativo en δM que se hace más evidente para la zona de corte C donde es menor la fracción volumétrica de la fase amorfa debido a una mayor cristalización en la muestra. El desarrollo de este mínimo ocurre de manera gradual según la forma de las curvas observadas, lo que se puede relacionar con el surgimiento de una interacción que se promueve cuando la cristalización aumenta y que además se ve fortalecida a expensas de la matriz amorfa. De la caracterización magnética que se realizó para determinar las condiciones de procesamiento óptimas se sabe que la cristalización de una fase magnética suave distorsiona la forma del ciclo de histéresis por la aparición de un hombro en el segundo cuadrante. Tomando esto en consideración se puede decir entonces que la presencia de fases cristalinas en la microestructura promueve la interacción magnetostática en el material que conduce los procesos de desmagnetización.

En base a estos resultados se puede decir entonces que es la distribución de fases, sobre la sección transversal y longitudinal de las barras, lo que promueve el desarrollo de las propiedades magnéticas observadas y determina la forma de los ciclos de histéresis a través del acoplamiento entre fases con características magnéticas y estructurales diferentes. La presencia de la fase amorfa en la zona de corte A se relaciona con la interacción de intercambio según la gráfica δM , mientras que la cristalización gradual de fases en las zonas de corte B y C favorece el desarrollo del mínimo observado en la curva δM que se relaciona con el fortalecimiento del acoplamiento por interacción dipolar ó magnetostática.

Esta deducción se ve reforzada por el comportamiento observado en los ciclos de histéresis de las figuras 45, 46 y 47, donde el aumento en el valor de la magnetización se relaciona con la cristalización de la fase amorfa que a su vez limita el desarrollo del campo coercitivo por la disminución de su fracción volumétrica. El hombro en el segundo cuadrante de las figuras 45 y 47 es una consecuencia de esta disminución y del acoplamiento magnético amorfo-cristalino que ocurre en el material y que resulta en ciclos de histéresis característicos de un material magnético bifásico. La interacción electrónica entre las fases presentes se ve fortalecida cuando las características magnéticas en estas conducen al ordenamiento magnético como consecuencia de la aplicación de un campo externo. Dependiendo del tipo de interacción dominante, el acoplamiento caracterizado a través de la curva δM permite deconvolucionar los procesos de magnetización y desmagnetización de acuerdo al signo asociado con la desviación de la magnetización.

6.4 Determinación del mecanismo de coercitividad

Para explicar la forma en que se desarrolla la coercitividad que origina el magnetismo intenso en la aleación, es necesario considerar la distribución de fases originada por el mecanismo de enfriamiento durante la solidificación así como los resultados obtenidos sobre el análisis de las interacciones que ocurren entre estas fases. De acuerdo a la literatura especializada [158-160], una característica común en este tipo de aleaciones es la presencia de cúmulos atómicos, dentro de una fase amorfa, que se distribuyen de manera aleatoria luego de la solidificación como consecuencia de gradientes composicionales presentes en la aleación cuando se encuentra en estado líquido. Los resultados obtenidos del estudio microestructural realizado por SEM, TEM y DRX en este trabajo son congruentes con esta descripción para la zona de corte A, donde se pudo comprobar que las únicas fases en la microestructura son la matriz amorfa y los precipitados dendríticos al centro de la muestra. En la figura 50a se observan esos precipitados, ricos en Nd, con tamaños menores a 100 nm y dispersos sobre la matriz; un análisis con mayor detalle de esto se presenta en la figura 57. En esa figura se puede observar a la matriz y finos precipitados cristalinos de ~20 nm asociados con la fase rica en Nd como lo revela el patrón de difracción anexo en la figura, y en el que se indexaron las familias de planos (101), (104), (105) y (107) correspondientes al Nd hexagonal.

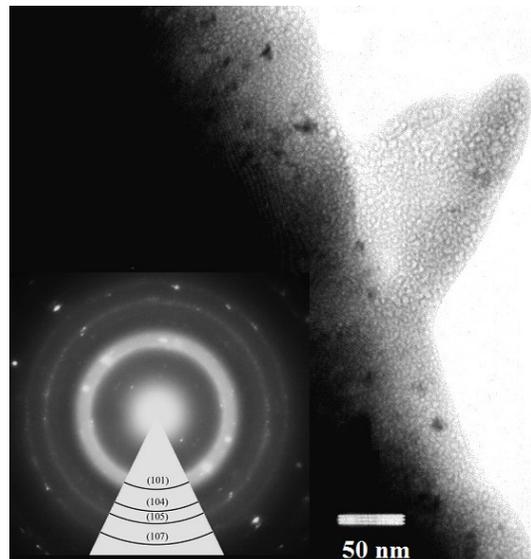


Figura 57. Detalle de la región R1 para la zona de corte A realizado por TEM.

Aunado a esto, también se pudo establecer de manera directa, a través de las curvas δM , que el desarrollo del campo coercitivo está íntimamente relacionado con la presencia de la misma fase amorfa, lo que permite entonces deducir que las interacciones promovidas en esta fase son las que conducen al fortalecimiento del campo coercitivo. Considerando todo esto, para estudiar el mecanismo de coercitividad fue necesario buscar un modelo que se ajuste a las características microestructurales y magnéticas observadas en la aleación.

En este sentido el modelo de Gaunt [161], desarrollado para explicar el anclaje de las paredes de dominio en un arreglo aleatorio de inhomogeneidades no magnéticas, se tomó como base para establecer primero la forma en que ocurre el fortalecimiento de H_c y después en función de ello adaptarlo a las características del sistema a fin de poder validar la suposición de que la presencia de la fase amorfa es una condición necesaria para el desarrollo de propiedades magnéticas duras en este tipo de aleaciones, como lo señalan diferentes autores [137-140, 159, 160].

Según el modelo, existe una analogía entre la coercitividad de un material ferromagnético que contiene inhomogeneidades magnéticas y la generación de esfuerzos en una aleación bifásica. Para el caso magnético las paredes de dominio, que separan regiones con magnetizaciones contrarias, se pueden anclar en inclusiones, cavidades ó cualquier otra región con propiedades magnéticas diferentes a la matriz que las contiene; mientras que para el caso mecánico son las dislocaciones las que se anclan en precipitados. En este sentido, el campo coercitivo se relaciona con un campo crítico H_0 y los esfuerzos mecánicos con un esfuerzo crítico $\tau_0 b'$; en ambos casos se requiere de estos dos factores para liberar a la pared ó a la dislocación de los sitios a los que se puede anclar.

Los modelos magnéticos desarrollados para explicar el “desanclaje” [162] consideran a la pared de dominio como una membrana deformable muy parecida a un cojín abotonado en puntos sobre su superficie y cuya energía superficial por unidad de área anclada esta dada por γ . Para el caso mecánico, la dislocación se puede considerar como una cadena formada por una línea de tensión T que se ancla sobre puntos ubicados en la misma línea. Al establecer una disposición aleatoria de sitios de anclaje es necesario un análisis estadístico. A fin de resolver este problema una suposición valida en el modelo es considerar solamente a la fuerza requerida por cada “unidad de paso” [163] para desplazar la dislocación o la pared, según sea el caso.

Kersten [164] en su modelo de coercitividad propuso que si el área de la pared interacciona solamente con un obstáculo entonces el campo crítico para desplazarla esta dado por la siguiente ecuación:

$$H_0 = (2IA)^{-1} (de/dz)_{\max} = f/2IA \quad (62)$$

donde I es la magnetización por unidad de volumen, A es el área de la pared y el término $(de/dz)_{\max} = f$ es la fuerza de restauración máxima que un sitio de anclaje puede ejercer sobre la pared forzándola a moverse en la dirección “ z ” por la aplicación del campo H_0 . La energía de interacción del sitio de anclaje esta dada por $e(z) = E_p$ y su derivada en la dirección Z resulta en la fuerza de interacción del sitio.

Para el caso mecánico la teoría de dislocaciones arroja la siguiente ecuación correspondiente al esfuerzo crítico:

$$\tau_0 b' = f/L \quad (63)$$

donde L es la longitud de la dislocación por cada sitio de anclaje.

Tomando en cuenta estas consideraciones, para resolver el problema de anclaje en un material particular es necesario conocer el potencial ó energía de interacción $e(z)$ de los sitios de anclaje y su derivada y determinar la “unidad de paso”. Si el anclaje es “fuerte” la

pared ó dislocación se deforman entre los sitios de anclaje por el esfuerzo aplicado para después alejarse del sitio antes de moverse para interactuar con otro. Bajo estos criterios el modelo de Friedel [165] establece una longitud L dada por:

$$L = (2T / cf)^{1/2} \quad (64)$$

donde “ c ” es la concentración de sitios por unidad de área. Para que el “anclaje sea fuerte” entonces $L < L_0$ donde L_0 es una longitud promedio de dislocación por sitio. Esta condición se satisface completamente sólo si el factor de fuerza β del sitio de anclaje cumple con la condición propuesta por Nabarro [166]:

$$\beta = f(4Tcw^2)^{-1} > 1 \quad (65)$$

donde w se refiere al intervalo de interacción de los sitios.

Gaunt derivó una condición similar que aplica para el caso del “anclaje magnético fuerte” si se considera que el área efectiva de la pared de dominio por sitio de anclaje (A) cuando se aplica el campo es menor al área promedio de la pared por sitio de anclaje antes de aplicar el campo (A_0), es decir que $A < A_0$, y por lo tanto:

$$\beta_0 = 3f(2\pi\gamma 4b)^{-1} > 1 \quad (66)$$

donde $4b$ es el intervalo de interacción de los sitios.

Es precisamente esta relación la que permite usar este modelo para justificar el fortalecimiento de campo coercitivo observado en la aleación bajo estudio y determinar algunos parámetros importantes de su estructura magnética. Según el modelo, existe un valor de campo crítico H_0 en el que la pared interactúa con todos los sitios sobre el plano XY mientras “la unidad de paso” permanece finita. Al considerar una forma particular de la fuerza de interacción se puede calcular la energía de activación que se requiere para liberar la pared con campos $H < H_0$ y usar esa energía para encontrar campos coercitivos a temperaturas finitas. A continuación se detalla la deducción del modelo. El desarrollo de este modelo deriva directamente del criterio sobre el estado de equilibrio de Friedel para el anclaje de dislocaciones en el caso mecánico. Para iniciar el análisis del modelo se considera una pared de 180° en configuración paralela al plano XY como se muestra en la figura 58.

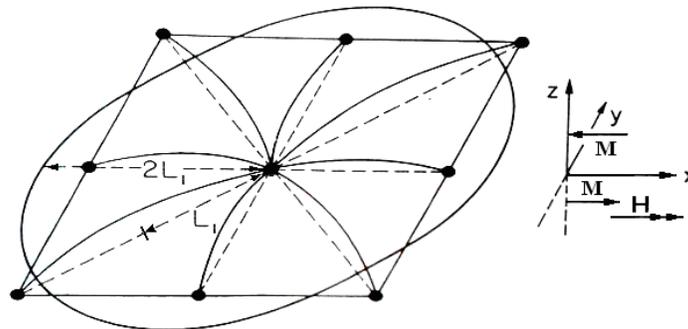


Figura 58. Pared de 180° anclada sobre el plano xy . Las líneas discontinuas indican la posición de la pared para $H = 0$, las líneas sólidas indican el abombamiento de la pared para H paralelo al eje x .

En el caso mostrado, la pared interactúa con un arreglo de obstáculos cuya densidad por unidad de volumen está dada por ρ y al aplicar un campo magnético H paralelo a la dirección de magnetización, ubicada en el eje X , la pared se desplaza hasta que se ancla sobre el sitio central en el arreglo mostrado. En ese punto la pared se “deforma ó abomba hacia fuera del plano XY ” y si el campo aplicado se incrementa lo suficiente entonces “se desancla” y aleja del sitio central. Luego de esto ocurre un posterior abombamiento pero ahora sobre los sitios señalados en el arreglo cuadrangular que se muestran en la figura.

Para analizar el abombamiento de la pared cuando se ancla en un sitio se puede emplear la relación geométrica que existe entre el radio de un círculo cualquiera y una recta que lo intersecta llamada “cuerda”. A fin de visualizar esto, se emplea un teorema geométrico conocido como teorema de cuerdas, el cual se ilustra en la siguiente figura.

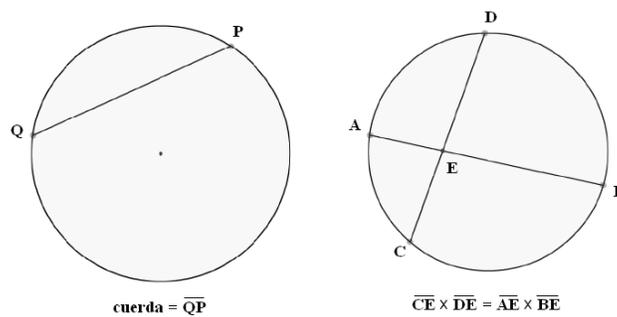


Figura 59. Representación gráfica de una cuerda y significado del teorema de cuerdas.

El teorema de cuerdas señala que: “Si dos cuerdas se intersectan dentro de un círculo cualquiera, los productos de los segmentos de recta que se generan deben ser iguales sin importar la posición de las cuerdas dentro del círculo”. Una aplicación práctica de este teorema se da en el cálculo del radio del arco generado por una cuerda mostrado en la siguiente figura.

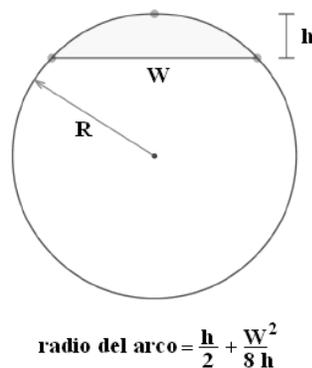


Figura 60. Teorema de cuerdas para el cálculo del arco generado por una cuerda.

Con el uso de esta aplicación se puede calcular el radio de cualquier círculo si se conoce la cuerda ó segmento de recta dentro de él. Retomando el análisis sobre el abombamiento de la pared mostrado en la figura 58, cuando el campo H produce dicho abombamiento éste se puede considerar como un arco que se relaciona con el radio del círculo asociado a dicho arco. La figura 61 muestra la sección transversal de la pared de 180° de la figura 58. Se observa que la pared está anclada a un sitio central lo que produce un abombamiento como consecuencia de la aplicación de un campo paralelo al eje X y en dirección de la magnetización.

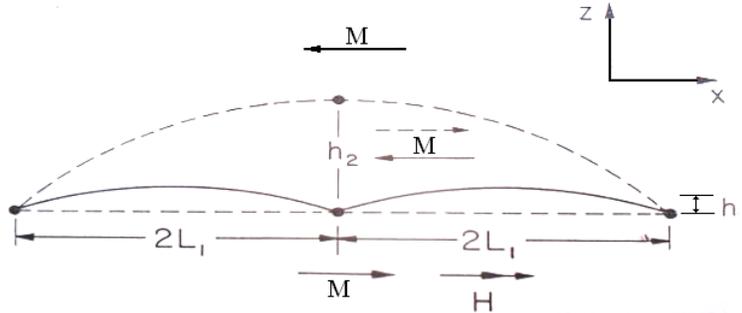


Figura 61. Sección transversal de pared de dominio de 180°. Las líneas continuas indican la posición inicial de la pared, las líneas punteadas muestran a la pared luego de abandonar su posición anclada en el sitio central.

De las figuras 60 y 61, la cuerda que determina el arco es W y la zona entre sitios de anclaje es $2L_1$. Entonces $W=2L_1$ y por lo tanto el área por sitio de anclaje será:

$$A = \pi L_1^2 \quad (67)$$

Aplicando el teorema de cuerdas para calcular el radio asociado con el arco encerrado por la cuerda W , se puede determinar el radio de curvatura de la pared abombada ó R . Este último se muestra como una línea continua en la figura 61 y su determinación queda de la siguiente manera:

$$R = \frac{h_1}{2} + \frac{W^2}{8h_1} = \frac{h_1}{2} + \frac{(2L_1)^2}{8h_1} = \frac{h_1}{2} + \frac{L_1^2}{2h_1} = \frac{h_1^2 + L_1^2}{2h_1} \quad (68)$$

En esta expresión el parámetro L_1 equivale a la mitad de la cuerda que genera el arco y h_1 es el desplazamiento máximo de la pared antes de que se libere del sitio de anclaje. Despejando L_1 del numerador se obtiene su relación con R y h_1 :

$$h_1^2 + L_1^2 = 2h_1R \quad \Rightarrow \quad L_1^2 = 2h_1R - h_1^2 \quad (69)$$

De la figura 54 si consideramos que $h \ll R$ es decir, que la altura del arco es mucho menor que el radio del círculo que encierra dicho arco, entonces el segundo término del lado derecho en la ecuación (69) se puede despreciar por ser muy pequeño y la expresión se reduce a:

$$L_1^2 = 2h_1R \quad (70)$$

Si ahora empleamos el volumen de un casquete esférico, como el mostrado en la siguiente figura, entonces se puede calcular el volumen que genera el abombamiento de la pared y que el campo H debe barrer cuando la pared se desplaza.

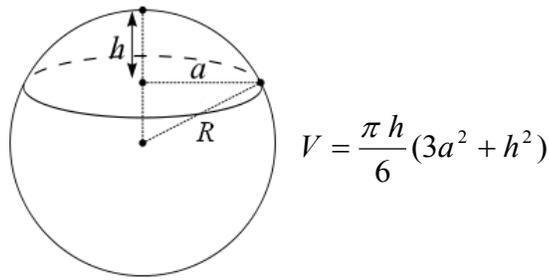


Figura 62. Volumen de un casquete esférico

Sustituyendo los parámetros necesarios en la expresión de la figura 62, el volumen de la pared abombada estará dado por:

$$V = \frac{\pi h_1}{6} (3L_1^2 + h_1^2) \quad (71)$$

Al sustituir el valor de L_1 dado por la ecuación 69 se obtiene:

$$V = \pi h_1^2 R + \frac{\pi h_1^3}{6} \quad (72)$$

Recordando que $h_1 \ll R$ entonces este volumen se reduce a:

$$V_1 = \pi h_1^2 R \quad (73)$$

Esto representa el volumen que barre el campo H por cada obstáculo ó sitio de anclaje. De la figura 61, cuando la pared se libera del sitio central por el aumento de H entonces el valor del parámetro L_1 tiende a un valor L_2 . Como $L_2 = 2L_1$ entonces $L_1^2 \rightarrow L_2^2 = 4L_1^2$. De la misma forma, el desplazamiento máximo h_1 de la pared también tiende a un nuevo valor dado por h_2 . Con este análisis y considerando la ecuación (70) se tiene entonces que la relación entre L_1 y h_2 es:

$$4L_1^2 = 2h_2 R \quad (74)$$

Además, el nuevo volumen por sitio de anclaje después de que la pared se libera será:

$$V_2 = \pi h_2^2 R \quad (75)$$

Para que se alcance un nuevo “estado de equilibrio”, es decir un estado donde la pared no se encuentre deformada, el cambio en el volumen total que se barre entre la liberación de la pared del sitio central y el establecimiento de ese nuevo estado será:

$$\Delta V = V_2 - 4V_1 \quad (76)$$

Desarrollando esta expresión se obtiene:

$$\begin{aligned} \Delta V &= \pi h_2^2 R - 4(\pi h_1^2 R) \\ \Delta V &= \pi \left(\frac{4L_1^2}{2R} \right)^2 R - 4\pi \left(\frac{L_1^2}{2R} \right)^2 R \\ \Delta V &= 4\pi \frac{L_1^4}{R} - \pi \frac{L_1^4}{R} \\ \Delta V &= \frac{3\pi L_1^4}{R} \quad (77) \end{aligned}$$

Tomando en cuenta la teoría sobre tensión superficial Gaunt [167] estableció que $HI = \gamma / R$ y entonces $R = \gamma / HI$. Como el cambio de volumen también involucra a la energía superficial de la pared, entonces durante el cambio de estado el cambio de volumen queda como:

$$\Delta V = \frac{3\pi L_1^4}{\frac{\gamma}{HI}} = \frac{3\pi L_1^4 HI}{\gamma} \quad (78)$$

Según el criterio de Friedel para alcanzar un estado estacionario se requiere que $\rho\Delta V = 1$ con $\rho =$ la densidad obstáculos ó de sitios de anclaje. De esta forma, durante su “liberación” la pared deberá barrer un volumen que contiene un obstáculo más en promedio, y entonces según este criterio se debe cumplir la siguiente relación:

$$\rho \frac{3\pi L_1^4 HI}{\gamma} = 1 \quad (79)$$

Esta relación permite establecer una expresión que define a la energía superficial de la pared como una función del campo aplicado (H), la magnetización (I), la densidad volumétrica de los sitios de anclaje (ρ) y el radio del área mínima por sitio de anclaje (L_1), es decir:

$$\gamma = \rho 3\pi L_1^4 HI \quad (80)$$

De esta forma, en la expresión del área por sitio de anclaje para el nuevo estado de equilibrio se debe considerar la energía superficial de la pared y entonces de la ecuación anterior se obtiene:

$$L_1 = \sqrt[4]{\frac{\gamma}{HI\rho 3\pi}} \quad (81)$$

Por lo tanto, el área por sitio de anclaje para el nuevo estado será:

$$A = \pi L_1^2 = \pi \sqrt{\frac{\gamma}{HI\rho 3\pi}} = \sqrt{\frac{\pi \gamma}{HI\rho 3}} \quad (82)$$

Recordando que en el modelo de coercitividad de Kersten la pared interacciona sólo con un obstáculo y en consecuencia el campo crítico requerido para liberarla es inversamente proporcional al área por sitio de anclaje (ver ecuación 1), entonces el valor de dicho campo debe expresarse en función del área deducida para el nuevo estado de equilibrio:

$$\begin{aligned} H_0 = \frac{f}{2IA} &\Rightarrow H_0 = \frac{f}{2I \sqrt{\frac{\pi \gamma}{HI\rho 3}}} = \frac{f(HI\rho 3)^{1/2}}{2I(\pi\gamma)^{1/2}} \\ H_0^2 &= \frac{f^2(HI\rho 3)}{4I^2(\pi\gamma)} \Rightarrow \frac{H_0^2}{H} = \frac{3f^2\rho}{4I\pi\gamma} \\ H_0 &= \frac{3f^2\rho}{4I\pi\gamma} \quad (83) \end{aligned}$$

De esta forma el campo crítico va a depender del cuadrado de la fuerza de anclaje máxima más que directamente de esa fuerza, como sería de esperarse si A fuera un área promedio por sitio que no depende del campo aplicado como lo señala Kersten.

Para que funcione el modelo de Friedel, el área por sitio de anclaje antes de aplicar el campo (A_0) debe ser mayor que el área por sitio después de aplicar el campo (A), es decir:

$$A_0 > \sqrt{\frac{\pi\gamma}{3HI\rho}} \quad (84)$$

Así que para el valor de campo coercitivo $H_c = H_0$, dado por la ecuación (83), el modelo de Friedel requiere un área promedio antes de aplicar el campo de la forma:

$$A_0 = \frac{1}{4b\rho} \quad (85)$$

Donde $4b$ define a la pared de dominio ó el intervalo de interacción de los sitios y ρ es la densidad de sitios en ese intervalo. Con estas consideraciones y usando la ecuación (62) se obtiene:

$$H_c = \frac{f}{2IA_0} = \frac{f}{2I(1/4b\rho)} = \frac{f4b\rho}{2I} \quad (86)$$

Para que este resultado sea equivalente con la ecuación (83), que define al campo crítico, y para que se pueda aplicar el modelo de Friedel; es necesario introducir un parámetro (β_0) que cumpla con la siguiente relación:

$$\beta_0 H_c = H_0 \quad (87)$$

El desarrollo de esta relación resulta en la siguiente expresión que define al parámetro:

$$\beta_0 = \frac{H_0}{H_c} = \frac{(3\rho f^2/4\pi\gamma I)}{(f4b\rho/2I)} = \frac{2I3\rho f^2}{f16\pi b\gamma I\rho} = \frac{3f}{8\pi b\gamma}$$

Esta expresión resulta en una condición que es muy parecida a la dada por Nabarro [166] para el caso de dislocaciones(ecuación 65) :

$$\beta = f / 4Tcw^2 > 1$$

Sin embargo, en ella la condición magnética no depende de manera explícita de la densidad de sitios a diferencia de β_0 .

Tomando en consideración este hecho, para que el criterio funcione se debe cumplir que:

$$\beta_0 = \frac{3f}{8\pi\gamma b} > 1 \quad (88)$$

El análisis de este parámetro resulta en los siguientes criterios para determinar el anclaje fuerte de la pared como un mecanismo de coercitividad.

- Si la relación f / γ tiene un valor grande, el anclaje de la pared es fuerte. Esto significa que la fuerza de restauración del sitio es muy grande respecto a la energía superficial de la pared.
- Si el valor de b es pequeño, el anclaje es fuerte. El valor mínimo de b es $t / 4$ con t igual al espesor ó ancho de la pared ($t = \delta_w = 4b$). Esto aplica aún en el caso de obstáculos ó defectos puntuales cuyos diámetros pueden ser despreciables.

Por otro lado, para que la pared de dominio se pueda liberar por la acción de un campo $H < H_0$ la energía térmica debe suministrar la energía de activación necesaria para tomar a la pared abombada desde su posición de mínima energía y llevarla hasta la de máxima energía donde ocurre su liberación del sitio de anclaje. Gaunt y Roy [168] demostraron que la

energía de activación que se requiere en un área por sitio de anclaje esta dada por la ecuación:

$$E = \frac{4b (f - 2HIA)^{3/2}}{(3f^{1/2})} \quad (89)$$

El área es función del campo H como lo señala la ecuación 21. Despreciando efectos de desmagnetización en la misma ecuación se tiene que $A \propto H^{-1/2}$. Entonces, de la ecuación 62 que define al campo crítico, para un campo H_0 se tiene que el área es $A(H_0)$ y entonces:

$$f = 2H_0 I A(H_0) \quad (90)$$

Esto resulta en una energía de activación dada por:

$$E = \frac{4bf}{3} \left[1 - \left(\frac{H}{H_0} \right)^{1/2} \right]^{3/2} \quad (91)$$

De acuerdo al criterio de Gaunt y Roy, tomando el valor de esta energía como $E = 25k_B T$ para el caso de medidas estáticas con tiempos de duración $\sim 1s$, entonces el campo coercitivo $H = H_c$ debe seguir el comportamiento dado por la ecuación que resulta de igualar ambas expresiones de energía:

$$\left(\frac{H_c}{H_0} \right)^{1/2} = 1 - \left[\frac{75k_B T}{4bf} \right]^{2/3} \quad (92)$$

Si se desprecia la activación térmica en esta expresión, la coercitividad debe estar dada entonces por el campo crítico H_0 , sin embargo, para cualquier temperatura mayor a 0 K la energía térmica es quien proporciona la energía necesaria que permite liberar a la pared de su posición anclada para un valor de campo $H < H_0$. Recordando que una de las condiciones para el “anclaje magnético fuerte” está dada por el parámetro $\beta_0 = 3f(8\pi\gamma b)^{-1} > 1$ (ecuación 88); si consideramos que el intervalo de interacción de los sitios, dado por $4b$, es igual al ancho de la pared, denotado por δ_w , entonces valores pequeños de este parámetro ó bien un valor grande en el cociente f / γ implica tener paredes de dominio estrechas y por consiguiente valores elevados en el parámetro K = constante de anisotropía magnética. Considerando los resultados de la caracterización microestructural mostrados en las secciones anteriores, para el caso de la aleación bajo estudio, los sitios en los que puede ocurrir el anclaje de las paredes, de acuerdo a este modelo, se asocian entonces con los precipitados dendríticos ricos en Nd detectados por TEM; y considerando además que el Nd es paramagnético a temperatura ambiente, su presencia como inhomogeneidad está justificada en el modelo.

Como la temperatura debe proporcionar la energía de activación necesaria para desanclar las paredes, es necesario entonces obtener una expresión que permita determinar el campo crítico H_0 que propicia el desplazamiento de la pared. Si de la ecuación 92 despejamos H_c , entonces es posible caracterizar la variación de este campo como una función de la temperatura a través de la relación no lineal dada por la expresión que resulta de ese despeje:

$$H_c^{1/2}(T) = H_0^{1/2} - H_0^{1/2} \left[\frac{75k_B T}{4bf} \right]^{2/3} T^{2/3} \quad (93)$$

En esta expresión H_o es el campo necesario para liberar la pared del sitio al que se encuentra anclada cuando no existe activación térmica. Para emplear esa relación en la aleación bajo estudio, se realizaron experimentos de magnetometría con temperatura en el intervalo $30^{\circ}\text{C} - 280^{\circ}\text{C}$. Los ciclos de histéresis obtenidos se muestran en la siguiente figura.

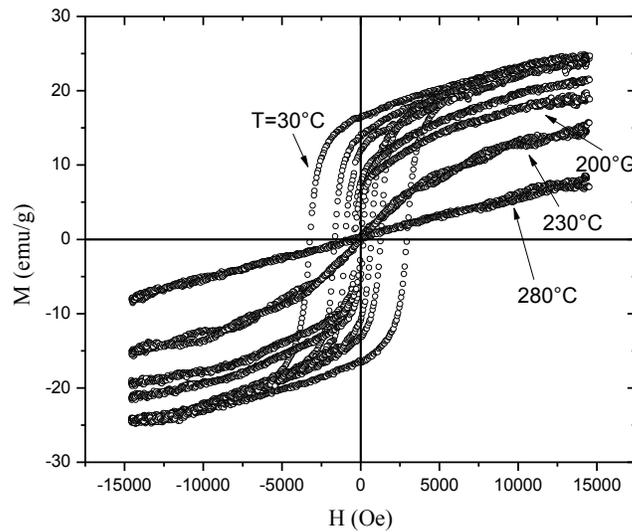


Figura 63. M vs. H para la zona de corte A en el intervalo de temperatura 30°C - 300°C .

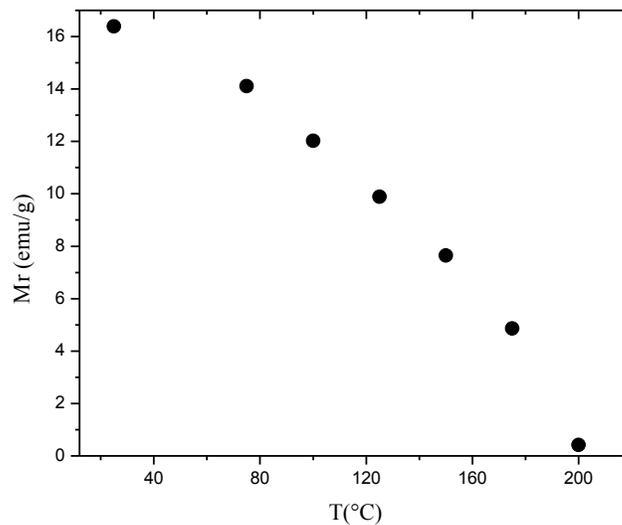


Figura 64. M_r en función de la temperatura para la zona de corte A.

El aumento en T provoca que el ciclo de histéresis a temperatura ambiente se vuelva estrecho produciendo una disminución gradual en los valores de M_r y H_c hasta casi

desaparecer en ambos casos. Para analizar este comportamiento se graficaron M_r y H_c en función de la temperatura como se muestra en las figuras 64 y 65

De esas gráficas se observa que para temperaturas mayores a 200°C , la remanencia y el campo coercitivo disminuyen tanto que desaparece la histéresis en el material hasta alcanzar un estado completamente paramagnético como se puede observar en la figura 63 para la temperatura de 280°C .

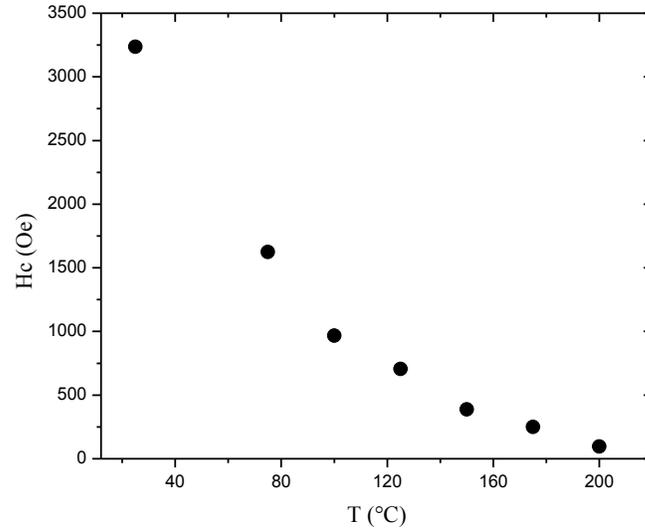


Figura 65. H_c en función de la temperatura para la zona de corte A

El modelo matemático que representa la ecuación 93 predice el comportamiento de H_c con la temperatura considerando la relación entre el campo crítico H_0 , necesario para liberar las paredes, y los parámetros f y $4b$, asociados con la fuerza requerida para mover las paredes y el intervalo de interacción de los sitios de anclaje respectivamente. Considerando el comportamiento mostrado en la figura 65, con el uso del modelo matemático se pueden determinar esos parámetros.

Después de la conversión de unidades correspondiente en los datos experimentales, y considerando que la ecuación 92 tiene la forma:

$$Y^m = aX^n + b^m$$

Donde las variables son:

$$Y^m = H_c^{1/2} \quad , \quad X^n = T^{2/3}$$

Y los coeficientes son:

$$a = -H_0^{1/2} \left(\frac{75k_B}{4bf} \right)^{2/3} \quad , \quad b^m = H_0^{1/2}$$

Entonces, al graficar $H_c^{1/2}$ vs. $T^{2/3}$ se obtiene una relación lineal entre estas variables que se puede ajustar por el método de los mínimos cuadrados y la expresión resultante que representa este comportamiento está dada por:

$$H_c^{1/2} = 1.8656 - 0.0289 T^{2/3} \quad (94)$$

Al igualar esta recta ajustada con la función polinomial de la ecuación 93 se obtiene el valor de los coeficientes “a” y “b” que se relacionan con los parámetros de interés. La siguiente figura presenta la gráfica ajustada a partir de los datos experimentales.

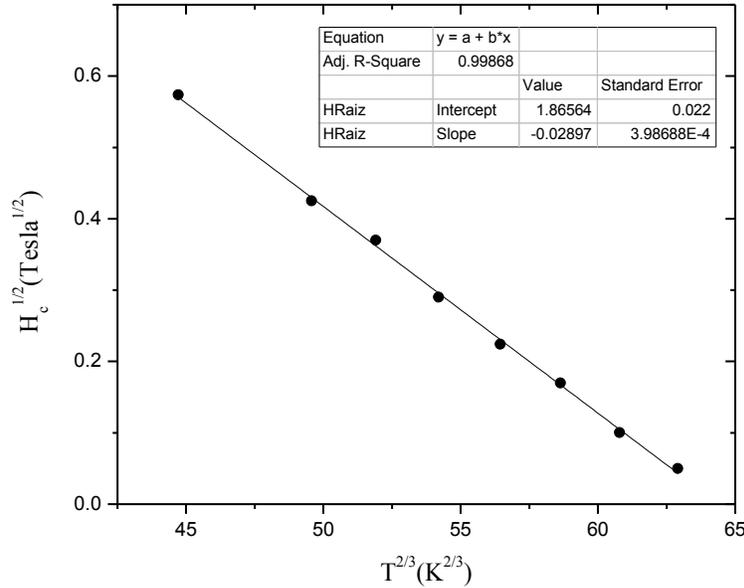


Figura 66. Ajuste lineal del comportamiento de H_c con la temperatura.

De acuerdo con el ajuste, el campo crítico obtenido al aplicar este modelo está dado por la siguiente relación:

$$H_0^{1/2} = 1.8656$$

$$H_0 = (1.8656)^2 = 3.4805 \text{ Tesla} \quad (95)$$

Este valor es muy parecido al obtenido en experimentos a bajas temperaturas reportado en la literatura ($H_0 = 3.5 \text{ T}$) sobre la misma aleación [169]. Con la pendiente de esta recta ajustada (coeficiente $a = 0.0289$) y considerando la relación $\delta_w = 4b$, señalada antes como condición para aplicar el criterio de anclaje magnético fuerte, se pudo encontrar una expresión para determinar el ancho de la pared (δ_w) al hacer la igualdad con la pendiente “a” y despejando el parámetro “4b”:

$$0.0289 = \left(\frac{75k_B}{4bf} \right)^{2/3} H_0^{1/2} \Rightarrow (0.0289)^{3/2} = \left(\frac{75k_B}{4bf} \right) H_0^{3/4}$$

Despejando el parámetro de interés:

$$4b = \frac{75k_B H_0^{3/4}}{f(0.0289)^{3/2}}$$

Sustituyendo valores con sus respectivas unidades se obtiene:

$$\delta_w = 4b = \frac{75(1.3806504 \times 10^{-23} \text{ J / K})(3.4805 \text{ T})^{3/4}}{f(0.0289 \text{ T / K})^{3/2}} \quad (96)$$

Para obtener el valor de δ_w con esta ecuación es necesario determinar el valor de “ f ” que se relaciona con la fuerza de restauración que un sitio de anclaje puede ejercer sobre la pared obligándola a moverse en dirección del campo aplicado. Para realizar esto es necesario analizar los modelos micromagnéticos que explican el anclaje a partir de aproximaciones para describir la histéresis magnética. En estos modelos se considera la dependencia del vector de magnetización con las coordenadas espaciales ya que una estructura de dominios magnéticos corresponde a una configuración en donde la magnetización cambia de manera drástica de un punto a otro en el espacio.

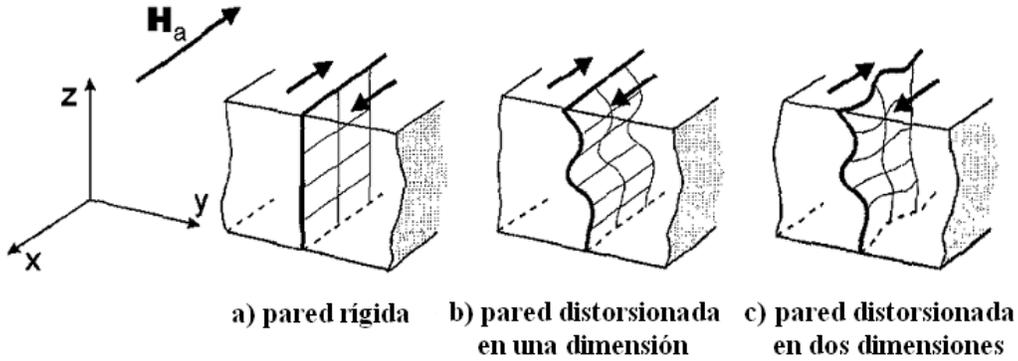


Figura 67. Modelo ideal para una pared de dominio flexible descrita como una superficie geométrica dada por $y(x,z)$ que se mueve en la dirección +Y debido a la acción de un campo H_a que se aplica en la dirección -X.

Consideremos una situación ideal en la que ocurre la distorsión gradual de una pared de dominio como respuesta al fortalecimiento progresivo del anclaje, como se ilustra en la figura 61. Si nos enfocamos sólo en la porción rectangular de la pared identificada por las acotaciones $0 < x < L_x$ y $0 < z < L_z$ e ignoramos la influencia que el resto de la estructura de dominios tiene sobre esta porción, y si además limitamos el análisis a la interacción que la pared puede tener con una distribución aleatoria de sitios de anclaje cuando ésta se desplaza, entonces del modelo micromagnético la energía libre estará dada por la siguiente expresión [170]:

$$\begin{aligned} G_L[y(\cdot), H_a] = & \frac{\gamma_w}{2} \int_0^{L_x} \int_0^{L_z} \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)^2 \right] dx dz \\ & + \frac{\mu_0 M_s^2}{2\pi} \int_0^{L_x} \int_0^{L_z} \int_0^{L_x} \int_0^{L_z} \frac{\partial y(y, z)}{\partial x} \frac{\partial y(x', z')}{\partial x'} \frac{dx dz dx' dz'}{|r - r'|} \\ & + E_p \sum_i \phi_i \left[\frac{y(x_i, z_i) - z_i}{\delta_p} \right] - 2\mu_0 M_s H_a \int_0^{L_x} \int_0^{L_z} y(x, z) dx dz \end{aligned} \quad (97)$$

Los 4 términos de esta expresión corresponden a la energía superficial de la pared, a la energía magnetostática, a la energía de interacción con los sitios de anclaje (también conocida como energía de anclaje) y al acoplamiento que ocurre con el campo aplicado, respectivamente. Al ignorar la estructura interna de la pared se puede considerar a la pared como una superficie geométrica cuya tensión superficial, que esta dada por γ , contiene a las energías de intercambio y de anisotropía que hacen de esta tensión una constante del material.

El primer término de la ecuación (97) corresponde entonces al incremento en la energía almacenada de la pared distorsionada con respecto a una la pared plana y sin deformación alguna. Para el caso de pequeñas distorsiones, su contribución a la energía de la pared estará dada por fluctuaciones en la tensión superficial que se pueden describir en términos del anclaje.

En cuanto al tercer término, E_p , éste mide el orden de magnitud de la energía de interacción entre la pared y un sitio ó defecto; mientras que ϕ_i describe al defecto ó sitio localizado en la posición (x_i, y_i, z_i) como una función de $[y(x_i, z_i) - y_i] / \delta_p$ donde δ_p es una medida del intervalo de interacción entre la pared y el sitio ó defecto. Se puede considerar que δ_p tiene el mismo orden de magnitud que el ancho de la pared, es decir que $\delta_p \sim \delta_w$.

Si suponemos que ϕ_i se hace cero cuando en el eje Y valor $|y - y_i| \gg \delta_p$, significa que el gradiente de energía dado por $\partial \phi_i / \partial y$ será una función con valor promedio de cero, y entonces expresar ϕ_i como una función “solo de coordenadas y ” se justifica si la distorsión de la pared es pequeña.

De acuerdo al significado que tiene la energía de anclaje E_p y considerando las distorsiones de la pared observadas en la figura 67, ϕ_i toma valores positivos de magnitud 1 si los defectos actúan como colinas que conducen a un aumento de energía, ó bien toma valores negativos de magnitud 1 si los defectos actúan como trampas energéticas que conducen a una disminución de energía. En consecuencia se tiene que $|\partial \phi_i / \partial y| \sim 1 / \delta_p$ y el gradiente de energía máximo será entonces del orden de la “fuerza de anclaje del defecto” dado por:

$$f = \frac{E_p}{\delta_p} \quad (98)$$

Dado que esta fuerza se relaciona con la fuerza de restauración “ f ” del defecto, es decir con la fuerza que provoca el movimiento de la pared en la dirección del campo, se puede decir entonces que la fuerza de restauración es directamente proporcional a la energía máxima de interacción entre la pared de dominio y el defecto, e inversamente proporcional al ancho de la pared de dominio ya que $\delta_p \sim \delta_w$.

Para determinar el valor de “ f ” es necesario entonces encontrar una relación entre el defecto como sitio de anclaje y la energía de interacción con los sitios (E_p). Esa relación se encuentra al analizar el cambio en la energía magnetostática asociado con un hueco esférico ó “inclusión no magnética” de radio que “ r ” que se encuentra inmerso completamente dentro de un dominio magnético, como se ilustra en la figura 68.

La energía magnetostática (E_{ms}) está dada por:

$$E_{ms} = \frac{1}{2} N_d M_S^2 \quad [\text{cgs}] \quad (99)$$

ó bien por:

$$E_{ms} = \frac{1}{2} \mu_0 N_d M_S^2 \quad [\text{SI}] \quad (100)$$

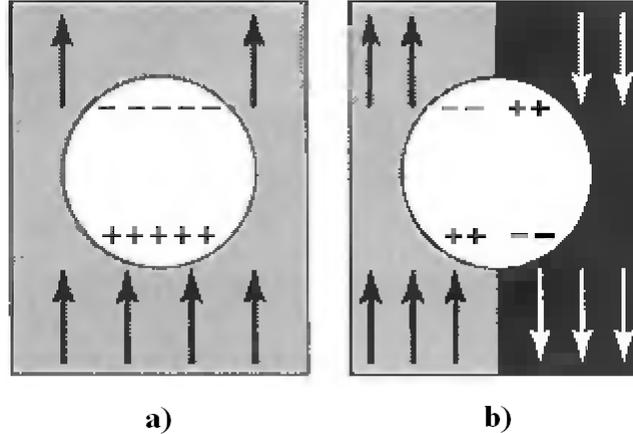


Figura 68. La energía magnetostática de una inclusión ó defecto esférico ubicado en una región donde la magnetización es uniforme, como en el estado (a), se reduce cuando la pared de dominio atraviesa esa inclusión ó defecto, como se muestra en (b).

Entonces, para el caso de un cuerpo esférico de volumen V , la energía magnetostática por unidad de volumen está dada por:

$$\frac{E_{ms}}{V} = \frac{1}{2} N_d M_S^2 \Rightarrow E_{ms} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{3} \right) \frac{M_S^2}{\mu_0} \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{2}{9} \frac{M_S^2 \pi r^3}{\mu_0} \quad [\text{cgs}] \quad (101)$$

ó también por:

$$\frac{E_{ms}}{V} = \frac{1}{2} \mu_0 N_d M_S^2 \Rightarrow E_{ms} = \frac{1}{2} \mu_0 \left(\frac{1}{3} \right) M_S^2 \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{2}{9} \mu_0 M_S^2 \pi r^3 \quad [\text{SI}] \quad (102)$$

Esta energía se asocia con la energía de interacción entre la pared y el defecto ó energía de anclaje:

$$E_p = E_{ms} \quad (103)$$

Cuando la pared de dominio cruza el defecto ó inclusión esférica (figura 62b), esta energía se reduce y pasa por un valor mínimo que esta dado por $E_p / 2$ ya que la pared corta al defecto en dos partes iguales según el criterio de Néel. Por lo tanto, la energía del anclaje estará dada por:

$$E_p = \frac{1}{9} \frac{M_S^2 \pi r^3}{\mu_0} \quad [\text{cgs}] \quad (104)$$

$$E_p = \frac{1}{9} \mu_0 M_S^2 \pi r^3 \quad [\text{SI}] \quad (105)$$

De acuerdo con esta interpretación, la reducción de energía magnetostática en un sistema magnético es mucho más importante que la que se obtiene si sólo se considera la

disminución en la superficie de la pared. Néel fue el primero en considerar esta contribución de naturaleza dipolar, que también ocurre en la vecindad de inhomogeneidades que resultan de la aplicación de esfuerzos mecánicos, como se ilustra en la figura 69.

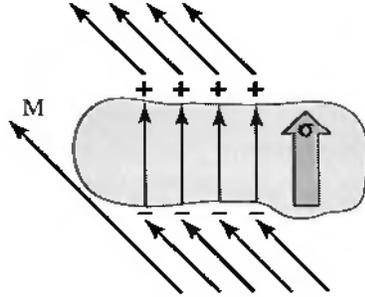


Figura 69. El esfuerzo σ causa que los momentos magnéticos se desvíen localmente, lo que ocasiona la aparición de regiones magnéticas que disminuyen la energía magnetostática.

Considerando entonces que la presencia de defectos (que actúan como sitios de anclaje) disminuyen la energía magnetostática a la mitad de su valor (debido al movimiento de las paredes) y como esta energía se asocia con la energía de anclaje E_p ó energía de interacción con los defectos, entonces para la fuerza del anclaje se tiene:

$$f = \frac{\pi M_s^2 r^3}{9\mu_0 \delta_w} = \frac{\pi M_s^2 r^3}{9\mu_0 \delta_w} \quad [\text{cgs}] \quad (106)$$

ó bien:

$$f = \frac{\mu_0 \pi M_s^2 r^3}{9 \delta_w} = \frac{\mu_0 \pi M_s^2 r^3}{9 \delta_w} \quad [\text{SI}] \quad (107)$$

En estas expresiones es necesario analizar la relación entre “ r ” y “ δ_w ” (el radio de una inclusión esférica y el ancho de la pared respectivamente). Del criterio de Gaunt mencionado anteriormente, para que ocurra el anclaje fuerte de la pared una de las condiciones señala que “ b ” en la ecuación 98 debe tener un valor pequeño. Esto conduce a que en el caso del hueco esférico sea necesario que $2r > \delta_w$ (su diámetro debe ser mayor que el ancho de la pared) lo que resulta en un valor de “ b ” menor a $r / 2$ ya que $\delta_w = 4b$. Por lo tanto, si se considera $\delta_w = r$ como la longitud máxima del ancho de la pared entonces el valor de “ b ” es igual a $r / 4$ y la fuerza de restauración máxima en la ecuación 106 está dada por:

$$f = \frac{\pi M_s^2 r^3}{9\mu_0 r} = \frac{\pi M_s^2 r^2}{9\mu_0}$$

Si para “ r ” se usa el tamaño estimado de los cristales que precipitan en la matriz de la aleación, $r = 20$ nm, detectados por TEM y mostrados en la figura 57; y para M_s se usa el valor reportado por Sato et al [169], determinado a bajas temperaturas y campos

magnéticos elevados para el mismo sistema, $\mu_0 M_S = 0.77$ T entonces el valor para la fuerza de restauración es:

$$f = 6.59 \times 10^{-11} \text{ N}$$

Con este valor y la ecuación (95) se puede determinar el ancho de la pared de dominio que soporta esta fuerza de restauración cuando ésta se desplaza en dirección del campo. El ancho así determinado es entonces:

$$\delta_w = 8.14 \text{ nm}$$

Este ancho de pared puede tener asociado un valor máximo de energía superficial que de acuerdo al parámetro de fuerza de la ecuación (87) está dado por:

$$\frac{3f}{8\pi\gamma b} > 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{3f}{2\pi\gamma 4b} > 1 \quad \therefore \quad \gamma < \frac{3f}{2\pi \delta_w}$$

Sustituyendo valores, la energía superficial de la pared es:

$$\gamma < 3.86 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$$

Considerando la relación que existe entre δ_w , γ , A y K, para el caso de una pared de dominio de 180° como la señalada en el análisis sobre el modelo de Gaunt empleado, es posible entonces estimar de los valores para la constante de anisotropía en la aleación así como su constante de intercambio. Según se sugiere en la literatura especializada sobre el tema [1], estos parámetros se relacionan de la siguiente manera:

$$\delta_w = \pi \sqrt{\frac{A}{K}} \quad , \quad \gamma = 4\sqrt{AK}$$

De ambas relaciones, el valor estimado de ambos parámetros es:

$$A = 2.5 \times 10^{-12} \text{ J/m} \quad , \quad K = 3.72 \times 10^5 \text{ J/m}^2$$

6.5 Transiciones magnéticas y cúmulos atómicos

Una característica común en las microestructuras observadas en las diferentes zonas de corte analizadas de la aleación colada fue la presencia de una matriz amorfa relajada que diversos autores atribuyen a una baja velocidad de enfriamiento durante el proceso de colada y cuya fracción volumétrica disminuye de manera gradual hacia el centro de las muestras y de manera longitudinal debido al mecanismo de enfriamiento dentro del molde. En la literatura especializada se ha reportado que para las aleaciones base RE-TM-A (con RE=Nd, Pr, Sm), dependiendo del método de procesamiento se pueden obtener una gran variedad de microestructuras y distribuciones de fase; desde estructuras completamente amorfas hasta estructuras nanocompuestas formadas de fases cristalinas embebidas en una matriz amorfa [151-154]. En todos los casos es común la presencia de cúmulos atómicos ricos en Fe acoplados por interacción de intercambio que forman dominios magnéticos [147-150] cuyas dimensiones de 2 - 5nm pueden ser la medida de una longitud de correlación l tal que cuando $l_{ex} \approx l$ el vector local de magnetización se puede ver fuertemente influenciado por la anisotropía local ($l_{ex} = (A/K)^{1/2}$) permitiendo así el surgimiento de propiedades magnéticas duras.

En el caso de la aleación $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ bajo estudio, la cristalización gradual de fases secundarias que resulta del mecanismo de enfriamiento dentro del molde promueve la

formación de una microestructura compuesta, formada por finos precipitados que se distribuyen homogéneamente en la matriz amorfa y que interactúan con la estructura de dominios magnéticos que resulta de la interacción de intercambio entre los cúmulos ricos en Fe; esto lleva a un proceso de endurecimiento magnético conducido por el mecanismo de anclaje de las paredes de dominio en las fases cristalinas secundarias lo que fortalece la coercitividad de la aleación en el estado “as cast” a temperatura ambiente. Diferentes autores señalan sobre las pequeñas dimensiones de los cúmulos atómicos en este tipo de aleaciones [92,151,155] y tomando esto en consideración, es válido suponer entonces que dichos cúmulos deben poseer características monodominio y por lo tanto ser susceptibles de presentar un comportamiento super-paramagnético antes de pasar a un estado completamente paramagnético. Esta transición se pudo detectar en los resultados obtenidos sobre los experimentos de magnetometría con temperatura que se presentaron anteriormente en la figura 63. De esa figura es evidente la ausencia de histéresis magnética en el intervalo de temperatura 200-280°C. A fin de notar esto con mayor detalle, la figura 70 presenta algunas de las curvas de M vs H más representativas sobre el comportamiento que presentó la aleación en ese intervalo.

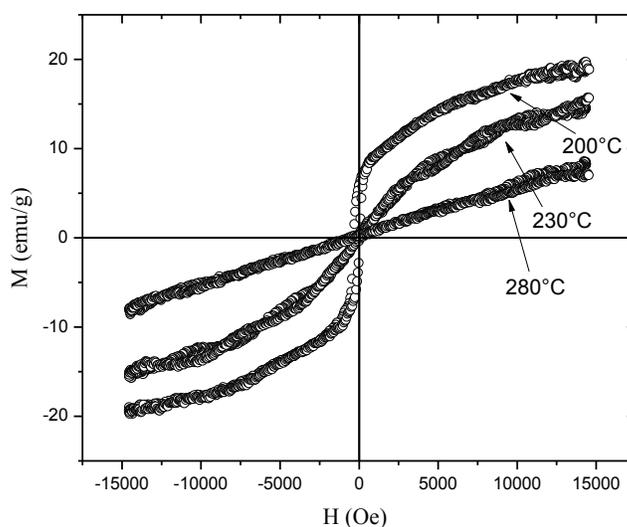


Figura 70. Ciclos de histéresis seleccionados en experimentos de M vs H con temperatura para la zona de corte A de la aleación colada $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$.

Es importante señalar que esos resultados corresponden a la zona de corte A que es donde se presentó el arreglo estructural que mejor encaja con la descripción que en general se tiene sobre el carácter amorfo de este tipo de aleaciones, es decir, es la zona que presentó la mayor fracción volumétrica de matriz amorfa. La remanencia de la aleación desapareció con el aumento de la temperatura a partir de 200°C y hasta alcanzar un estado paramagnético a 280°C, como se puede observar en la gráfica de la figura 63. Dado que la remanencia está fuertemente ligada al campo coercitivo, su completa desaparición que acompaña la ausencia de histéresis indica una transición al régimen superparamagnético en donde los procesos de magnetización y desmagnetización son completamente reversibles.

El análisis sobre esa ausencia de histéresis se realizó empleando la teoría de Langevin para estudiar el comportamiento de la magnetización suponiendo un estado paramagnético ideal.

Si partimos del supuesto de que se tiene un sistema paramagnético compuesto de un conjunto de átomos magnéticos cada uno con un momento magnético asociado al que llamaremos espín, el modelo señala que la distribución angular de este ensamble de espines se puede tratar como un conjunto de vectores unitarios que parten del centro de una esfera de radio unitario. En ausencia de campos magnéticos, los espines se distribuyen uniformemente sobre todas las posibles orientaciones de forma tal que los puntos de todos los vectores unitarios cubren de manera uniforme a la esfera de radio 1. Al aplicar un campo magnético H esos puntos se desviarán ligeramente hacia el campo. Si un espín forma un ángulo θ con el campo aplicado H , como se muestra en la figura 71, y considerando que la energía potencial en términos de la magnetización I_s está dada por:

$$U = \frac{I_s^2}{\mu_0} \frac{2\pi}{3} R^3 \quad (108)$$

Entonces la probabilidad de que el espín tome la dirección del campo será proporcional al factor de Boltzmann:

$$\exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{mH}{k_B T} \cos \theta\right) \quad (109)$$

En esta ecuación, “ m ” es el momento magnético, H el campo magnético aplicado, k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura.

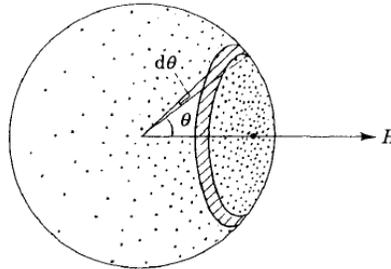


Figura 71. Distribución angular de espines paramagnéticos en presencia de un campo magnético H .

Como la probabilidad de que el espín forme un ángulo entre θ y $\theta + d\theta$ con el campo magnético es proporcional a $2\pi \sin\theta d\theta$ ó bien al área sombreada mostrada en la figura anterior, entonces dicha probabilidad estará dada por:

$$p(\theta)d\theta = \frac{\exp\left(\frac{mH}{k_B T} \cos \theta\right) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{mH}{k_B T} \cos \theta\right) \sin \theta d\theta} \quad (110)$$

Puesto que el espín contribuye con la magnetización paralela al campo magnético en una cantidad que esta dada por “ $m \cos \theta$ ”, entonces la magnetización del sistema de espines en su conjunto estará dada por:

$$I = Nm \int_0^\pi \cos \theta p(\theta) d\theta = Nm \frac{\int_0^\pi \exp\left(\frac{mH}{k_B T} \cos \theta\right) \cos \theta \operatorname{sen} \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{mH}{k_B T} \cos \theta\right) \operatorname{sen} \theta d\theta} \quad (111)$$

Si hacemos que $(mH)/(k_B T) = \alpha$, $x = \cos \theta$ entonces $dx = -\operatorname{sen} \theta$ y la ecuación (111) se reduce a:

$$I = Nm \frac{\int_{-1}^1 e^{\alpha x} x dx}{\int_{-1}^1 e^{\alpha x} dx} \quad (112)$$

El denominador se resuelve como:

$$\int_{-1}^1 e^{\alpha x} dx = \frac{1}{\alpha} \left| e^{\alpha x} \right|_{-1}^1 = \frac{1}{\alpha} (e^\alpha - e^{-\alpha}) \quad (113)$$

Y para el numerador se tiene:

$$\int_{-1}^1 e^{\alpha x} x dx = \frac{1}{\alpha} (e^\alpha + e^{-\alpha}) - \frac{1}{\alpha^2} (e^\alpha - e^{-\alpha}) \quad (114)$$

Por lo tanto, la expresión que define a la magnetización se reduce a:

$$I = Nm \left(\frac{e^\alpha + e^{-\alpha}}{e^\alpha - e^{-\alpha}} - \frac{1}{\alpha} \right) = Nm \left(\coth \alpha - \frac{1}{\alpha} \right) \quad (115)$$

La función señalada entre paréntesis es la “*función de Langevin*” y se denota por $L(\alpha)$. Recordando que $\alpha = (mH / k_B T)$, cuando este parámetro se incrementa, la función $L(\alpha)$ tiende al valor 1. Esto significa que como H se incrementa, y en consecuencia α , la magnetización “ I ”, dada por la ecuación (115) y propuesta para “ Nm ”, debe corresponder a la alineación completa de todos los espines. Considerando que en el caso de la aleación $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ la distribución de cúmulos atómicos presente en su estructura se puede tomar como una colección de partículas superparamagnéticas con momento magnético “ m ” sin ninguna interacción; entonces la magnetización para este conjunto de entidades queda descrita por la ecuación (115) de la siguiente manera:

$$I = M = NmL(\alpha) = NmL\left(\frac{mH}{k_B T}\right) \quad (116)$$

Estableciendo un acoplamiento ferromagnético entre los espines atómicos de Fe dentro de cada cúmulo, se espera que el momento magnético espontáneo de esos cúmulos dependa de la temperatura hasta desaparecer en la temperatura de Curie del propio cúmulo, de esta forma el momento magnético de los cúmulos queda determinado por la siguiente expresión.

$$m(T) = m_s b\left(\frac{T}{T_C^{\text{cúmulo}}}\right) \quad (117)$$

En esta expresión, “ m_s ” es el momento magnético de saturación a 0 K, $T_C^{\text{cúmulo}}$ es la temperatura de Curie asociada con los cúmulos atómicos y $b(T/T_C^{\text{cúmulo}})$ es la función de dependencia con la temperatura que describe la tendencia del momento magnético a

disminuir con el aumento de la temperatura. Las curvas de magnetización $m(T)/m_s$ para el caso del Fe y el Ni son muy parecidas a las calculadas con la función de dependencia $b(T/T_c)$ que se resuelve a partir de la función de Brillouin considerando que para el Fe se tiene un momento magnético $\mu_{Fe} = 2\mu_B$ [1,171]. Experimentos Mössbauer reportados en la literatura para el caso de la aleación $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$ indican el mismo valor para el momento magnético espontáneo del Fe [152] lo cual justifica el uso de ese valor dentro del modelo. De esta forma, la ecuación que muestra la dependencia de la magnetización $I = M$ con el comportamiento de los cúmulos ante la temperatura está dada por:

$$I = M = Nm_s b\left(\frac{T}{T_c^{cúmulo}}\right) L\left(\frac{m_s b(T/T_c^{cúmulo})H}{k_B T}\right) \quad (118)$$

Para que este modelo super-paramagnético sea válido, al graficar $M / [b(T/T_c^{cúmulo})]$ vs. $[bH(T/T_c^{cúmulo})] / T$ para cualquier combinación de H ó T usando a $T_c^{cúmulo}$ como un parámetro libre, esas gráficas deben converger en una sola curva. A fin de comprobar la validez del modelo se usaron los datos termomagnéticos de las curvas M vs H en el intervalo 200°C - 280°C. Del análisis de esos datos se determino usar $T_c^{cúmulo} = 280^\circ\text{C}$.

En la figura 72 se muestran las curvas obtenidas con la ecuación 118, luego de usar la conversión de unidades adecuada para tener unidades compatibles y usando una densidad previamente determinada de 7.7 g/cm^3 para la muestra analizada. Se puede observar que no hay coincidencia entre el resultado que predice el modelo y los datos termomagnéticos empleados. Esta falla se puede asociar con la existencia de interacciones entre cúmulos que en el modelo no se consideran.

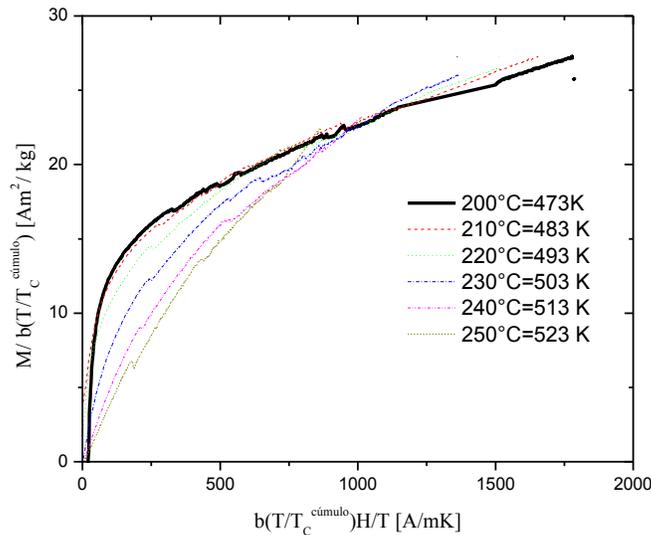


Figura 72. Datos termomagnéticos ajustados con el modelo super-paramagnético de la ecuación 118 para la zona de corte A de la aleación colada $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$.

Las curvas δM son un claro indicativo de que tales interacciones están presentes y que dominan los procesos de magnetización en la aleación cuando la presencia de la matriz

amorfa que contiene a los cúmulos atómicos es mayor. Por esta razón se puede asumir que dichas interacciones son lo suficientemente fuertes para influir en el comportamiento de la magnetización a temperaturas elevadas lo que da lugar a que el modelo no se cumpla. Para considerar la influencia de estas interacciones, el campo magnético H se sustituye sumándole al campo magnético externo H un campo magnético interno ó campo molecular, dado por el término adicional wM . A través de las interacciones entre cúmulos ferromagnéticos (adición de wM), el sistema se puede transformar en un sistema ferromagnético, resultando entonces en un modelo de interacciones super-ferromagnético.

Con este cambio la función de Langevin describe ahora la magnetización del sistema como $I(T, H) = M(T, H)$ y toma la siguiente forma:

$$I(T, H) = M(T, H) = Nm_s b\left(\frac{T}{T_c^{cúmulo}}\right) L\left(\frac{m_s b(T/T_c^{cúmulo})(H + wM)}{k_B T}\right) \quad (119)$$

Para que este nuevo modelo sea aplicable al presente caso, ahora las curvas que deben converger a una misma curva son $M / [b(T/T_c^{cúmulo})]$ vs. $[b(T/T_c^{cúmulo})(H + wM)] / T$. Esta vez aparte del parámetro libre $T_c^{cúmulo}$ se añade uno más dado por “ w ” para poder realizar el ajuste con dicho modelo. Es importante aclarar que en este nuevo modelo no se toma en cuenta la distribución de tamaños de los cúmulos atómicos. El parámetro “ w ” es un coeficiente de campo molecular para el acoplamiento entre los cúmulos atómicos mientras que $T_c^{cúmulo}$ se refiere a la temperatura de Curie del cúmulo. La determinación del valor óptimo para el coeficiente de campo molecular de acoplamiento entre cúmulos, se realiza por inspección al comparar el resultado de diferentes ajustes. En el caso del parámetro $T_c^{cúmulo}$ se usa el mismo valor que antes, es decir $280^\circ\text{C} = 253 \text{ K}$. La combinación de este valor para $T_c^{cúmulo}$ junto con el determinado para $w = 7.5$, condujo a la obtención de las curvas ajustadas que se muestran en la figura 73.

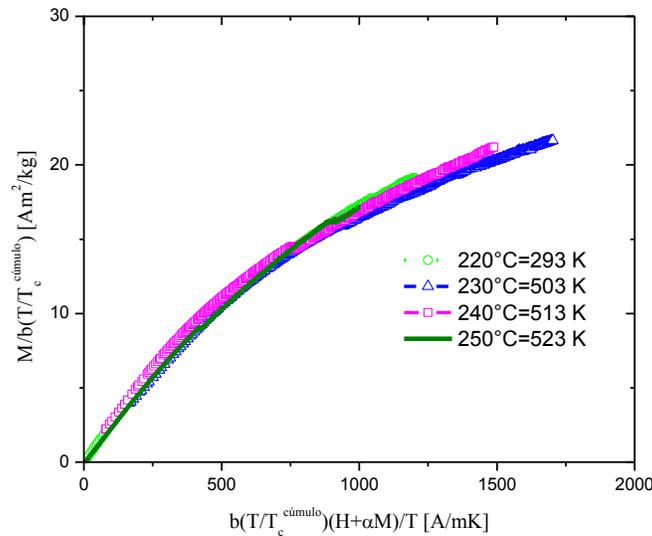


Figura 73. Datos termomagnéticos ajustados con el modelo super-ferromagnético de la ecuación 119 para la zona de corte A de la aleación colada $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$.

Los ajustes realizados con los parámetros propuestos presenta un comportamiento aceptable con el modelo empleado y son similares a los reportados por L.Wang et al [152] para el caso de cintas coladas (5m/s) de la misma aleación estudiada ($\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$) y con valores en los parámetros de ajuste: $T_c^{\text{cúmulos}} = 297^\circ\text{C} = 570 \text{ K}$ y $w = 8$. La temperatura de Curie de todo el sistema, es decir de la muestra analizada, puede darnos una idea de la fuerza de las interacciones magnéticas de los cúmulos.

Esta temperatura se puede estimar a partir de las pendientes iniciales de las curvas ajustadas del modelo (figura 73) y el valor del parámetro “w” determinado anteriormente. Si retomamos la función de Langevin, $L(\alpha)$, cuando $\alpha \ll 1$ se puede obtener una aproximación de esta función usando una serie de expansión [172] de la forma:

$$L(\alpha) = \frac{\alpha}{3} - \frac{\alpha^3}{45} - \dots, \approx \frac{\alpha}{3} \quad (120)$$

Entonces, la expresión dada por la ecuación (120) se puede escribir de la siguiente manera:

$$I(T, H) = M(T, H) = Nm_s^2 b^2 \left(\frac{T}{T_c^{\text{cúmulo}}} \right) \left(\frac{H + wM}{3k_B T} \right) \quad (121)$$

Si se considera que la magnetización de saturación a 0 K es $M_0 = Nm_s$ entonces se puede calcular el momento magnético de un cúmulo atómico a partir de esta expresión:

$$m_s = \frac{3k_B}{M_0} \left[\frac{M(T, H)T}{b^2 (T/T_c^{\text{cúmulo}})(H + wM)} \right] \quad (122)$$

Con este resultado, el término señalado entre paréntesis de esta expresión, es la pendiente inicial de las curvas tipo Langevin ajustadas al usar el modelo super-ferromagnético; es decir, es la pendiente inicial de las curvas que se muestran en la figura 67. Si en la ecuación 121 se usa $T = T_c^{\text{sistema}}$ y $H = 0$ la temperatura T_c^{sistema} se puede calcular como:

$$T_c^{\text{sistema}} = \frac{Nm_s^2 b^2 (T_c^{\text{sistema}} / T_c^{\text{cúmulo}}) w}{3k_B} \quad (123)$$

El valor determinado para la pendiente inicial fue de $184.8 \text{ K} = T_c^{\text{sistema}}$. Para el cálculo de m_s se uso el valor de $0.77 \text{ T} = \mu_0 M_0$ tomado del trabajo de Sato [169] determinado para el mismo sistema de aleación en medidas realizadas a bajas temperaturas (4.2 K) y campos magnéticos extremos (22 T). Con estos valores y la ecuación 117, el valor del momento magnético de saturación de un cúmulo es $m_s = 9.936 \times 10^{-21} \text{ J/T}$. Este valor es igual a $1072 \mu_B$ (magnetones de Bohr). Recordando que con anterioridad se determinó que para el momento magnético de los átomos de Fe su valor es $\mu_{\text{Fe}} = 2\mu_B$, entonces se puede calcular el número de átomos de Fe en un cúmulo, de la siguiente manera:

$$\frac{m_s}{2\mu_B / \text{átomo}} = \frac{1072\mu_B}{2\mu_B / \text{átomo}} = 536 \text{ átomos}$$

También se puede obtener el número de cúmulos por unidad de volumen usando la siguiente relación:

$$N = \frac{M_0}{n\mu_B} = \frac{(0.77 \text{ T}) / (4\pi \times 10^{-7} \text{ T m/A})}{(1072)(0.927 \times 10^{-23} \text{ J/T})} = 6.166 \times 10^{25} \text{ cúmulos / m}^3$$

Para este valor podemos considerar que en un cubo de 10 nm^3 se tienen casi 62 cúmulos atómicos; esto implica que por cada lado del cubo hay aproximadamente:

$$\sqrt[3]{64} = 3.957 \approx 4 \text{ cúmulos.}$$

De esta forma, cada cúmulo debe tener un tamaño promedio de $\approx 2.5 \text{ nm}$. Esta deducción para determinar el tamaño de los cúmulos atómicos resulta en un valor que ajusta muy bien con el determinado por HRTEM que diversos autores han reportado para aleaciones del tipo R-Fe-Al [152,173].

Como se señaló en secciones anteriores, el sistema presenta un comportamiento ferromagnético a temperaturas por debajo de los 200°C (figuras 63, 64 y 65). En ese estado el fortalecimiento de la interacción de intercambio entre los cúmulos atómicos presentes en la estructura amorfa promueve la formación de dominios magnéticos cuya forma se analizó por microscopía de fuerza magnética MFM, una variante de la técnica como conocida como AFM ó microscopía de fuerza atómica. Este análisis se realizó en un equipo Jeol modelo JSPM-4210 empleando “puntas de alta resolución” con recubrimiento de Cr-Co que permiten la visualización de la estructura magnética en la muestra. Previo al análisis la muestra seleccionada se pulió mecánicamente hasta tener un acabado espejo usando pasta de diamante y posteriormente se realizó un pulido electroquímico para asegurar una superficie plana con la menor cantidad de imperfecciones a fin de evitar que la topografía pudiera interferir en la observación de la estructura de dominios y se perdiera resolución durante el análisis. Las siguientes figuras se presentan las imágenes obtenidas para el caso de la muestra correspondiente a la zona de corte A.

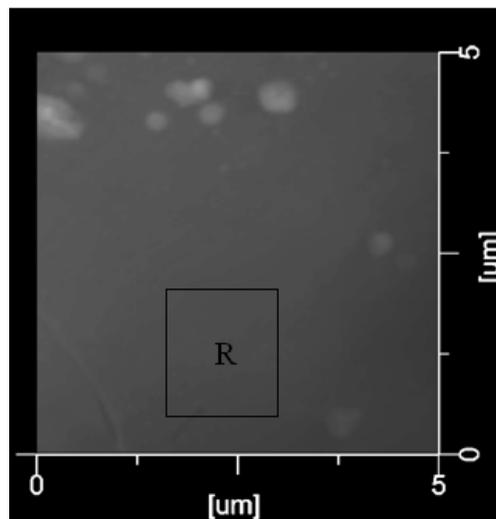


Figura 74. Imagen de topografía por MFM realizada sobre un área seleccionada de la muestra correspondiente a la zona de corte A.

Se decidió analizar esta muestra por que como ya se ha señalado en secciones anteriores, en esta región se presentó el mayor desorden estructural en la aleación. La muestra corresponde a la que se presentó en las figuras 34 y 37 durante el análisis por MEB. En la

parte superior de esta imagen se observan partículas que corresponden a los precipitados de Nd inmersos en la matriz amorfa. El contraste oscuro denota la profundidad en la imagen. En la misma imagen se presenta la región R seleccionada para observar la estructura magnética. Se puede observar que la topografía en la región seleccionada no presentó imperfecciones que afectarían el análisis

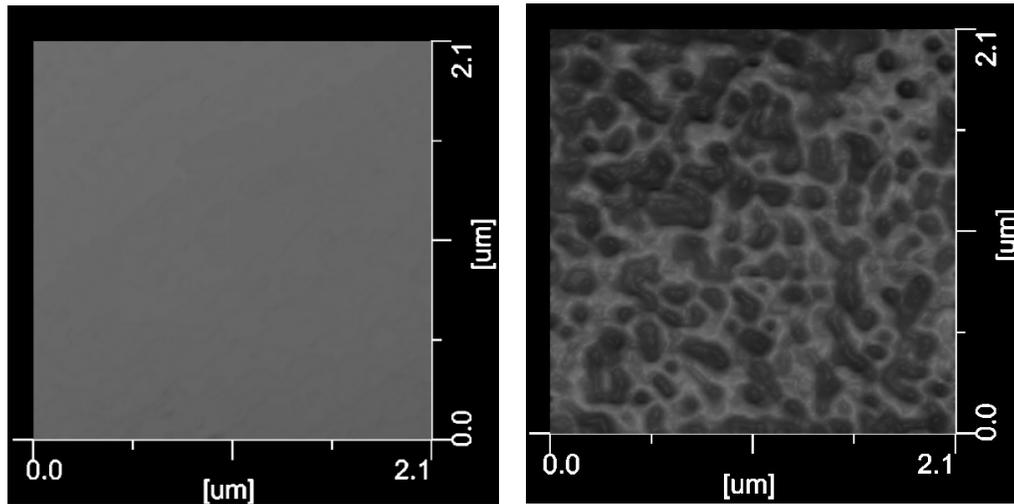


Figura 75. Imagen de MFM para la topografía y estructura de dominios de la zona región R marcada en la muestra correspondiente a la zona de corte A.

La figura 75 corresponde a la región R. Del lado izquierdo se muestra la imagen topográfica y a la derecha la imagen de dominios. La estructura de dominios en esa región presenta un patrón irregular con tamaños variables

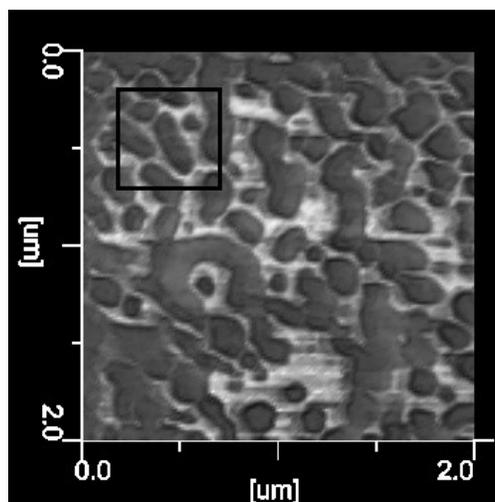


Figura 76. Imagen de MFM usada para determinar la zona de análisis.

Las regiones oscuras que denotan profundidad en la imagen, se relacionan con la estructura magnética de la siguiente manera. Cuando la punta, que se usa como detector, interacciona con la superficie de la muestra, la fuerza magnética entre ella y la superficie delimita regiones en las que existe una magnetización bien definida. Esas regiones identifican a los dominios ferromagnéticos que forman los cúmulos atómicos en la matriz. En estas regiones existen diferentes altitudes y profundidades que corresponden a la dirección del vector de magnetización local que determina la interacción punta-superficie en cada región y que delimita su tamaño y forma. De manera más general, en las regiones oscuras el vector de magnetización es contrario en sentido al que corresponde para las regiones claras.

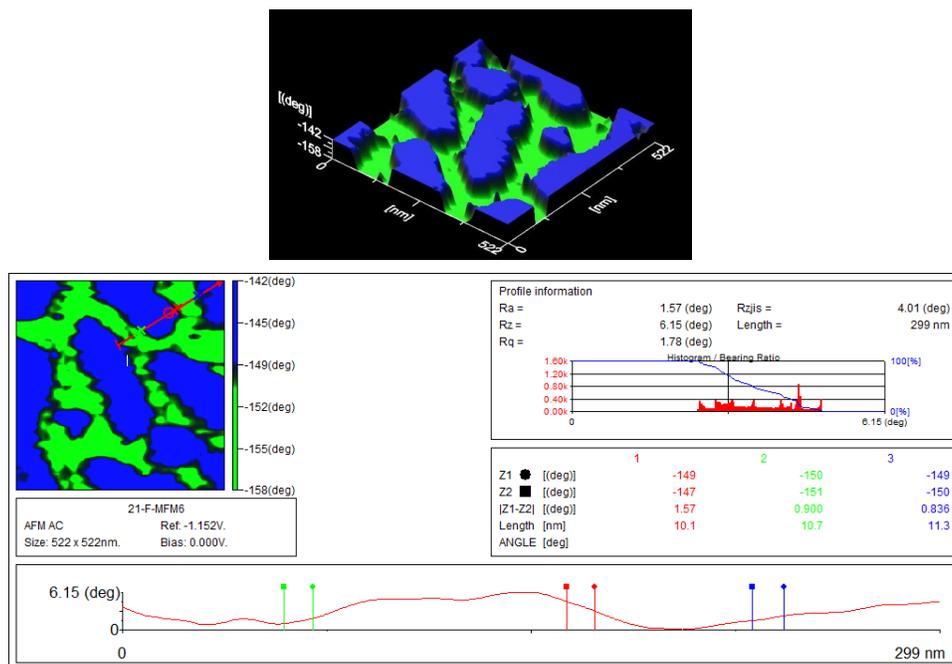


Figura 77. Análisis de color para delimitar la separación entre zonas

Una vez establecida la región para el análisis de la estructura magnética, se buscó un área que presentara el mejor arreglo para detallar este análisis. La ubicación de la nueva área se estableció dentro de la misma zona mostrada en la figura 74. En la figura 76 se presenta la imagen que corresponde a esa área y sobre ella se marca la región analizada para determinar el ancho de la pared y comparar con el valor teórico calculado. Para hacer esto se realizó un análisis de color con el software del equipo y en base a ello se pudo delimitar la separación entre las zonas claras y oscuras.

Considerando las alturas y profundidades de la imagen original se realizó la selección de colores que más contrastaran para delimitar la separación entre zonas. Para las zonas elevadas se eligió el color azul y para las zonas profundas el color verde. La región de separación la determina el software en color negro. En la figura 77 se presenta una imagen

en perspectiva de este resultado, a fin de poder visualizar la delimitación entre zonas por diferencia de colores, y el análisis realizado con el software del equipo.

Para delimitar la separación entre zonas se marcó una línea recta sobre la imagen y sobre esta línea se marcaron puntos que permitieron medir directamente la región oscura que delimita la separación entre zonas y que está relacionada con el espesor de la pared. El resultado obtenido fue de 10 nanómetros con un error del 10% de acuerdo a lo que se señala en el manual del equipo, considerando el tipo de punta empleada. Este valor es muy cercano al determinado con el modelo de Gaunt al usar la ecuación (96), $\delta_w = 8.14 \text{ nm}$. De esta forma, se puede establecer que aunque la técnica empleada no es la más precisa, el resultado obtenido está en buen acuerdo con el valor teórico. El tamaño de los dominios no se determinó porque, como se puede observar en las imágenes obtenidas, no presentan un patrón homogéneo que permita reportar un tamaño promedio.

7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

7.1 Síntesis de la aleación

Durante la fundición del metal por inducción, la radiación de calor aumenta la temperatura del molde y retarda la solidificación luego de la colada, promoviendo la cristalización. Si aumenta la distancia de inyección también aumenta la distancia que recorre la aleación fundida, sufriendo un enfriamiento previo que modifica el enfriamiento dentro del molde lo que puede favorecer la cristalización durante la solidificación de la aleación.

Cuando la presión de inyección es grande el enfriamiento del metal líquido ocurre mayormente dentro del molde y no durante la distancia de “vuelo” que recorre antes de tocar el molde. Si la presión de inyección disminuye, el metal fundido sufre un enfriamiento previo al recorrer esa distancia de “vuelo” con las consecuencias señaladas antes, por lo que es necesario encontrar un equilibrio entre la presión de inyección y la distancia de separación con el molde al realizar la colada.

La dinámica del proceso de solidificación dentro del molde promueve la formación de una región cristalina al centro de las barras coladas y la distribución radial de una matriz amorfa. La formación de cristales ricos en Fe inmersos en la matriz sugiere que durante la cristalización ocurre la segregación de Nd alrededor de estos, dando lugar a una estructura globular rica en Nd como lo revelaron los análisis por EDS realizados en todas las muestras. Esta estructura globular se distribuye aleatoriamente sobre la matriz y su presencia es mayor en la zona de corte C, que identifica a la región que tarda más en enfriar durante la solidificación dentro del molde.

La formación de una estructura dendrítica fina en la zona de corte A, correspondiente a la región de primer contacto de la aleación fundida con el molde, se justifica por ser la estructura típica de un proceso de colada luego de la solidificación. La formación de fases cristalinas al centro de las muestras es consecuencia del enfriamiento direccional que ocurre durante la solidificación hacia el centro de las barras.

La mayor presión de inyección de 15 psi y una distancia intermedia de 1.5 cm permitieron la obtención de un material que presentó el mayor desorden estructural en la zona de corte A, caracterizada por la presencia de una matriz amorfa cuya fracción volumétrica es grande en comparación con las fases cristalinas embebidas en ella. La presencia de esa matriz, opaca la señal de difracción de las fases cristalinas y aparece el halo característico de un material amorfo en el patrón de difracción para esa región de las barras.

7.2 Microestructura

En el estado “as-cast”, la microestructura de la aleación se compone de cristales dendríticos de Nd puro y las fases estables δ y $\text{Nd}_3\text{Fe}_{17}$, rodeadas de una fase metaestable amorfa que se distribuyen longitudinalmente de manera diferente sobre toda sección transversal de las diferentes regiones analizadas en las barras coladas.

La distribución de fases es una consecuencia de la dinámica del enfriamiento dentro del molde durante la solidificación y de los parámetros de procesamiento empleados. En la región de mayor desorden estructural se presentó la formación de la fase metaestable ó matriz amorfa y la distribución aleatoria de finos precipitados dendríticos de Nd puro. La fase metaestable identificada como A1 está constituida de dos fases con estructura muy fina formada por cúmulos atómicos que hace difícil su identificación por DRX. La constitución de esta matriz está dada por la fase $A1_{\alpha}$ rica en Fe y la fase $A1_{\beta}$ rica en Nd de acuerdo al diagrama ternario del sistema de aleación.

Durante la solidificación de la aleación ocurre la cristalización progresiva de las fases δ y Nd_5Fe_{17} que se distribuyen de manera diferente en las zonas de corte B y C. La formación de estas fases ocurre por segregación de Fe de la fase metaestable A1 debido a gradientes de composición variable presentes en el estado líquido de la aleación.

7.3 Propiedades Magnéticas

Las propiedades magnéticas de la aleación en el estado “as cast” corresponden a las de un material magnéticamente duro que resulta del acoplamiento entre fases con características magnéticas diferentes. El acoplamiento se ve reflejado por la forma del lazo de histéresis y valores considerablemente altos en la magnetización remanente y el campo coercitivo. El equilibrio de este acoplamiento se ve alterado cuando se modifican las condiciones de procesamiento y en consecuencia el desarrollo estructural en la aleación, promoviendo la formación de fases cristalinas a expensas de la formación de la fase metaestable amorfa.

Cuando el acoplamiento entre fases se rompe, la curva de desmagnetización se modifica y aparece un hombro en el segundo cuadrante del lazo de histéresis. La presencia de este hombro es una característica de un material magnético bifásico y se hace más evidente con el aumento en la fracción volumétrica de fases cristalinas en las diferentes zonas de las barras coladas, lo que está asociado al grado de cristalización alcanzado en cada una de estas zonas durante la solidificación. La distorsión del lazo de histéresis resulta en un aumento de la magnetización y una disminución en el valor del campo coercitivo.

Para la región de las barras en donde ocurre el primer contacto de la aleación fundida con el molde, identificada como la zona A, la formación de la fase metaestable amorfa promueve el desarrollo de propiedades magnéticas duras en la aleación. El acoplamiento entre las fases formadas por los cúmulos atómicos que constituyen la fase A1 se da por la interacción de intercambio entre ellos, lo que promueve al estado magnetizado en el material y favorece el carácter magnético duro de la aleación.

Entre las fases cristalinas formadas durante la solidificación, se producen interacciones magnetostáticas que promueve el estado desmagnetizado. Como estas interacciones son de largo alcance y su fuerza depende de la forma, el tamaño y la orientación de las fases cristalinas; el acoplamiento promovido por esta interacción entre las fases cristalinas disminuye el valor del campo coercitivo de manera gradual a medida que aumenta su fracción volumétrica. Esto ocurre en las zonas de corte B y C donde la interacción magnetostática es dominante como lo revelaron los resultados de las curvas δM .

La disminución del campo coercitivo es una consecuencia del aumento en la fracción volumétrica de fases cristalinas a expensas de la matriz amorfa promotora de la interacción de intercambio entre cúmulos atómicos. El acoplamiento entre fases de distinto orden magnético se da por separado y por un mecanismo de interacción diferente lo que resulta en el comportamiento magnético de la aleación típico de un material bifásico.

La nucleación de dominios magnéticos asociados a los cúmulos atómicos en la matriz amorfa favorece la interacción de intercambio entre ellos y fortalece su acoplamiento en la zona de corte A. En esta zona, la interacción de intercambio es dominante. El crecimiento de los dominios se ve limitado por el anclaje de las paredes en inhomogeneidades magnéticas y defectos estructurales que resultan de una estructura relajada, generada por el método de procesamiento empleado, ó de manera más precisa, por la rapidez de enfriamiento empleada. La detección por SEM de finos precipitados dendríticos en la zona A supone el anclaje de las paredes como el mecanismo promotor para el desarrollo de propiedades magnéticas duras en la aleación. En las zonas de corte B y C, el mecanismo de endurecimiento magnético es el mismo porque en ambas esas zonas coexiste la fase metaestable A1 con las fases cristalinas, como lo revelaron análisis por DSC en las muestras caracterizadas. La presencia de la matriz amorfa en las zonas de corte B y C se relaciona con el valor del campo coercitivo; no obstante el desacoplamiento entre esa fase metaestable y las fases cristalinas δ y $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ de forma acicular y tamaños diferentes.

El análisis termomagnético de la zona A para estudiar la dependencia de la coercitividad con la temperatura, reveló transiciones magnéticas íntimamente ligadas al tamaño de los cúmulos atómicos que conforman la fase metaestable A1. El orden ferromagnético dado por la presencia de la fase amorfa y los precipitados dendríticos inmersos en ella, se pierde a una temperatura de 280°C. Como el tamaño promedio de esos cúmulos es del orden de partículas monodominio, pueden presentar un comportamiento superparamagnético antes de llegar al estado paramagnético. Durante la transición se consideró el acoplamiento por interacción de intercambio entre espines atómicos de los cúmulos presentes en la matriz y la distribución homogénea de estos cúmulos, lo que sugirió un régimen superferromagnético antes de llegar al estado completamente paramagnético.

Del modelo propuesto para el estudio de estas transiciones, se determinó un tamaño promedio del orden de 2-3 nm para los cúmulos presentes en la fase metaestable. Este valor se empleó en el modelo de Gaunt, usado para determinar el mecanismo de coercitividad en la aleación, lo que permitió calcular el ancho de la pared de dominio y la constante de anisotropía magnética, cuyos valores son muy similares a los encontrados en materiales formados por fases magnéticas duras. Queda pendiente un análisis fenomenológico de las curvas δM ; por ejemplo, estudiar el efecto del cambio en la longitud de correlación sobre el valor correspondiente de este parámetro.

8. CONCLUSIONES

De la caracterización sobre diferentes secciones de las barras coladas, se estableció una correlación entre las propiedades magnéticas duras y el desarrollo estructural que resulta de la combinación del mecanismo de solidificación y la rapidez de enfriamiento dentro del molde.

La microestructura de las barras coladas presenta una fuerte dependencia con el proceso de solidificación y las condiciones de procesamiento. De esto, resultan inhomogeneidades microestructurales en toda la sección transversal de las barras, que se caracterizan por la aparición de una matriz amorfa y fases cristalinas embebidas en ella. Los análisis por DRX, MEB y TEM revelaron una distribución radial de las fases cristalinas que se extiende a lo largo del eje longitudinal de las barras. Aunque la fracción de la matriz amorfa disminuye conforme el enfriamiento se hace más lento durante la solidificación luego de la colada, los resultados por DSC mostraron que aún en la región con el enfriamiento más lento, identificada como zona C, existe una fracción volumétrica importante de esta fase. Cuando esa fracción volumétrica aumenta, se favorece el carácter magnético duro de la aleación según los resultados de la caracterización magnética por VSM.

Al optimizar el método de obtención de la aleación, se pudo controlar la microestructura (tamaño, composición y distribución de fases) a través de la correlación entre las propiedades magnéticas y el mecanismo de enfriamiento a partir del estado líquido.

Se identificaron fases cristalinas paramagnéticas y cúmulos ricos en Fe embebidos dentro de una matriz amorfa, y se estableció que estos cúmulos se pueden asociar a las fases $A1_{\alpha}$ rica en Fe ($Nd_{20}Fe_{80}$) y $A1_{\beta}$ rica en Nd ($Nd_{40}Fe_{60}$) que conforman la fase metaestable A1. Ambas fases presentan una estructura eutéctica fibrosa muy fina difícil de detectar por difracción de rayos X y MEB.

Para explicar el carácter magnético duro del material se estableció un modelo microestructural basado en la coexistencia de cristales ferromagnéticos con tamaños dentro del orden de partículas monodominio y una fase ferromagnética mayoritaria que estructuralmente se encuentra desordenada pero que presenta una elevada anisotropía magnética uniaxial.

Se pudo determinar una relación entre el tamaño de los cúmulos y las propiedades magnéticas duras de la aleación, lo que permitió establecer que dichos cúmulos confieren al material el magnetismo permanente en el estado “as cast”.

La aleación alcanza las propiedades magnéticas duras cuando la relajación estructural de la fase amorfa presenta cúmulos atómicos de tamaño promedio muy próximos a $l_{inter} \approx 3\text{nm}$ con $l_{inter} = (A/K)^{1/2}$ que es la longitud de intercambio de la fase dura. Las curvas de remanencia y las gráficas δM correspondientes a este arreglo microestructural indican la presencia de fuertes interacciones de intercambio entre fases. La mejora en las propiedades magnéticas con la fracción volumétrica de la fase amorfa se atribuye entonces al endurecimiento magnético por intercambio entre los cúmulos atómicos.

La forma de los ciclos de inversión ó “*recoil loops*” se asocia con características de un material bifásico, ya que los ciclos “abiertos” se relacionan con una rotación reversible de la fase suave acoplada por intercambio. La rotación ocurre al aplicar campos negativos cuyo valor no es lo suficientemente grande como para revertir la magnetización de la fase dura.

La correlación entre la coercitividad y la fracción volumétrica cristalino-amorfo determinada a través del análisis de estos ciclos, reveló un acoplamiento entre fases de características magnéticas similares que resulta en la aparición de un hombro en la curva de desmagnetización y denota un proceso de dos etapas. La primera etapa ocurre para valores de campo negativos pequeños y se asocia con la inversión que de forma independiente sufren las fases magnéticas suaves debido a un acoplamiento magnetostático menos efectivo. En la segunda etapa, para valores de campos negativos mayores, se da la inversión de las fases magnéticas duras acopladas por interacción de intercambio.

La presencia de la fase amorfa y su relajación estructural se relacionan directamente con el valor de H_c y el carácter magnético duro de la aleación. El análisis de las curvas δM mostró que la fracción volumétrica de la matriz puede promover el desarrollo de propiedades magnéticas duras cuando el método de obtención permite una mayor relajación estructural en ésta, como es el caso del colado en barra. La combinación de esta matriz y las fases cristalinas resulta en la competencia del tipo de interacción dominante que determina el valor de H_c . La relajación estructural de la matriz favorece el acoplamiento por interacción de intercambio de los cúmulos atómicos que la conforman, mientras que su cristalización promueve la interacción magnetostática entre las fases formadas.

Del análisis seccional de las barras coladas se puede decir que elevados valores de H_c surgen cuando la matriz amorfa se encuentra en mayor proporción respecto a las fases cristalinas. El aumento en la formación de estas fases durante la solidificación, para el caso de barras, produce una competencia entre ambos tipos de interacción hasta llegar a una disminución en el valor de H_c acompañado de un aumento en la remanencia y en la magnetización debido al incremento en la fracción volumétrica de las fases cristalinas y la promoción de la interacción magnetostática entre éstas. Un dato importante es que aún cuando la diferencia en la fracción volumétrica de las fases sea considerable, el valor de H_c es relativamente grande debido a la formación de cúmulos atómicos fuertemente acoplados por interacción de intercambio.

A $T < 200^\circ\text{C}$ la variación del campo coercitivo con la temperatura es consistente con un mecanismo de anclaje fuerte. Las paredes de dominio de las fases ferromagnéticas de la matriz (cúmulos atómicos) se anclan en pequeños cristales dendríticos de Nd (20 nm), elemento paramagnético a temperatura ambiente. Para temperaturas $> 200^\circ\text{C}$ los lazos de histéresis revelan un comportamiento superferromagnético entre 200°C y 280°C , pero alrededor de la temperatura ambiente las características de una relajación magnética térmicamente activada sugieren la operación de un mecanismo que involucra volúmenes de tamaño menor al ancho de la pared de dominio (3 nm). Se propone entonces un modelo para estimar la longitud magnética, l_W , en la aleación ($l_W = \delta_w \approx 8$ nm). Este modelo permite validar los valores calculados experimentalmente (9 - 10 nm) para esta longitud mediante microscopía de fuerza magnética, y que por vez primera se reportan para esta

aleación. La validez del modelo se fortalece con el cálculo realizado sobre las constantes de intercambio y anisotropía, valores en concordancia con los reportes de la literatura, al emplear métodos diferentes para su determinación. Desafortunadamente para estas aleaciones, además de poseer una temperatura de Curie muy baja ($\sim 180^{\circ}\text{C}$), presentan bajos valores de magnetización máxima y remanencia lo que restringe su desarrollo para aplicaciones tecnológicamente relevantes.

Publicaciones

- ***Thermomagnetic transitions and coercivity mechanism in bulk composite $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$ alloys.***

Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 321 (2009) 3159 – 3163

R. Ortega-Zempoalteca, I. Betancourt, R. Valenzuela.

Citas:

1. “*Temperature dependence of the coercivity in $Nd_{60}Fe_{30-x}Co_xAl_{10}$, $x = 0, 10$ and $Pr_{58}Fe_{24}Al_{18}$ bulk amorphous ferromagnets*”

Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 322 (2010) 2281 – 2286

S. J. Collocott

2. “*Application of the Stoner–Wohlfarth model with interaction for the determination of the saturation magnetisation, anisotropy field, and mean field interaction in bulk amorphous ferromagnets*”

Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 323 (2011) 2023–2031

S. J. Collocott

3. “*Sweep rate and temperature dependence of the coercivity in $Nd_{60-x}Fe_{30}Al_{10}Dy_x$, $x = 0, 2$ and 4 , bulk amorphous ferromagnets*”

Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 324 (2012) 2565 – 2571

X.H.Tan, S. J. Collocott, H. Xu

4. “*Time-dependent magnetization in epitaxial hard magnetic thin films*”

Journal of Physics D: Applied Physics 45 (2012) 035002,

S. J. Collocott, V. Neu

5. “*Microstructure and magnetic viscosity of bulk amorphous $Nd_{60}Fe_{20}Al_5Co_{10}B_5$ alloy*”

Journal of Applied Physics, 109 (2011) 083927

X. H. Tan, H. Xu, H. Man, Y. J. Tang, L. P. Yang et al.

6. “*Hydrogenation of the high-coercivity Nd-Fe-Al amorphous alloy*”

Intermetallics, 31 (2012) 152 – 156

J.Buh, P. J. McGuinness, N.Daneu, D. Arçon

- ***Microstructure variations and their effect on the magnetic properties of a single die-cast $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$ alloy rod.***

Journal of Alloys and Compounds, 505 (2010) 400–403

R. Ortega-Zempoalteca, I. Betancourt, R. Valenzuela

Citas:

1. “*Microstructure and hard magnetic properties in bulk rods of $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$ glass forming alloys*”

Physica B: Condensed Matter, 407, 16 (2012) 3291 - 3294

Levingston, J.M., Valente, R., Ghilarducci, A.A., Fabietti, L.M., Salva, H.R., Urreta, S.E.

-
-
- ***Magnetic properties and microstructural homogeneity in NdFeAl bulk metallic glasses***
Physica Status Solidi C, 8, No. 11–12 (2011) 3062–3065
R. Ortega-Zempoalteca, R. Valenzuela, I. Betancourt.

Citas:

1. “*Atom probe analysis of the bulk amorphous Nd₅₈Fe₃₀Al₁₀Dy₂ ferromagnet*”

Journal of Alloys and Compounds, 536 (2012) 52 - 55

Xiangyuan Xiong, Xiaohua Tan, Stephen J. Collocott, Hui Xu,

REFERENCIAS

1. S. Chikazumi, "Physics of ferromagnetism", Oxford Science Publications (1997)
2. A. Hubert, R. Schäfer, "*Magnetic Domains: The Analysis of Magnetic Microstructures*", Springer, Berlin (1998).
3. E. Adler, P. Hamann. Proc. 4th Int. Symp. Magn. Anisotropy and Coercivity in RE-TM Alloys, Dayton (1985) pp. 747-760.
4. H. Kronmüller, K.-D. Durst, M. Sagawa. J. Magn. Magn. Mater. 74 (1988) 291.
5. D. Goll, M. Seeger, H. Kronmüller. J. Magn. Magn. Mater. 185 (1998) 49.
6. "*Encyclopedia of Materials: Science and Technology*", Elsevier Science Ltd. (2001), O. Gutfleisch: "*Basic Principles of Hard Magnetic Materials*", pp. 3719-3722
7. D. Givord, M.F. Rossignol "*Rare Earth Iron Permanent Magnets*", J.M.D. Coey (Editor), Clarendon Press Oxford (1996) pp. 218-285.
8. M. Sagawa, S. Fujimori, M. Togawa, Y. Matsuura. J. Appl. Phys. 55 (1984) 2083.
9. J. Wecker, M. Katter, L. Schultz. Appl. Phys. Lett. 69 (1991) 6058.
10. K. Schnitzke, L. Schultz, J. Wecker, M. Katter. Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 2853.
11. C. Kuhrt, K. O'Donnell, M. Katter, J. Wecker, K. Schnitzke, L. Schultz. Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 3316.
12. K.-H. Müller, D. Eckert, A. Handstein, P. Nothnagel. J. Magn. Magn. Mater. 104-107 (1992) 1173.
13. D. Eckert, K.-H. Müller, M. Wolf, W. Rodewald, B. Wall. IEEE Trans. Mag. 29 (1993) 2755.
14. K.-H. Müller, L. Cao, N.M. Dempsey, P.A.P. Wendhausen. J. Appl. Phys. 79 (1996) 5045.
15. D. Eckert, P.A.P. Wendhausen, B. Gebel, M. Wolf, K.-H. Müller. J. Magn. Magn. Mater. 157/158 (1996) 93.
16. D. Eckert, A. Kirchner, O. Gutfleisch, W. Grünberger, B. Gebel, K. Arnold, A. Handstein, M. Wolf, K.-H. Müller. Proc. 10th Int. Symp. Magn. Anisotropy and Coercivity in RE-TM Alloys, Dresden, Germany (1998) p. 297.
17. H. Kronmüller, K.D. Durst, W. Ervens, W. Fernengel. IEEE Trans. Magn. 20 (1984) 1569.
18. M. Katter, J. Weber, W. Assmus, P. Schrey, W. Rodewald. IEEE Trans. Magn. 32 (1996) 4815.
19. E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth. Philos. Trans. R. Soc. 240 (1948) 599.
20. E.F. Kneller, R. Hawig. IEEE Trans. Magn. 27 (1991) 3588.
21. T. Schrefl, H. Kronmüller, J. Fidler. J. Magn. Magn. Mater. 127 (1993) L273.
22. T. Schrefl, J. Fidler, H. Kronmüller. Phys. Rev. B 49 (9) (1994) 6100.
23. G. Rieger, M. Seeger, Li Sun, H. Kronmüller. J. Magn. Magn. Mater. 151 (1995) 193.
24. H. Kronmüller, R. Fischer, M. Seeger, A. Zern. J. Phys. D: Appl. Phys. 29 (1996) 2274.
25. R. Fischer, H. Kronmüller. J. Magn. Magn. Mater. 191 (1999) 225.
26. E. P. Wohlfarth. J. Appl. Phys. 29 (1958) 595.
27. G.W.D. Spratt, P.R. Bissell, R.W. Chantrell, E.P. Wohlfarth, J. Magn. Magn. Mater. 75 (1988) 309.
28. J. Schneider, D. Eckert, K.-H. Müller, A. Handstein, H. Mühlbach, H. Sassik, H.R. Kirchmayr. Mat. Lett. 9 (5,6) (1990) 201.
29. L. Folks, R. Street, R. Woodward. J. Appl. Phys. 75 (1994) 6271.
30. E. H. Feutrill, P.G. McCormick, R. Street, J. Phys. D: Appl. Phys. 29 (1996) 2320.

-
-
31. I. Panagiotopoulos, L. Withanawasam, G.C. Hadjipanayis, J. Magn. Magn. Mater. 152 (1996) 353.
 32. Z. Cheng, H. Kronmüller, Shen, , Appl. Phys. Lett. 73 (11) (1998) 1586.
 33. R. W. Gao, D. H. Zhang, W. Li, X. M. Li, J. C. Zhang. J. Magn. Magn. Mater., 208, 239 (2000).
 34. S. Zhang, H. Zhang, B. Shen, T. Zhao, F.R. de Boer, K.H.J. Buschow. J. Appl. Phys. 87 (3) (2000) 1410.
 35. H. Zhang, W. Zhang, A. Yan, Z. Sun, B. Shen, I. Tung, T. Chin. Mat. Sc. and Eng. A304-306 (2001) 997.
 36. J. M. D. Coey (Editor), “*Rare Earth Iron Permanent Magnets*”, Clarendon Press Oxford (1996).
 37. C. Kuhrt., Intermetallics, 3 (1995) 255
 38. D. X. Chen, J. A. Brug, R. B. Goldfarb. IEEE Trans. Magn. 27 (1991) 3601-3619
 39. H. Kaneko, M. Homma, K. Suzuki. Trans. JIM 9 (1968)124
 40. V. M. Hubbard, E. Adams, J. V. Gilfrich. J. Appl. Phys. 31 (1960) 368
 41. W. A. J. J. Velge, K. H. J. Buschow. J. Appl. Phys. 39 (1968) 1717
 42. G. Hoffer, K. J. Strnat. IEEE Trans. Mag. 2 (1966) 487
 43. K. J. Strnat, G. Hoffer, C. J. Olson, W. Ostertag, J. J. Becker, J. Appl. Phys. 38 (1967) 1001
 44. R. K. Mishra, G. Thomas, T. Yoneyama, A. Fukono, T. Ojima. J. Appl. Phys. 52 (1981) 2517
 45. J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, F. E. Pinkerton, J. Appl. Phys. 55 (1984) 2078
 46. M. Sagawa, S. Fujimura, M. Togawa, Y. Matsuura. J. Appl. Phys. 55 (1984) 2083
 47. J. M. D. Coey. J. Magn. Magn. Mater. 87, (1990) L251-254.
 48. W. Rodewald. IEEE Trans. Magn. 33 (1997). 3841-3843.
 49. D. B. de Moij, K. H. J. Buschow, J. Less-Common Met. 142 (1988) 349
 50. J. M. D. Coey, H. Sun. J. Magn. Magn. Mater. 87 (1990) L251
 51. Ohashi, T. Yokoyama, R. Osugui, Y. Tawara. IEEE Trans. Mag. 23 (1987) 3010
 52. R. W. McCallum, A. M. Kadin, G. B. Clemente, J. E. Keem. J. Appl. Phys. 61 (1987) 3577.
 53. G. B. Clemente, K. E. Keem, J. P. Bradley. J. Appl. Phys. 64 (1988) 5299.
 54. A. Manaf, M. Leonowicz, H. A. Davies, R. A. Buckley. J. Appl. Phys. 70 (1991) 6366.
 55. A. Manaf, P. Z. Zhang, I. Ahmad, H. A. Davies, R. A. Buckley. IEEE Trans. Magn. 29 (1993) 2866.
 56. R. Coehoorn, D. B. de Mooij, J. P. W. B. Duchateau, K. H. J. Buschow. J. de Phys. 49 (1988) C8-669.
 57. D. Eckert, K. H. Müller, A. Handstein, J. Schneider, R. Grössinger and R. Krewenka, IEEE Trans. Magn. 26 (1990) 1834.
 58. J. Schneider, D. Eckert, K.H. Müller, A. Handstein, H. Mühlbach, H. Sassik. H. R. Kirchmayr. Mat. Lett. 9 (5,6) (1990) 201.
 59. H. A. Davies, “*Amorphous Metallic Alloys*”. L.E. Luborsky Ed. Butterworths London (1983) 8
 60. A. Inoue. “*Bulk Amorphous Alloys, preparation and fundamental characteristics*”. Materials Science Foundations 4, Trans Tech Publicatios, (1998) 70.
 - 61 J. M. D. Coey. J. Appl. Phys. 49 (1978) 1646.
 62. K. Moorjani, J. M. D. Coey, “*Magnetic glasses*”. Elsevier, Amsterdam (1984).
 63. R. C. O’Handley. J. Appl. Phys. 62 (1987) R15.
-
-

-
-
64. R. C. O'Handley, *"Modern magnetic materials"*, John Wiley & Sons, Chichester (2000).
 65. J. F. Herbst. Rev. Mod. Phys. 63 (1991) 819.
 66. M. W. Klein. J. Phys. F: Metal Phys. 7 (1977) 1699.
 67. A. Hubert, R. Schäfer, *"Magnetic domains"* Springer, Berlin (1998).
 68. B. D. Cullity, *"Introduction to magnetic materials"*, Addison-Wesley, Reading Massachusetts (1972).
 69. S. Chikazumi, Physics of magnetism, John Wiley & Sons, Oxford (1986).
 70. R. Alben, J. J. Becker. J. Appl. Phys. 49 (1978) 1653.
 71. J. J. Becker. J. Appl. Phys. 41 (1970) 1055.
 72. A. E. Clark. Appl. Phys. Lett. 23 (1973) 642.
 73. J. J. Croat. Appl. Phys. Lett. 39 (1981) 357.
 74. J. J. Croat. J. Magn. Magn. Mater. 24 (1981) 125
 75. J. J. Croat, J. Appl. Phys. 52 (1981) 2509.
 76. K. H. J. Buschow, A. M. Van der Kraan. J. Magn. Magn. Mater. 22 (1981) 220.
 77. J. J. Croat. J. Appl. Phys. 53 (1982) 3161.
 78. J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, F. E. Pinkerton. Appl. Phys. Lett. 44 (1984) 148.
 79. G. C. Hadjipanayis, R. C. Hazelton, K. R. Lawless. Appl. Phys. Lett. 43 (1983) 797.
 80. G. C. Hadjipanayis, R. C. Hazelton, K. R. Lawless. J. Appl. Phys. 55 (1984) 2073.
 81. D. J. Sellmyer, A. Ahmed, G. Muench, G. C. Hadjipanayis. J. Appl. Phys. 55 (1984) 2088.
 82. J. Fidler. Proceedings of the 5th Intl. Symposium on magnetic anisotropy and coercivity in rare-earth transition metal alloys (1987) 363.
 83. J. Wecker, L. Schultz. J. Appl. Phys. 62 (1987) 990.
 84. L. Schultz, J. Wecker, E. Hellstern. J. Appl. Phys. 61 (1987) 3583.
 85. R. K. Mishra. J. Appl. Phys. 62 (1987) 967.
 86. R. K. Mishra, E. G. Brewer, R. W. Lee. J. Appl. Phys. 63 (1988) 3528.
 87. R. Ramesh, G. Thomas, B. H. Ma. J. Appl. Phys. 64 (1988) 6416.
 88. J. Fidler, K. G. Knoch. J. Magn. Magn. Mater. 80 (1989) 48.
 89. J. Fidler, T. Schrefl. J. Appl. Phys. 79 (1996) 5029.
 90. M. Sagawa, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujimura, Y. Matsuura. Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) 785
 100. V. Drottina, R. Janus, Nature 135 (1935) 36.
 101. H. H. Stadelmaier, G. Schneider, M. Ellner. J. Less-Common Met. 115 (1986) L11.
 102. G. C. Hadjipanayis, A. Tsoukatos, J. Strzeszewski, G. J. Long, O. J. Magn. Magn. Mater. 78 (1989) L1.
 103. F. A. O. Cabral, S. Gama. IEEE Trans. Magn. 26 (1990) 2622.
 104. L. X. Liao, Z. Altounian, D. H. Ryan. J. Appl. Phys. 67 (1990) 4821.
 105. H. H. Stadelmaier, G. Schneider, E.-Th. Henig, M. Ellner. Mater. Lett. 10 (1991) 303.
 106. D. Givord, J. P. Nozieres, M. F. Rossignol, D. W. Taylor, I. R. Harris, D. Fruchart, S. Miraglia. J. Alloys Comp. 176 (1991) L5.
 107. J. Delamare, D. Lemarchand, P. Vigier. J. Alloys Comp. 216 (1994) 273.
 108. G. Schneider, E.-T. Henig, G. Petzow, H. H. Stadelmaier. Z. Metallkd. 78 (1987) 694.
 109. F. J. G. Landgraf. J. Less-Common Met. 163 (1990) 209.
 110. J. Strzeszewski, A. Tsoukatos, G. C. Hadjipanayis. J. Appl. Phys. 67 (1990) 4966.
 111. F. A. O. Cabral, S. J. Less-Common Met. 167 (1990) 31
 112. J. F. Cannon, D. L. Robertson, H. T. Hall. Mat. Res. Bull. 7 (1972) 5.
-
-

-
-
113. J. M. Moreau, L. Paccard, J. P. Nozieres, F. P. Missel, G. Schneider, V. Villas-Boas. *J. Less-Common Met.* 163 (1990) 245.
114. O. Mao, J. Yang, Z. Altounian, J. O. Strfm-Olsen. *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 4605.
115. E. V. Obruchevea, B. V. Jalnin, V. P. Menushenkov, A. M. Gabay. *Proceeding of the 9th Intl. symposium on magnetic anisotropy and coercivity in rare-earth transition metal alloys* (1996) 136.
116. V. P. Menushenkov, A. S. Lileev, M. A. Oreshkin, S. A. Zhuravlev. *J. Magn. Magn. Mater.* 203 (1999) 149.
117. I. A. Santos, S. Gama. *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 2334.
118. W. E. Wallace, *"Rare earth intermetallics"* Academic Press, New York (1973).
119. H. R. Kirchmayr, C. A. Poldy. *J. Magn. Magn. Mater.* 8 (1978) 1.
120. I. A. Santos, A. A. Coelho, R. C. Araujo, C. A. Ribeiro, S. Gama, *J. Alloys Comp.* 325 (2001) 194.
122. Z. Chen, N. Wang, X. Song, X. Wang. *Mater. Lett.* 22 (1995) 119.
123. C. J. Yang, S. D. Choi, W. Y. Lee. *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 5527.
124. F. A. O. Cabral, R. S. Turtelli, S. Gama. F. L. A. Macahado. *IEEE Trans. Magn.* 25 (1989) 3318.
125. J. L. Sánchez Llamazares, E. Leccabue, F. Bolzoni, R. Panizzieri. X. R. Hua, *J. Magn. Magn. Mater.* 84 (1990) 79.
126. D. Givord, J. P. Nozieres, J. L. Sánchez Llamazares, F. Leccabue. *J. Magn. Magn. Mater.* 111 (1992) 164.
127. A. Jayaraman. *Phys. Rev. A* 139 (1965) 690.
128. E. Bucher, C. W. Chu, J. P. Maita, K. Andres, A. S. Cooper, E. Buehler, K. Nassau. *Phys. Rev. Lett.* 22 (1969) 1260.
129. F. Weitzer, K. Hiebl, P. Rogl. *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 4963.
130. M. Katter, L. Schultz. *J. Appl. Phys.* 76 (1991) 3188.
131. F. J. G. Landgraf, F. P. Missel, H. R. Rechenberg, G. Schneider, V. Villas-Boas, J. M. Moreau, L. Paccard, J. P. Nozieres. *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 6125.
132. A. E. Ray, Technical Report APML-TR-69-239, Air Force Mat. Lab. Wright-Patterson Air Force Base, Dayton, Ohio, USA, (1969).
133. N. F. Chaban, Y. B. Kuzma, N. S. Bilonozhko, O. O. Kachmar, N. V. Petrov. *Dopov. Akad. Nauk URSR Ser. A: Fiz.-Mat. Tekh No.* 10 (1979) 873.
134. G. Schneider, G. Martinek, H. H. Stadelmaier, G. Petzow. *Mater. Lett.* 7 (1988) 215.
135. G. Schneider, F. J. G. Landgraf, F. P. Missel. *J. Less-Common Met.* 153 (1989) 169.
136. H.A.Davies, *"Amorphous Metallic Alloys"*. L.E. Luborsky Ed. Butterworths London (1983)
137. A. Inoue. *"Bulk Amorphous Alloys, preparation and fundamental characteristics"*. Materials Science Foundations, Trans Tech Publications LTD, Switzerland, (1998) p70
138. A. Takeuchi, A. Inoue, *Mat. Trans. JIM.* 46, 12 (2005) 2817-2829
139. A. Inoue, T. Zhang. W. Zhang. A. Takeuchi. *Mat. Trans. JIM.* 37, 2 (1996) 99-108
140. A. Inoue, T. Zhang, T. Matsumoto. *Mater. Trans. JIM.* 36, 3 (1995) 391-398
141. L. Wang, J. Ding, Y. Li, Y. P. Feng, N. X. Phuc & N. H. Dan. *J. Magn. Magn. Mater.* 226-230, Part 2, (2001) 1504 -1506
142. M. J. Kramer, A.S. O'Connor, K.W. Dennis, R.W. McCallum, L.H. Lewis, L.D. Tung, N.P. Duong. *IEEE Trans. Magn.* 37, 4 (2001) 2497-2499
143. J. Delamare, D. Lemarchand, P. Vigier. *J. Alloys. Compounds,* 216 (1995) 273-280
-
-

-
144. R. Politano, Neiva. A. C., H. R. Rechenberg & F. P. Missell. *J. Alloys. Compounds*, 184 (1992) 121-129
145. H. Chiriac, N. Lupu en: Y. Liu, D. J. Sellmyer, D. Shindo (Eds.), *Handbook of Advanced Magnetic Materials*, Vol.3, Springer-Tsinghua University Press, New York, 2006.
146. S. Ram, *Curr. Sci.* 86 (2004) 832
147. H. Chiriac, N. Lupu, *Phys. B* 299 (2001) 293
148. A. Inoue, A. Takeuchi, T. Zhang, *Metall. Mater. Trans. A* 29A (1998) 1779
149. A. Inoue, “*Bulk Amorphous Alloys. Practical Characteristics and Applications*”, Trans. Tech. Publications LTD. Switzerland, (1999), p.64.
150. Y. Li, J. Ding, S. C. Ng, X. Z. Wang. *J. Magn. Magn. Mater.* 187 (1998) L273
151. X. Z. Wang, Y. Li, J. Ding, L. Si, H. Z. Kong. *J. Alloys. Compd.* 290 (1999) 209
152. L. Wang, J. Ding, Y. Li, Y. P. Feng, X. Z. Wang, N. X. Phuc, N. H. Dan. *J. Magn. Magn. Mater.* 224 (2001) 143
153. G. Ausanio, H. Chiriac, U. Iannotti, C. Hison, L. Lanotte, N. Lupu. *J. Magn. Magn. Mater.* 265 (2003) 138
154. C. E. Rodriguez Torres, A. F. Cabrera, F. H. Sanchez, O. V. Billoni, S. E. Urreta, L. M. Fabietti. *J. Magn. Magn. Mater.* 267 (2003) 92
155. M. J. Kramer, A. S. O’Connor, K. W. Dennis, R. W. McCallum, L. H. Lewis, L. D. Tung, N. P. Duong, *IEEE Trans. Magn.* 37 (2001) 2497
156. S. Schneider, A. Bracchi, K. Samwer, M. Seibt, P. Thiyagarajan. *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 1749
157. R. Ortega-Zempoalteca, I. Betancourt, R. Valenzuela, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 3159
158. Z. Zhang, L. Xia, R. J. Wang, B. C. Wei, M.X. Pan, W. H. Wang. *Appl. Phys. Lett.* 81, 4371 (2002)
159. B. C. Wei, W. Loser, L. Xia, S. Roth, M.X. Pan, W.H. Wang, J. Eckert, *Acta Mater.* 50, 4357 (2002)
160. L. Xia, B. C. Wei, M.X. Pan, D.Q. Zhao, W. H. Wang, Y.D. Dong, *J. Phys.: Condens. Matter* 15, 3531 (2003)
161. P. Gaunt. *Philos. Mag.* 48, 3 (1983) 261
162. N. F. Mott, F. R. N. Nabarro. “*Report of strength of solids*”, London, The Physical Society, (1948)
163. F. R. N. Nabarro. *J. Less. Common Metals* 28, 257 (1972)
164. M. Kersten. “*Grundlagen einer theorie der koersitivkraft*”. Leipzig : Herzel (1944)
165. J. Friedel “*Electron microscopy and strength of crystals*”. G Thomas y J. Washburn Ed. New York Interscience, (1963) 605-649
166. F. R. N. Nabarro. *Phil. Mag.* 35, 613 (1977)
167. P. Gaunt. *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 3470
168. P. Gaunt, G. J. Roy. *Phil. Mag.* 34, 781 (1976)
169. R. Sato, D. Triyono. R. Grössinger, H. Michor, J. H. Espina, J. P. Sinnecker, H. Sassik, J. Eckert, G. Kumar, Z. G. Zun, G. J. Fan. *Phys. Rev. B* 66 (2002) 054441
170. G. Bertotti, “*Hysteresis in Magnetism*”, Academic Press, San Diego, (1998).
171. E. Kneller. “*Ferromagnetismus*”, Berlin, Ed. Springer (1962)
172. K. H. J. Buschow, F. R. de Boer, “*Physics of magnetism and magnetic materials*”. Ed. Springer (2005).
173. R.W. McCallum, L. H. Lewis, M. J. Kramer, K. W. Dennis *J. Magn. Magn. Mater* 299 (2006) 265-280
-