



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**“PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE ALEACIONES MnBi  
OBTENIDAS MEDIANTE PROCESOS DE SOLIDIFICACIÓN RÁPIDA”**

**T E S I S**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:**

**DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA**

**M. en C. JONATHAN ZAMORA MENDIETA.**

**TUTOR PRINCIPAL**

**Dr. J. ISRAEL BETANCOURT REYES.**

**IIM-UNAM**

**COMITÉ TUTORAL**

**Dr. IGNACIO A. FIGUEROA VARGAS.**

**Dra. M. HERLINDA MONTIEL SÁNCHEZ.**

**IIM-UNAM**

**CCADET-UNAM**

**CIUDAD DE MÉXICO**

**NOVIEMBRE 2017.**



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.

*“Lo que hacemos por nosotros mismos muere con nosotros, lo que hacemos por los demás y por el mundo permanece y es inmortal”.*

*Albert Pike*

*(1809-1891)*

## **JURADO ASIGNADO**

---

**PRESIDENTE**

Dr. Arturo Barba Pingarrón.

**PRIMER VOCAL**

Dr. José Israel Betancourt Reyes.

**SEGUNDO VOCAL**

Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre.

**TERCER VOCAL**

Dra. Andrea Luisa Aburto Espina.

**SECRETARIO**

Dr. Ismeli Alfonso López.

### **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Instituto de Investigaciones en Materiales,

Universidad Nacional Autónoma de México.

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid,

Consejo Superior de Investigaciones Científicas, España.



## DEDICATORIA

---

A mis padres:

No existen palabras para poder agradecer cada uno de los actos de amor que han realizado por mí. A diario le agradezco a Dios por la dicha de tener a unos padres tan maravillosos como lo son ustedes. Me han permitido crecer como persona e hijo, aprender de mis errores, a levantarme después de cada tropiezo, a ser perseverante y nunca claudicar. Este trabajo es fruto de todas estas enseñanzas. Gracias por estar siempre a mi lado.

A mis hermanos:

Gracias por estar siempre cuando los he necesitado, por alentarme a seguir adelante, por enseñarme a no rendirme y sobre todo por su apoyo incondicional.

Con amor y cariño.

Jonathan Zamora Mendieta.

## AGRADECIMIENTOS

---

El presente trabajo no hubiera sido posible sin la participación conjunta de una serie de personas e instituciones a las cuales quiero expresar mi más sincero agradecimiento.

- Al Dr. José Israel Betancourt Reyes, por su dirección, apoyo y motivación en la realización del presente trabajo, así como su guía en mi formación académica-científica. También por el financiamiento otorgado para asistir al 6th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials (NANOMAT 2015) y por los viáticos otorgados para la estancia doctoral.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante mis estudios de Doctorado (390726); así como por la beca mixta asignada (291062) para llevar a cabo la estancia de investigación doctoral en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC), España.
- A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico y al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (DGAPA-PAPIIT) con el proyecto IN103216 “Síntesis, caracterización y aplicaciones de aleaciones magnéticas de manganeso”, por la beca otorgada para la culminación de tesis y la obtención de grado de Dr.
- Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) y a su personal por permitirme hacer uso de su infraestructura (aulas y laboratorios) para poder realizar mis estudios de Doctorado y el desarrollo del presente trabajo de tesis. Así como por el apoyo proporcionado para asistir al International Materials Research Congress (IMRC) XXV y XXVI.
- Al programa de apoyo a los estudios de posgrado (PAEP), por su apoyo para asistir y hacer difusión del tema de tesis en el VIII Congreso Internacional de Materiales CIM 2015 (Colombia) y el 15° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales CONAMET/SAM 2015 (Chile), así como al financiamiento otorgado para la estancia doctoral en el ICMM-CSIC. También por la adquisición de reactivos e instrumental para el desarrollo del proyecto doctoral.
- Al Dr. Ignacio Figueroa (IIM-UNAM) por su invaluable apoyo, colaboración y contribución en el desarrollo de la presente tesis doctoral como miembro del comité tutorial, siendo participe activo en el proyecto de investigación.
- A la Dra. Herlinda Montiel (CCADET-UNAM) por su asesoría y contribución como miembro del comité tutorial.

- Al Profesor Manuel Vázquez Villalabeitia, por brindarme la oportunidad de ser participe en su grupo de trabajo de Nanomagnetismo y Procesos de Magnetización, así como su dirección y colaboración durante mi estancia de investigación doctoral en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC), España.
- A los integrantes del grupo de Nanomagnetismo y Procesos de Magnetización junto con el personal del ICMM-CSIC por su apoyo y colaboración durante mi estancia de investigación: Dr. Rafael Pérez del Real, Dr. Alejandro Jiménez, Dr. Javier Méndez, Dra. Lina Aguirre, Dra. Cristina Bran, Dra. Agustina Asenjo, Dra. Oksana Fesenko y a la Dra. Miriam Jaafar. De igual manera a esos chavales que sin ellos no hubiera sido la misma experiencia académica y cultural: Esther (micro), Lina, Ester (nano), Eider, Mar, Ediana, Rhimou, Alejo, Roberto, Hernán, Loui, Reus, Jacky, Nico y José. Gracias por su compañerismo y amistad en esas salidas y convivencias en Madrid.
- A los miembros del laboratorio de Propiedades Eléctricas y Magnéticas del IIM por su amistad y consejos: Dr. Raúl Valenzuela, Gaby, Yess, Nan, Soni, Ana, Bere, Vero, Rebe, Sandra, Rul, Ule, David y Jon.
- A mis compañeros del laboratorio de Materiales Metálicos Avanzados del IIM: Dr. Miguel Suárez, Dr. Carlos Reyes, M. en C. Alejandro Martínez, M. en C. Eliezer Hernández, M. en C. Mauro Velasco, M. en C. Oscar Ochoa, Ing. Mauricio Cristóbal e Ing. José Hernández, por su apoyo y amistad dentro y fuera de las instalaciones del IIM.
- Al laboratorio de magnetometría del Dr. Jesús Arenas del Instituto de Física de la UNAM, así como al M. en C. Jorge Barreto y al laboratorista Arturo Martínez por la caracterización magnética.
- Al Dr. José Trinidad Elizalde, de la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, por su apoyo con mediciones magnéticas.
- Al Dr. Omar Novelo (IIM), al Fis. Josué Romero (IIM) y al Ing. Carlos Flores (IIM), por la caracterización en SEM.
- A la M. en C. Adriana Tejeda (IIM), por la caracterización de XRD.
- A la QFB Damaris Cabrero (IIM), por la caracterización de mTGA.
- Al M. en C. Alberto López V. por el soporte en la conectividad remota del equipo de cómputo.
- Por último, pero no por eso menos importante, a mis amigos y compañeros que han estado a mí lado en estos últimos años, en especial a Liz, Pili, Sergio y Armando,

gracias por todo su apoyo y sus consejos. También agradezco a aquellas personas que fueron parte de este proyecto de forma directa o indirecta y que por diversas razones ahora no se encuentran en la culminación del mismo.

# ÍNDICE

<b>RESUMEN</b> .....	x
<b>ABSTRACT</b> .....	xii
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>OBJETIVO GENERAL</b> .....	3
OBJETIVOS PARTICULARES .....	3
<b>CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO</b> .....	4
1.1 ANTECEDENTES .....	4
1.2 ACEROS .....	5
1.3 ALNICOS .....	5
1.4 FERRITAS DURAS .....	5
1.5 ALEACIONES TIERRAS RARAS-Co .....	6
1.6 ALEACIONES Fe-Cr-Co .....	7
1.7 ALEACIONES Mn-Al .....	8
1.8 ALEACIONES Co-Pt Y Fe-Pt .....	8
1.9 ALEACIONES NdFeB .....	9
1.9.1 Microestructura y tamaño de grano .....	10
1.10 ALEACIONES Mn-Bi .....	11
1.11 MECANISMOS DE COERCITIVIDAD .....	21
<b>CAPÍTULO 2. PROPIEDADES MAGNÉTICAS</b> .....	24
2.1 ORIGEN DEL MOMENTO MAGNÉTICO .....	24
2.2 DEFINICIONES Y UNIDADES BÁSICAS .....	25
2.3 CLASIFICACIÓN DE MATERIALES MAGNÉTICOS .....	27
2.4 LA INTERACCIÓN DE INTERCAMBIO .....	30
2.5 MAGNETISMO ITINERANTE .....	32
2.5.1 Magnetismo en electrones libres .....	32
2.5.1.1 Densidad de estados .....	32
2.5.1.2 Paramagnetismo de Pauli .....	34

2.5.2 Teoría de bandas.....	34
2.5.3 Aleaciones ferromagnéticas .....	35
2.6 ANISOTROPÍA MAGNÉTICA .....	39
2.6.1 Anisotropía magnetocristalina .....	40
2.6.2 Anisotropía inducida .....	41
2.6.3 Anisotropía de forma.....	42
2.7 MAGNETOSTRICCIÓN .....	43
2.8 DOMINIOS MAGNÉTICOS .....	43
2.8.1 Paredes de dominio .....	44
2.9 MECANISMOS DE MAGNETIZACIÓN.....	45
2.10 CURVAS DE HENKEL .....	48
<b>CAPÍTULO 3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....</b>	<b>51</b>
3.1. PROCESAMIENTO DEL MATERIAL.....	51
3.1.1 Colada por succión en molde de cobre.....	51
3.1.2 Solidificación ultra rápida .....	53
3.1.3 Microhilos recubiertos de vidrio .....	54
3.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.....	56
3.2.1 Difracción de rayos X (XRD) .....	56
3.2.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM) .....	58
3.3 CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES MAGNÉTICAS .....	63
3.3.1 Magnetometría de muestra vibrante (VSM).....	63
3.3.2 Análisis termogravimétrico magnético (mTGA) .....	65
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>68</b>
4.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE CILINDROS MnBi .....	68
4.1.1 Difracción de rayos X (XRD) .....	68
4.1.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM) .....	70
4.2 PROPIEDADES MAGNÉTICAS .....	74
4.2.1. Curvas de magnetización (VSM).....	75
4.3 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE CINTAS MnBi.....	85
4.3.1 Difracción de rayos X (XRD) .....	85

---

4.3.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM) .....	87
4.4 PROPIEDADES MAGNÉTICAS .....	91
4.4.1. Curvas de magnetización (VSM) .....	91
4.5 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE MICROHILOS MnBi .....	98
4.5.1 Difracción de rayos X (XRD) .....	98
4.5.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM) .....	100
4.6 PROPIEDADES MAGNÉTICAS .....	104
4.6.1. Curvas de magnetización (VSM) .....	104
<b>CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN GENERAL .....</b>	<b>111</b>
5.1 MICROESTRUCTURA .....	111
5.2. PROPIEDADES MAGNÉTICAS .....	117
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>123</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>125</b>
<b>ANEXO A. ARTÍCULO PUBLICADO Y CONSTANCIAS DE PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS INTERNACIONALES. ....</b>	<b>135</b>

## RESUMEN

Las aleaciones base MnBi presentan interesantes propiedades magnéticas duras y, por tanto, representan una interesante alternativa para el desarrollo de imanes permanentes libres de tierras raras, asociados a la fase Low-Temperature Intermetallic Phase-MnBi (LTIP, por sus siglas en inglés), la cual, se trata de una fase intermetálica ferromagnética (fusión incongruente) con una estructura hexagonal tipo NiAs y un grupo espacial  $P63/mmc$ . La anisotropía uniaxial magnetocristalina de esta fase se caracteriza por valores tan altos como  $K_1 = 0,9 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ , junto con un coeficiente de coercitividad de temperatura positiva. Estas propiedades implican la posibilidad de que las aleaciones MnBi se utilicen como material precursor para obtener imanes permanentes capaces de operar a altas temperaturas en una variedad de aplicaciones tales como: turbinas eólicas, vehículos eléctricos, máquinas de transmisión magnética y sistemas micro-electromecánicos.

En este trabajo se presentan y discuten las propiedades magnéticas de las aleaciones MnBi obtenidas mediante tres procesos de solidificación rápida: succión en molde de cobre, solidificación ultra rápida y proceso de Taylor-Ulitovsky.

La distribución de fases en los cilindros, cintas y microhilos recubiertos de vidrio se estudiaron mediante análisis de difracción de rayos X (radiación Co-K $\alpha$ ,  $\lambda = 1,790 \text{ \AA}$ ), indicando la presencia de Bi, Mn y LTP-MnBi. La caracterización microestructural mostró la formación de la fase intermetálica a baja temperatura (LTIP)-MnBi, confirmada por microscopía electrónica de barrido (SEM). El análisis de composición a través de espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS) mostró regiones LTIP intercaladas dentro de áreas ricas en Bi y Mn. Las propiedades magnéticas de las aleaciones fueron determinadas por magnetometría de muestra vibrante y se establecieron de la siguiente manera: magnetización de saturación en cilindros es de  $2,7 \text{ emu/g}$  y un campo coercitivo de  $3600 \text{ Oe}$ , mientras que, para las cintas, tenemos  $M_s = 6,2 \text{ emu/g}$  y  $H_c = 5600 \text{ Oe}$ . Para los microhilos recubiertos de vidrio se tiene una  $M_s$  de  $57,49 \text{ emu/cm}^3$ , y se encontró una coercitividad intrínseca ( $H_c$ ) de  $4000 \text{ Oe}$  a temperatura ambiente.

Las mediciones de termomagnetización revelaron un aumento significativo de  $M_s$  a baja temperatura, lo cual es consistente con un comportamiento ferromagnético típico. Para la respuesta magnética dura, se observó un incremento atractivo de la coercitividad con el aumento de la temperatura con un valor máximo cercano a  $16000 \text{ Oe}$  a  $400 \text{ K}$ .

El mecanismo de coercitividad para estas aleaciones se explica en términos de la nucleación de dominios inversos después de alcanzar la saturación, mediante la ecuación de Kronmüller, que incorpora el efecto perjudicial de los defectos de la microestructura a



través de parámetros de ajuste asociados a propiedades magnéticas intrínsecas reducidas en los límites del tamaño de grano, interfaces y campos desmagnetizantes locales.

Posterior al tratamiento térmico a 310 °C durante 24 h se produjo una reducción marcada de la coercitividad (inferior a 200 Oe), lo que refleja claramente un cambio del mecanismo de coercitividad de nucleación de dominios inversos a anclaje de paredes de dominio. La característica microestructural principal que determina esta variación es la formación/supresión de áreas ricas en Bi, lo que promueve la nucleación y el crecimiento de la fase intermetálica MnBi.

Cabe destacar la originalidad de estos resultados, ya que no existen estudios previos en la literatura especializada que reporten aleaciones MnBi obtenidas por succión en molde de Cu y mediante el proceso de Taylor-Ulitovsky, así como por el cambio de mecanismo de coercitividad en cintas, microhilos recubiertos de vidrio y cilindros de las aleaciones MnBi propuestas en este trabajo.

---

## ABSTRACT

---

MnBi-based binary alloys present interesting hard magnetic properties and hence, represent an interesting alternative for developing rare earth-free permanent magnets associated with the Low Temperature Intermetallic Phase (LTIP) MnBi, which is a ferromagnetic intermetallic phase (incongruent fusion) with a NiAs-type hexagonal structure and spatial group  $P6_3/mmc$ . The uniaxial magnetocrystalline anisotropy of this phase is characterized by values of the anisotropy constant,  $K_1$ , as high as  $0.9 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ , together with a positive temperature coefficient of coercivity. These properties imply the possibility of MnBi of being used as precursor materials to obtain permanent magnets capable to operate at high temperatures in a variety of applications such as wind-turbine, electric vehicle, magnetic transmission machines and microelectro-mechanical systems. In this work, we present and discuss the magnetic properties of MnBi alloys obtained by three rapid solidification techniques: suction casting, melt spinning and cold drawing.

Phase distribution of the cylindrical rods, melt-spun and microwires glass-coated were performed by X-ray diffraction analysis (Co- $K_\alpha$  radiation,  $\lambda = 1.790 \text{ \AA}$ ), indicating the presence of elementary Bi, Mn and LTP-MnBi. Microstructural characterization exhibited the formation of Low Temperature Intermetallic Phase (LTIP)-MnBi, as confirmed by scanning electron microscopy (SEM). Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) composition analysis showed LTIP regions interspersed within Bi- and Mn-rich areas. Magnetic properties of the alloys, determined by vibrating sample magnetometry, were established as follows: cylindrical rods saturation magnetization of  $2.7 \text{ emu/g}$  and coercive field of  $3600 \text{ Oe}$ , meanwhile for the melt-spun alloy, we have  $M_s = 6.2 \text{ emu/g}$  and  $H_c = 5600 \text{ Oe}$ . For microwires glass-coated  $M_s$ , was of  $57.49 \text{ emu/cm}^3$ , a considerable intrinsic coercivity fields ( $H_c$ ) of  $4000 \text{ Oe}$  at room temperature were found. Thermomagnetization measurements revealed a significant increase of  $M_s$  at low temperature, which is consistent with a typical ferromagnetic behavior. For hard magnetic response, an interesting increasing of coercivity with increasing temperature was observed with a maximum value close to of  $16000 \text{ Oe}$  at  $400 \text{ K}$ .

The coercivity mechanism for these alloys were explained in terms of the nucleation of reverse domains after saturation, by means of the Kronmüller equation, which incorporates the detrimental effect of microstructure defects through fitting parameters associated to reduced intrinsic magnetic properties at grain size boundaries, interfaces and local demagnetizing fields. Subsequent annealing at  $310 \text{ }^\circ\text{C}$  for  $24 \text{ h}$  produced a marked reduction of coercivity (down to  $200 \text{ Oe}$ ), reflecting a switching of coercivity process from nucleation to pinning of domain walls. The key microstructural feature determining this

variation is the formation/suppression of Bi-rich areas, which promotes the nucleation and growth of the initial MnBi intermetallic phase.

It is noteworthy the originality of these results, because there are no previous studies in the literature that report MnBi alloys obtained by suction casting and, quenching and drawing technique, as well as the switching of coercivity process in melt-spun, glass-coated microwires and cylindrical rods MnBi alloys proposed in this work.

---

## INTRODUCCIÓN

---

Las aleaciones magnéticas duras se pueden definir en general como materiales magnéticos cuyo proceso de desmagnetización está caracterizado por un valor de campo coercitivo de al menos 2000 Oe. Las principales propiedades macroscópicas que caracterizan a estos materiales son: la magnetización remanente,  $M_r$ , que indica la intensidad del campo magnético que produce a su alrededor, el campo coercitivo,  $H_c$ , el cual representa una medida de la capacidad del material a resistir la desmagnetización; el producto de energía máxima  $(BH)_{max}$ , el cual indica la energía magnética almacenada en el material, y la temperatura Curie  $T_c$ , la cual indica la temperatura de transición ferromagnética-paramagnética del material [1].

Las aleaciones magnéticas duras constituyen el material precursor para la fabricación de imanes permanentes, los cuales pueden definirse como materiales capaces de producir un campo magnético a su alrededor sin necesidad de aplicar un flujo de corriente eléctrica a través de ellos. Debido a esta propiedad, los imanes permanentes tienen una amplia gama de aplicaciones en dispositivos electrónicos tan variados como son: sistemas de levitación, altavoces, fuentes de campo magnético uniforme y no uniforme, separadores magnéticos, cojinetes magnéticos, coples y actuadores, así como dispositivos biomédicos como: válvulas cardíacas, catéteres magnéticos, cuidado dental; motores y sensores para el almacenamiento de los medios de comunicación; electrónica en general, automatización de automóviles; videocámaras, impresoras y en los aparatos pequeños como relojes, temporizadores y cámaras de fotografía y video, entre otros [2-7].

La primera aleación para imán permanente que estuvo disponible para producción industrial fue el acero al carbono, desarrollado a finales del siglo XIX. Posteriormente se desarrolló el acero al cobalto o acero Honda, en el que se sustituía el 35% de Co por Fe. Sin embargo, debido al alto precio del Co en comparación con Fe, la aplicación tecnológica de este tipo de imanes permanentes fue más bien limitada [3].

A mediados del siglo XX se desarrollaron los imanes permanentes de tierras raras, los cuales se basan en compuestos intermetálicos, metal de transición-tierras raras que presentan propiedades magnéticas excepcionales debido a la combinación favorable de propiedades de la subred 4f (de tierras raras) y la subred 3d (metal de transición). El primer miembro de esta familia de compuestos fue la aleación  $SmCo_5$ , la cual presentó valores muy altos de anisotropía magnetocristalina, por lo que, desde entonces, los imanes permanentes de alto desempeño magnético siempre incluyen elementos de tierras raras en su formulación [8-10]. La otra familia de aleaciones con propiedades magnéticas duras destacadas se basa en aleaciones de tipo (Nd-Fe-B), en las cuales la fase cristalina

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  presenta valores de anisotropía magnetocristalina muy altas (de más de  $1.0 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ ), junto con valores de campo coercitivo superiores a 15000 Oe.

Por otro lado, en fechas recientes, debido al crecimiento sostenido de la demanda global de imanes permanentes durante los últimos diez años y al suministro cada vez más limitado de los minerales que contienen tierras raras, el desarrollo de imanes permanentes de alto rendimiento y con contenidos reducidos de tierras raras o mejor aún, de imanes libres de elementos de tierras raras, se ha convertido en un tema de investigación muy activo en la ciencia de materiales contemporánea.

Dentro de los sistemas precursores libres de tierras raras se encuentran las aleaciones Mn-Bi, las cuales han sido estudiadas con mucho interés recientemente debido a la formación de la fase “Low-Temperature Intermetallic Phase” (LTIP) de MnBi, que corresponde a una fase intermetálica ferromagnética con una estructura hexagonal de tipo NiAs y un grupo espacial  $P6_3/mmc$ . Este tipo de aleaciones muestran propiedades magnéticas atractivas con una alta anisotropía uniaxial a temperatura ambiente  $K_1 = 10^6 \text{ J/m}^3$  [5, 11-13]. Por tanto, representan una alternativa muy interesante para desarrollar imanes permanentes sin tierras raras a altas temperaturas, los cuales pueden ser usados en turbinas eólicas, vehículos eléctricos, máquinas de transmisión magnética y sistemas de audio micro electromecánicos [6].

En este trabajo se presenta un estudio sistemático sobre la correlación que existe sobre las propiedades microestructurales y magnéticas de la aleación MnBi, obtenida mediante los siguientes procesos de solidificación rápida: succión en molde de cobre, solidificación ultra rápida y proceso de Taylor-Ulitovsky.

El análisis mediante difracción de rayos X mostró la presencia de la fase LTIP-MnBi, mientras que la microestructura de las aleaciones estudiadas por microscopía electrónica de barrido y espectroscopia por dispersión de energía de rayos X, mostró áreas de la fase LTIP mezcladas con áreas ricas en Mn y Bi segregado en la aleación. En cuanto las propiedades magnéticas, determinadas mediante magnetometría de muestra vibrante, se encontró que el campo coercitivo presentó una marcada dependencia con la microestructura resultante, a partir de los diversos métodos de obtención. Asimismo, se encontró que la formación de zonas ricas en Bi provoca un efecto de dilución del momento magnético total de la aleación, lo que resultó en un valor reducido de la magnetización de saturación.

## **OBJETIVO GENERAL:**

- Obtener aleaciones base Mn-Bi innovadoras con alto desempeño magnético.

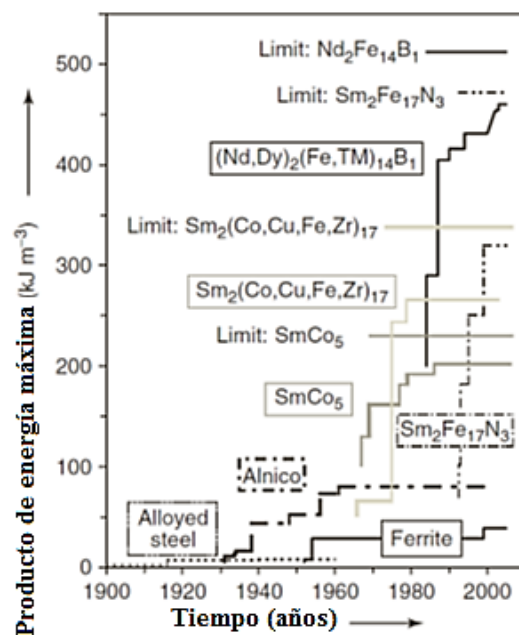
## **OBJETIVOS PARTICULARES:**

- Establecer condiciones óptimas de procesamiento para obtener aleaciones base Mn-Bi con desempeño magnético mejorado.
- Establecer rutas nuevas de procesamiento para la obtención de aleaciones Mn-Bi.
- Contribuir al entendimiento del mecanismo de coercitividad en aleaciones Mn-Bi.
- Establecer la correlación síntesis - microestructura - propiedades magnéticas en aleaciones Mn-Bi.

# CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

## 1.1 ANTECEDENTES

Los imanes permanentes como materiales funcionales capaces de atraer otros materiales magnéticos se conocen desde la antigua Grecia, en la que ya se describía dicha propiedad para el mineral de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [14]. Sin embargo, tuvieron que pasar dos mil años para poder desarrollar de forma científica imanes permanentes con base en el estudio sistemático de aleaciones y compuestos base hierro. La propiedad más representativa para monitorear el desarrollo de imanes permanentes es el producto de energía máxima  $(\text{BH})_{\text{max}}$ , el cual mide la energía magnética que el material es capaz de almacenar. En la Fig. 1.1 se muestra el desarrollo histórico de imanes en términos de  $(\text{BH})_{\text{max}}$ .



**Fig. 1.1.** Desarrollo de imanes permanentes en el siglo XX en función de la densidad de energía máxima  $(\text{BH})_{\text{max}}$  y límites teóricos [Adapt. 15].

A continuación, se describe brevemente el desarrollo de materiales magnéticos duros a lo largo del siglo XX y XXI.

## 1.2 ACEROS

El primer material para imanes permanentes de uso industrial fueron los aceros al carbono y los aceros Fe-C-W, los cuales se desarrollaron a finales del siglo XIX. Las propiedades magnéticas mejoraron en aceros Honda, en los que se sustituye el 35% de Co por Fe en el acero Fe-W-C [16]. Sin embargo, debido al alto precio del Co comparado con Fe, la aplicación tecnológica de este tipo de aceros como imanes permanentes fue más bien limitada. Los imanes de aceros Fe-C-W presentan valores de densidad de energía máxima de  $2.5 \text{ kJ/m}^3$  y un campo coercitivo de  $5 \text{ kA/m}$ . En los aceros Honda la coercitividad puede subir hasta  $20 \text{ kA/m}$ , lo que permite incrementar la densidad de energía máxima a  $8 \text{ kJ/m}^3$  [17].

## 1.3 ALNICOS

La introducción de acero MK por Mishima 1931 [18] bajo la marca registrada de Alnico (aleación de Fe, Ni, Co y Al), tuvo una trascendencia considerable, debido a su considerable reducción de precio (de alrededor de un tercio del acero Honda) y rendimiento mejorado como material para imanes permanentes. Por ejemplo, la temperatura de Curie de estos aceros MK es de entre  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ , junto con campos coercitivos de entre  $0.5$  y  $150 \text{ kA/m}$  y densidades máximas de energía de entre  $8$  y  $80 \text{ kJ/m}^3$ . El estudio detallado de la microestructura de estos imanes mostró la presencia de precipitados ferromagnéticos  $\alpha$ - (Fe, Co) alargados en forma de varillas en una matriz rica de Ni-Al, lo que favorece enormemente la anisotropía magnética de forma.

Con el fin de lograr imanes anisotrópicos de Alnico, se indujo una textura en la microestructura policristalina mediante la solidificación direccional [100] [3]. El templeado posterior en un campo magnético dio como resultado la precipitación de partículas alargadas  $\alpha$  (Fe, Co) en forma de varillas paralelas al campo magnético. Estos imanes Alnico anisotrópicos logran coercitividades de hasta  $170 \text{ kA/m}$  y densidades de energía máxima de entre  $40$  y  $75 \text{ kJ/m}^3$ .

## 1.4 FERRITAS DURAS

El siguiente paso en el desarrollo de imanes permanentes fueron las ferritas duras, conocidas también como “hexaferritas”, las cuales fueron desarrolladas en la década de 1950 en los laboratorios Philips [19]. Las ferritas son materiales magnéticos con base en óxidos mixtos que contienen el grupo  $\text{MO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6$ , donde M es uno o más de los metales divalentes Ba, Sr o Pb. Estos materiales también se conocen como imanes de cerámica o de



óxidos. Las ferritas tienen una estructura cristalina hexagonal y una anisotropía magnetocristalina alta a partir de la cual se derivan sus propiedades magnéticas, debido a que se alinean los momentos magnéticos de los iones de Fe en forma paralela respecto al eje hexagonal. La anisotropía para este tipo de materiales se puede expresar como:

$$E_k = k_1 \text{sen}^2\theta + k_2 \text{sen}^4\theta + \dots \quad (1.1)$$

Para este caso  $k_1$  es positiva y en su contra parte  $k_2$  es negativa y donde  $\theta$  es el ángulo entre el vector de magnetización y el eje cristalográfico que coincide con el eje único de fácil magnetización. Esta tiene sus orígenes en el acoplamiento espín-orbita [15]. Cuando un campo externo trata de reorientar al espín, su órbita tiende a reorientarse también. Pero a su vez la órbita se encuentra fuertemente acoplada a la red cristalina, por tanto, resiste la rotación del espín.

El proceso de obtención de estos materiales es relativamente sencillo, ya que involucra calcar la materia prima (por ejemplo, carbonato de bario y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a temperaturas entre 1000 °C y 1300 °C, seguido de una molienda para obtener polvo con tamaño de grano muy reducido. El polvo fino se seca, se compacta y sinteriza para obtener un imán isotrópico.

Los imanes anisotrópicos se pueden obtener al alinear las partículas en un campo magnético mientras se compacta y sinteriza. Los campos coercitivos de las hexaferritas de Ba isotrópicas pueden variar desde 210 hasta 270 kA/m. Dentro de la celda unidad, un tercio de los momentos magnéticos de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  están alineados de forma antiparalela a los iones restantes  $\text{Fe}^{3+}$ , de modo que resulta una pequeña polarización remanente. El intervalo de la densidad de energía máxima de la hexaferrita  $\text{BaO}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$  isotrópica es de entre 6.5 y 9 kJ/m<sup>3</sup>. Por su parte, los valores de coercitividad de hexaferritas de Ba anisotrópica oscilan entre los 130 y 340 kA/m, los cuales facilitan valores de  $(\text{BH})_{\text{max}}$  de entre 20 y 30 kJ/m<sup>3</sup> [15].

## 1.5 ALEACIONES TIERRAS RARAS-Co

Después de las ferritas, en 1960 el producto máximo de energía de los imanes permanentes aumentó por el descubrimiento de aleaciones tierras raras-metal de transición (RE-TM). En 1966, Strnat y su grupo de trabajo reportó que, en particular, la anisotropía magnetocristalina de los compuestos  $\text{RECo}_5$  era significativamente alta (de más de  $1.0 \times 10^7$  J/m<sup>3</sup>) [20-21]. Estas aleaciones poseen una estructura cristalina hexagonal de tipo CaCu<sub>5</sub>; sus valores de producto de energía pueden variar en el intervalo de 128-224 kJ/m<sup>3</sup> [21]. Por lo tanto, se pensó que los imanes anisotrópicos debían prepararse por metalurgia de polvos, similar a la producción de las ferritas hexagonales anisotrópicas. Sin embargo, los polvos de aleación de RE-Co son muy sensibles a la oxidación, y pasaron 3 años antes de que se

tuviera éxito en la preparación de imanes anisotrópicos  $\text{SmCo}_5$  por metalurgia de polvos [22].

La coercitividad de los imanes sinterizados  $\text{SmCo}_5$  se debe a un mecanismo de nucleación de dominios invertidos, similares a las ferritas hexagonales, pero con valores muy superiores, de entre 1500 y 2400 kA/m. Debido a los valores de polarización magnética que caracterizan a estas aleaciones, la cual resulta de los momentos acoplados ferromagnéticamente entre los momentos de los átomos de  $\text{RE}^{3+}$  y Co, la densidad de energía máxima puede alcanzar hasta  $200 \text{ kJ/m}^3$ .

Los compuestos  $\text{RE}_2\text{Co}_{17}$  se desarrollaron en los años 60's debido al alto contenido de Co, lo cual favorece mucho a la magnetización de saturación y, por ende, a la densidad de energía. Sin embargo, los altos valores de magnetización de estos compuestos no fueron factor para incrementar los valores de  $(\text{BH})_{\text{max}}$ , ya que la mayoría de estos poseen una anisotropía planar. Únicamente el  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  y  $\text{Er}_2\text{Co}_{17}$  poseen una anisotropía uniaxial [23]. Ojima et al. [24] tomó como base el  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  para obtener imanes permanentes con un producto de energía máxima de  $240 \text{ kJ/m}^3$  y una coercitividad de 500 kA/m, lo cual es un valor bajo para aplicaciones tecnológicas.

Por lo tanto, se tuvieron que desarrollar nuevos métodos para obtener  $H_c$  más grandes. Un método que mostró resultados satisfactorios fue el de sustitución parcial de Co por Fe, Cu y Zr con el tratamiento térmico adecuado, se demostró al conseguir una microestructura de  $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe})_{17}$  y otra de  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu})_5$  [25]. Dado que las propiedades magnéticas intrínsecas de estas fases difieren, las paredes de dominio se anclan a las fronteras de fase. Por lo tanto, la fuerza de anclaje determina la coercitividad de tales imanes  $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{17}$  [26].

El  $H_c$  de los imanes  $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{17}$  se pueden adaptar para satisfacer los requisitos de aplicaciones, los cuales oscilan entre 800 y 2100 kA/m y un  $(\text{BH})_{\text{max}}$  que varía entre 200 y  $240 \text{ kJ/m}^3$ . Al aumentar el contenido de Co a expensas de la concentración de Fe y mediante el ajuste de la concentración de Cu en  $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{17}$ , estos imanes con un  $H_c$  de aproximadamente 700 kA/m se pueden utilizar en aplicaciones a altas temperaturas de hasta  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  [27].

## 1.6 ALEACIONES Fe-Cr-Co

Las aleaciones Fe-Cr-Co fueron descubiertas en 1971 por Kaneko et al. [28], con la composición original de 30% Cr, 25% Co y 45% Fe, con la adición opcional de Mn o Si. El mecanismo de coercitividad de estas aleaciones es similar a las aleaciones Alnico, es decir, se debe a la anisotropía de forma provocada por una fase bcc ( $\alpha$ ) Fe-31%Cr-23%Co la cual tiene una brecha miscible por debajo de 943 K y esta se descompone en 2 fases isomorfas,

las cuales son: una fase rica en Fe ( $\alpha_1$ ) 65%Fe-32%Co-3%Cr y la segunda fase rica en Cr ( $\alpha_2$ ) 69%Cr-21%Fe-10%Co a 873 K.

Las características de la descomposición son consistentes con lo esperado de la descomposición espinodal de la fase de alta temperatura ( $\alpha$ ). Este tipo de aleaciones son comparables con las aleaciones Alnico. Las propiedades magnéticas típicas de estas aleaciones son las siguientes:  $M_r = 1.3$  T,  $H_c = 46$  kA/m y  $(BH)_{\max} = 42$  kJ/m<sup>3</sup>.

## 1.7 ALEACIONES Mn-Al

Los imanes permanentes base Mn-Al y Mn-Al-C poseen una alta resistencia mecánica y su costo de producción es muy bajo. Su valor de  $(BH)_{\max} = 64$  kJ/m<sup>3</sup> [29-30] y una  $K_1 = 1.5$  MJ/m<sup>3</sup> y una  $T_c = 650$  K, lo posiciona con valores intermedios entre las ferritas y los imanes base NdFeB o SmCo.

La fase responsable de las propiedades magnéticas duras en estas aleaciones Mn-Al es la fase intermetálica-ferromagnética metaestable del tipo  $L1_0$  denominada  $\tau$ , cercana a la composición equiatómica que se presenta en el intervalo de composiciones ~51-58 %at. Mn. La fase  $\tau$  tiene una estructura tetragonal, con átomos de Mn en el sitio (0, 0, 0) y ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ , 0), mientras que los átomos de Al se localizan en los sitios (0,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ). El acoplamiento entre sus momentos magnéticos es de tipo ferromagnético. Desafortunadamente, esta fase al ser metaestable tiende a descomponerse fácilmente en Mn- $\beta$  y  $Al_8Mn_5$  ( $\gamma_2$ ) a la temperatura de 650 °C. Una de las formas más efectivas de estabilizar la fase  $\tau$  es adicionar C (1-2 at%), lo que promueve el incremento de la  $M_s$ . Sin embargo, al mismo tiempo provoca una ligera disminución en la  $T_c$  [31].

## 1.8 ALEACIONES Co-Pt Y Fe-Pt

La estructura cristalina de estas aleaciones cuando se obtienen a altas temperaturas es de tipo fcc desordenada ( $A1$ ), lo que significa que los átomos de Co-Pt y Fe-Pt ocupan posiciones dentro de la celda unitaria de forma aleatoria. Sin embargo, con tratamientos térmicos a bajas temperaturas se induce una transformación a una fase equiatómica, ferromagnética  $L1_0$  ordenada (es decir, con ocupaciones de átomos Co, Fe y Pt determinadas) y con una estructura de tipo tetragonal centrada en las caras, lo cual provoca una anisotropía magnética uniaxial muy alta, con una dirección de fácil magnetización a lo largo del eje  $c$ .

El mecanismo de coercitividad de estas fases Co-Pt y Fe-Pt consiste en el anclaje de las paredes de dominio magnético en las fronteras de dominio presente en esos materiales

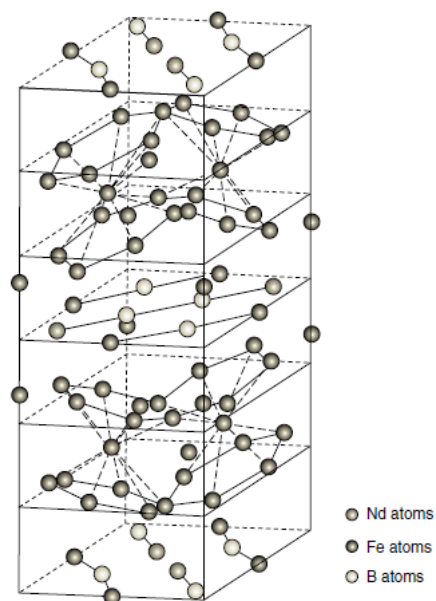
ordenados [32]. Las aleaciones Co-Pt y Fe-Pt se caracterizan también por tener una alta resistencia mecánica y buena resistencia a la corrosión. Para obtener valores altos de coercitividad en estas aleaciones se requiere de un tratamiento térmico a 680 °C durante 15 minutos. El campo coercitivo puede superar los 700 kA/m, junto con valores de  $(BH)_{\max}$  superiores a 100 kJ/m<sup>3</sup> [33].

## 1.9 ALEACIONES NdFeB

En 1984 se reportó un tipo nuevo de aleaciones magnéticas duras basadas en la fase Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. Fueron dos los grupos de investigación que anunciaron la nueva aleación magnética dura: Sawaga et al. [34-35] y Croat et al. [36-37]. El grupo de Sawaga usó metalurgia de polvos, mientras que el grupo de Croat usó un proceso alterno de solidificación rápida (*melt-spinning*). Esta última técnica tiene la ventaja de proporcionar estabilidad morfológica a las aleaciones preparadas por esta ruta [38].

La estructura cristalina de la fase Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B es tetragonal (grupo espacial  $P4_2/mnm$ ). Las posiciones cristalográficas de los diferentes átomos en la celda unitaria y sus momentos magnéticos se determinaron por difracción de neutrones [39]. Hay seis sitios de hierro cristalográficamente diferentes, dos posiciones diferentes de tierras raras y un sitio de boro. Todos los átomos de Nd y B con solo cuatro átomos de Fe alrededor (de un total de 56) residen en los planos espejo  $z = 0$  y  $z = 1/2$ , Fig. 1.2.

Hay dos características importantes asociadas con este compuesto. En primer lugar, se basa en Fe, que es más económico que el Co. En segundo lugar, su estructura cristalina facilita la interacción del campo cristalino, lo que permite la aparición de una anisotropía magnetocristalina muy grande (de hecho, comparable con la de los compuestos SmCo). Además, el acoplamiento ferromagnético entre los momentos magnéticos del Nd y los momentos del Fe propician como resultado excelentes propiedades magnéticas intrínsecas:  $T_c = 595$  K,  $M_s = 1.61$  T,  $K_1 = -12$  J/m<sup>3</sup>,  $K_2 = 0.29$  J/m<sup>3</sup>.



**Fig. 1.2.** Estructura cristalina de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (Fase tetragonal,  $P4_2/mnm$ ) [15].

### 1.9.1 Microestructura y tamaño de grano

En 1948 Stoner y Wohlfarth [40] desarrollaron una teoría de un material basado en partículas magnéticas uniaxiales sin interacción, las cuales se magnetizan de manera uniforme a lo largo de su eje de fácil magnetización. Este modelo planteaba que  $M_r$  debería tener la mitad del valor de  $M_s$  para un material con cristales orientados de forma aleatoria y sin interacción entre ellos, es decir,  $M_r / M_s = 0,5$ .

Para cintas nanocristalinas de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  que tienen un tamaño de grano  $d_g$  de 60-100 nm,  $M_r$  se aproxima a  $0.5M_s$  [41], lo que significa que concuerda con el modelo de Stoner-Wohlfarth, ya que, para esos tamaños de grano, la interacción de intercambio entre los momentos magnéticos superficiales es prácticamente nula. Para mejorar el límite  $0.5 M_s$  para  $M_r$  en aleaciones NdFeB se necesita refinar el tamaño de grano, a fin de favorecer la interacción de intercambio intergranular. Esta interacción de intercambio es muy débil en aleaciones policristalinas NdFeB con tamaño de grano  $d_g \geq 40$  nm, debido a que el volumen total de intercambio es una fracción mínima del volumen total de grano. El efecto de la interacción de intercambio intergranular se hace más notorio conforme se reduce el tamaño promedio de grano por debajo de 40 nm, de manera que dicho tamaño de grano se aproxime a múltiplos pequeños del ancho de la pared de dominio de la fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $\gg 4$  nm). De esta manera, conforme se reduce el tamaño promedio de grano, la remanencia  $M_r$  aumenta, mejorando así el producto de energía máximo.

## 1.10 ALEACIONES Mn-Bi

Las aleaciones Mn-Bi representan una alternativa muy atractiva para desarrollar imanes permanentes libres de tierras raras, especialmente para aplicaciones en el intervalo de temperaturas 150-200 °C [42-43], en el que los imanes Nd-Fe-B presentan un desempeño limitado. La estructura cristalina de estas aleaciones es hexagonal de tipo NiAs con un grupo espacial  $P63/mmc$  [8,44], Fig. 1.3.

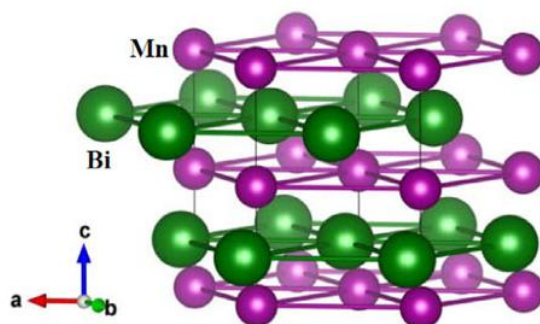


Fig. 1.3. Representación de la celda unitaria de MnBi (Fase hexagonal  $P63/mmc$ ) [44].

De acuerdo a la temperatura de síntesis, este sistema binario MnBi presenta tres fases magnéticas. La síntesis por debajo de 355 °C muestra un comportamiento ferromagnético. Esta fase es conocida como fase ferromagnética de baja temperatura (LTIP-FM por sus siglas en inglés) [44-45]. El diagrama de fases de MnBi, (Fig. 1.4) muestra que por encima de 355 °C hay una transición de primer orden estructural (de tipo NiAs a  $Ni_2In$  distorsionada tipo hexagonal) y la transición magnética a una fase de alta temperatura paramagnética (HT-PM por sus siglas en inglés) acompañada de una descomposición de MnBi en  $Mn_{1.08}Bi$  a los 446 °C [46-47]. Cuando la fase HT-PM se enfría rápidamente, se obtiene una fase de alta temperatura ferromagnética (QHTP por sus siglas en inglés) con una temperatura de Curie de 167 °C [48].

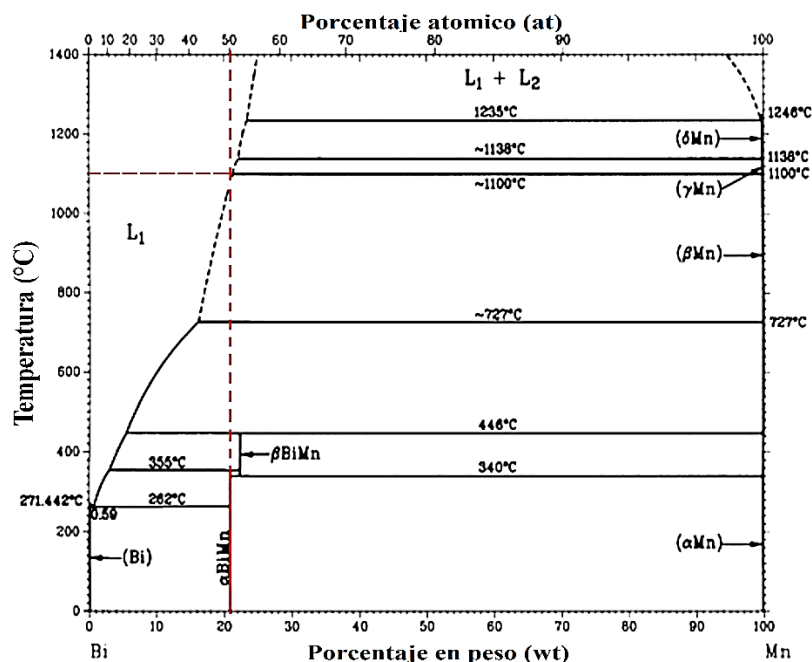


Fig. 1.4. Diagrama de Fases del sistema binario Mn-Bi [Adapt. 49].

La fase LTIP es la que cuenta con las mejores propiedades magnéticas, las cuales pueden alcanzar los siguientes valores:  $M_s = 0.78$  T,  $M_r = 0.7$  T,  $H_c = 1380$  kA/m,  $T_c = 628$  K,  $K_1 = 0.90$  MJ/m<sup>3</sup> y  $(BH)_{max} = 105$  kJ/m<sup>3</sup>. Esta combinación de propiedades representa una alternativa muy atractiva para su uso en imanes permanentes [50-51].

Sin embargo, obtener la fase MnBi por métodos convencionales es difícil debido a que existen varios retos. El principal reto gira alrededor de las diferencias tan amplias en las temperaturas de fusión de Mn y Bi, las cuales son de 1246 °C y 271 °C, respectivamente y la segunda de mayor complejidad se otorga al hecho que existe una reacción peritética bastante amplia en el intervalo de temperatura-composición y ésta se presenta a dos temperaturas bien definidas;  $T_{p1}$  a 355 °C en una descomposición peritética de  $MnBi \rightarrow Mn_{1.08}Bi + Bi$  líquido y la otra zona se encuentra a  $T_{p2}$  a 446 °C  $Mn_{1.08}Bi \rightarrow Mn + Bi$  líquido, como se puede ver en el diagrama de fases de la Fig. 4. Lo cual, provoca una segregación del Mn de la zona líquida Mn-Bi y una difusión extremadamente lenta por parte del Mn a través de MnBi a bajas temperaturas [42-43, 50, 52].

A pesar de esto, se han reportado varios métodos para la obtención de la fase LTIP, tales como: horno de arco eléctrico, metalurgia de polvos, solidificación ultra rápida, horno de inducción y algunos métodos químicos (mecano-químico, estado sólido, metal-redox) [8, 53, 42-44, 54-70]. La mayoría de estos métodos incluyen un tratamiento térmico posterior a la obtención inicial del material.

Por ejemplo, Guo et al. [61] reportó la obtención de la fase LTIP de MnBi con un 95 wt% por solidificación ultra rápida, seguido de un tratamiento térmico a 570 K (con una rampa de 80 K/min). En estas condiciones, se lograron las siguientes propiedades magnéticas a temperatura ambiente:  $H_c = 159.2$  kA/m, con una  $K_1$  por encima de los 6 T a temperatura ambiente y con un valor máximo de 9 T a 530 K;  $M_s = 742$  KA/m y una  $T_c$  de 720 K [61].

Por su parte, Yang et al. [62], obtuvo 90% de la fase LTP de MnBi de muestras producidas en bulto por sinterizado y posteriormente una “purificación magnética”, la cual consistió en moler el material hasta obtener polvos finos, los cuales fueron expuestos a un campo magnético de 1.0 T junto con una resina epóxica con el fin de formar una dirección preferencial en el material, con lo cual pudo obtener un  $(BH)_{\max}$  de  $61.3$  kJ/m<sup>3</sup> a temperatura ambiente y de  $36.6$  kJ/m<sup>3</sup> a 400 K. Yoshida et al. [53] obtuvo 90 %wt de la fase LTP por fundición de horno de arco eléctrico y solidificación rápida también bajo atmósfera de He.

Posteriormente, se realizó un tratamiento térmico en vacío con un intervalo de temperatura de 570 a 900 K, con un campo coercitivo de 0.7 T, una  $T_c$  de 633 K y una magnetización de 0.9 T ( $= 3.78 \mu_B/\text{átomo Mn}$ ). Phi-Khan et al. [59] obtuvo lingotes muy puros de LTIP-MnBi con una  $(BH)_{\max}$  de  $23.9$  kJ/m<sup>3</sup> mediante horno de inducción. Sin embargo, estos valores de  $(BH)_{\max}$  están por debajo del valor máximo teórico calculado, el cual es  $159.2$  kJ/m<sup>3</sup>[47-48].

Se ha planteado de forma teórica y experimental la posibilidad de considerar un nanocompuesto de dos fases magnéticas con base en aleaciones MnBi a partir del modelo propuesto por Kneller y Hawig [63], el cual establece que es posible acoplar dos fases magnéticamente diferentes (una fase dura con una suave) mediante la interacción de intercambio. Estos autores calculan las dimensiones críticas de las fases dura ( $k$ ) y suave ( $m$ ) a partir de un modelo unidimensional de la microestructura y estructura magnética en un material nanocompuesto. La fase suave proporciona valores altos de magnetización, mientras que la fase dura proporciona alta anisotropía magnética.

De acuerdo a este modelo, la dimensión crítica  $b_{cm}$  de la fase suave ( $m$ ) está dada por:

$$b_{cm} \cong \pi(A_m/2K_k)^{1/2} \quad (1.2)$$

Donde  $A_m$  es la constante de intercambio de la fase suave  $m$  y  $K_k$  es la constante de anisotropía de la fase dura. En este contexto, para un nanocomposito formado con la fase dura LTIP-MnBi y la fase suave Fe-bcc, acopladas ferromagnéticamente y con contenidos de fase suave de hasta 40% vol; se calcula que sería posible alcanzar una magnetización de saturación de hasta 980 KA/m y valores de  $(BH)_{\max}$  de hasta  $300$  kJ/m<sup>3</sup> [8], lo cual ya sería comparable con la densidad de energía de los imanes Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B.



Por otra parte, Li et al. [64] llevaron a cabo un estudio teórico usando métodos de elemento finito micromagnético para imanes nanocompuestos del tipo MnBi/ $\alpha$ -Fe isotrópicos y anisotrópicos, simulando la microestructura con granos regulares de forma cúbica y considerando diferentes tamaños ( $t$ ) de la fase  $\alpha$ -Fe de 1-6 nm. Para su estudio consideró dos suposiciones importantes, la primera fue que no hubiera Bi excedente y/o Mn en la fase magnéticamente dura de MnBi y la segunda es que no presentara difusión atómica de los átomos de Fe dentro de la red de MnBi, lo que provocaría un acoplamiento antiferromagnético entre los átomos de Mn y Fe.

Estas suposiciones sirvieron de base para obtener los valores ideales de este tipo de material debido a que en la experimentación ambas situaciones pueden presentarse, lo que provoca una disminución en las propiedades magnéticas. El valor óptimo que se obtuvo para el nanocompuesto anisotrópico es de  $M_r = 1.47$  T,  $H_c = 3200$  kA/m y  $(BH)_{\max} = 322$  kJ/m<sup>3</sup> cuando el tamaño  $t$  de la fase suave era de 5, 1 y 3 nm respectivamente. En contraste, para materiales isotrópicos, al incrementar  $t$  de la fase  $\alpha$ -Fe, la remanencia aumenta con un máximo de 0.855 T para  $t = 3$  nm, posteriormente decrece el valor, mientras el  $H_c$  decae paulatinamente de 691 kA/m con  $t = 1$  nm a 94 kA/m para  $t = 6$  nm. La muestra con  $t = 2$  nm tiene el mejor valor de producto de energía máximo:  $(BH)_{\max} = 55.14$  kJ/m<sup>3</sup>.

Posteriormente, Li et al. [65] reportaron nuevamente su estudio de simulación micromagnética para MnBi/ $\alpha$ -Fe, pero ahora con la variante de simular la microestructura mediante un cubo de 64 granos irregulares con un promedio de tamaño de 20 nm y con una fracción del volumen  $t$  (en % de volumen) de la fase suave de entre 5 y 20 % vol. en nanocompuestos isotrópicos y anisotrópicos. Los resultados obtenidos para los imanes isotrópicos muestran que para  $t = 5\%$  y  $15\%$  se observa un excelente acoplamiento magnético entre ambas fases, con valores del producto de energía máxima de hasta 84 kJ/m<sup>3</sup> para  $t = 15\%$ . Para 20% vol. de la fase suave las fases se desacoplan debido a la presencia de granos mayores a 21 nm (fase suave).

Por otra parte, los imanes anisotrópicos presentaron mejores propiedades magnéticas, debido a que el valor de  $M_r$  aumentó de 0.856 T a 1.06 T en el intervalo  $t = 5 - 20\%$  vol., mientras que el  $H_c$  decreció gradualmente de 1163.4 kA/m a 684.4 kA/m en el mismo intervalo. Esta combinación de  $M_r$ ,  $H_c$  resultó en valores de  $(BH)_{\max}$  de hasta 200 kJ/m<sup>3</sup>.

Experimentalmente, Cao et al. [66] reportaron las propiedades magnéticas y la estabilidad térmica de imanes nanocompuestos MnBi/NdFeB. En dicho trabajo, los autores obtuvieron lingotes iniciales de MnBi por medio de un horno de inducción, para después procesarlos mediante solidificación ultra rápida en una atmósfera de Ar.

Las cintas obtenidas se sometieron a un tratamiento térmico de 630 K por 30 minutos y posteriormente se molieron por 4 h en un molino de bolas todo para asegurar la obtención de la fase LTIP-MnBi. Los polvos resultantes se mezclaron con polvos comerciales de

NdFeB (de tipo MQ-B) y resina epóxica, los cuales se consolidaron a 423 K por 10 minutos con una presión de 300 MPa por medio de la técnica SPS (Spark Plasma Sintering). Las propiedades resultantes para el imán de MnBi/NdFeB (MnBi = 20 %wt) fueron las siguientes:  $H_c = 470.3$  kA/m,  $M_r = 0.51$  T y  $(BH)_{\max}$  de  $45.4$  kJ/m<sup>3</sup>. Este valor de densidad de energía es 55.6% más alto que el de un imán de NdFeB ( $(BH)_{\max} = 29.2$  kJ/m<sup>3</sup>).

Otro ejemplo de imanes nanocompuestos de dos fases duras es el imán híbrido anisotrópico MnBi/SmFeN, reportado por Zhang et al. [67], que buscaba unir dos fases duras para mejorar la magnetización remanente, en virtud de que la fase SmFeN cuenta con una magnetización de saturación más alta que la del MnBi. En su trabajo, Zhang describe aleaciones de MnBi obtenidas mediante horno de inducción, las cuales fueron recocidas a 593 K por 20 h y después sometidas a solidificación ultra rápida.

Las cintas resultantes fueron recocidas a 673 K por 30 minutos y luego se molieron por 4 h en un molino de bolas. Posteriormente, se mezclaron polvos de las fases SmFeN y MnBi con resina epóxica para compactarlos en un dado calentado a 423 K por 90 minutos. Estos imanes mostraron una gran estabilidad térmica en el intervalo de 293 K - 373 K, en el que presentaron cambios graduales de  $-0.42\%/K$  para un imán puro de SmFeN y  $-0.11\%/K$  para el imán MnBi/SmFeN con 80 %wt MnBi. Otro trabajo referente a esta composición es el de Yang et al. [68], quien, al igual que Zhang et al; adoptan la idea de mejorar las propiedades magnéticas para un imán permanente base MnBi con dos fases duras para conformar un imán híbrido anisotrópico MnBi/Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub>.

Su método de preparación varía respecto al estudio de Zhang. En su caso, Yang preparó el material por solidificación ultra rápida y posteriormente lo recoció en un intervalo de temperatura de 533 K a 593 K. Las cintas obtenidas fueron mezcladas con tiras de Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub>, las cuales se molieron durante 1 h para después agregarles resina epóxica. La mezcla obtenida se sometió a un campo magnético de 1.5 T.

Los resultados indican que la diferencia existente entre los campos coercitivos de las dos fases duras perjudica al acoplamiento por intercambio, lo que deteriora las propiedades magnéticas del material, como se indica a continuación: el imán híbrido MnBi/Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub> = 3/7 presentó un  $H_c = 720$  kA/m a 200 K y  $H_c = 366$  kA/m a 400 K, esto es debido a que cuenta con mayor cantidad de MnBi, lo cual provoca que la disminución de la coercitividad para este imán sea más lenta y que aún en 400 K cuente con un campo coercitivo mayor en 0.1 T que si se tratara únicamente de Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub>.

Asimismo, estos autores reportaron que el  $(BH)_{\max}$  decrece significativamente con la temperatura, lo cual se atribuye a que se debilita el acoplamiento existente entre el MnBi y la fase Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub>. Los resultados obtenidos fueron:  $(BH)_{\max}$  para MnBi/Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub> = 3/7 de  $81.2$  kJ/m<sup>3</sup> mientras que para MnBi/Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub> = 5/5, el  $(BH)_{\max}$  fue de  $58.9$  kJ/m<sup>3</sup>. Esto

demuestra que el imán anisotrópico de MnBi/Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub> exhibe un buen acoplamiento entre las fases duras dentro de un intervalo de 250 a 380 K.

Uno de los procesos de obtención que mejores resultados han reportado para la obtención de propiedades magnéticas duras mejoradas en aleaciones MnBi es el de molienda mecánica. Por ejemplo, Kishimoto y Waki [69] prepararon polvos LTIP-MnBi con un tamaño de partícula menor de ~ 0,1 μm por molienda de bolas y demostraron que el valor  $H_c$  de estos polvos molidos puede alcanzar valores por encima de 1 T. Estos autores explican estos campos coercitivos tan altos al tamaño de partícula, el cual resultó por debajo del tamaño crítico de partícula monodominio  $D_c$  ( $D_c = 0.33 \mu\text{m}$  para aleaciones MnBi a temperatura ambiente).

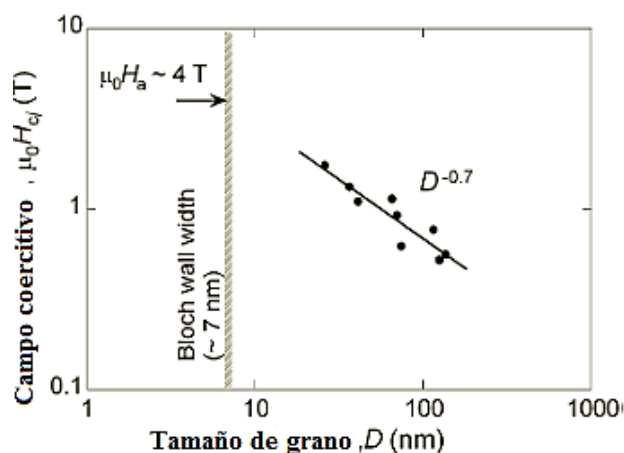
Suzuki et. al. [70] demostró la relación entre la coercitividad a temperatura ambiente y el tamaño de cristalito promedio ( $D$ ) para la fase LTP-MnBi. Los valores para  $D$  se calcularon a partir del efecto de ensanchamiento de línea ( $\beta$ ) en los picos de difracción de rayos X siguiendo el método de Williams-Hall.

$$\beta^2 = \beta_D^2 + \beta_\varepsilon^2 \quad (1.3)$$

Donde  $\beta_D = \frac{\lambda}{D \cos\theta}$  es el ensanchamiento de la línea debido al refinamiento de grano y  $\beta_\varepsilon = 4\varepsilon \tan\theta$  ( $\varepsilon$ ) es el efecto de esfuerzo. El efecto de refinamiento del grano en el endurecimiento magnético se limita por la anchura de la pared de Bloch (aproximadamente 7 nm a temperatura ambiente). El estudio de Suzuki muestra una clara tendencia a aumentar la coercitividad con la disminución del tamaño de grano, esto se puede observar en la gráfica  $D$  vs  $H_{cj}$  (Fig. 1.5), la cual se puede describir de la siguiente manera:

$$H_{cj} = H_a \left( \delta / D \right)^n \quad (1.4)$$

Donde  $H_a$  es el valor  $H_{cj}$  para  $D = \delta$ , es decir, el límite máximo de nucleación. El exponente  $n$  y  $H_a$  se extraen del ajuste por mínimos cuadrados, los cuales, para este caso, resultaron de  $n = 0.7$  y  $H_a = 4$  T respectivamente. El valor de  $n$  es cercano a la unidad, lo que es consistente con la dependencia  $1/D$ , al cual a su vez indica que el mecanismo de coercitividad en el material se debe el anclaje de la pared de dominio en las fronteras de grano. Sin embargo, el mismo exponente se ha considerado para el proceso de desmagnetización por nucleación de dominios [71], por lo que aún no hay consenso sobre el tipo de mecanismo de coercitividad en estas aleaciones.



**Fig. 1.5.** Cambio en el  $H_c$  en función del tamaño de grano promedio  $D$  para MnBi [Adapt. 70]

Guo et al. [72] han demostrado que las variaciones de la coercitividad de 0.2 T a 1.8 T en la fase LTIP-MnBi se pueden describir de forma general por medio del modelo de anclaje de la pared de dominio. Por otra parte, Yang et al. [73] señalan que el endurecimiento por nucleación es el principal mecanismo en su muestra de LTIP-MnBi, a la cual le atribuye la diferencia en los mecanismos de coercitividad para las muestras de Guo. Estos argumentos encontrados indican nuevamente que la discusión sobre el mecanismo que rige a la coercitividad de la fase LTIP-MnBi sigue vigente. Sin embargo, el enfoque principal en el desarrollo de imanes basados en la fase LTIP-MnBi es sin duda, el refinamiento microestructural.

A continuación, se presenta un resumen de las aleaciones MnBi (Tabla 1), considerando los siguientes aspectos: composición, método de obtención, campo coercitivo, magnetización de saturación, tiempo de tratamiento térmico y  $(BH)_{\max}$ .

Tabla 1. Tabla de resumen de aleaciones MnBi

Composición	Método de obtención	Campo coercitivo ( $H_c$ )	Magnetización de saturación ( $M_s$ )	Tratamiento térmico	$(BH)_{max}$	Ref.
<b>Mn<sub>45</sub>Bi<sub>55</sub></b>	SPS	3.7 kOe	49 Am <sup>2</sup> /kg	573 K / 24 h	-	[74]
<b>Mn<sub>55</sub>Bi<sub>45</sub></b>	SPS	3.9 kOe	64 Am <sup>2</sup> /Kg	573 K / 24 h	-	[74]
<b>Mn<sub>55</sub>Bi<sub>45</sub></b>	Molienda	12 kOe	72.1 emu/g	290 °C / 48 h Posteriormente 290 °C / 24 h	-	[75]
<b>MnBi</b>	Molienda	6.3 kOe	42.4 emu/g	563 K / 20 h	-	[76]
<b>Mn<sub>55</sub>Bi<sub>45</sub></b>	Molienda	1328.4 kA/m	25.4 Am <sup>2</sup> /kg	-	-	[77]
<b>MnBi</b>	molienda	8.2 kOe	50 emu/g	-	-	[78]
<b>MnBi</b>	molienda	0.08 T	60 Am <sup>2</sup> /Kg	580 K / 1 h	-	[79]
<b>MnBi</b>	Molienda	11.7 kOe	60 emu/g	573 K / 24 h	9 MGOe	[80]
<b>MnBi</b>	Molienda	2.5 kOe	40 emu/g	310 °C / 48 h	4.01 MGOe	[44]
<b>MnBi</b>	Molienda	2 T	50 emu/g	-	4.6 MGOe	[73]
<b>MnBi</b>	Molienda	17.9 kOe	47 emu/g	573 K / 24 h	-	[81]
<b>Mn<sub>55</sub>Bi<sub>45</sub></b>	Molienda	13 mT	65 Am <sup>2</sup> /Kg	553 K / 24 h	-	[82]
<b>Mn<sub>55</sub>Bi<sub>45</sub></b>	Fundición convencional	6 mT	43 Am <sup>2</sup> /Kg	553 K / 24 h	-	[82]
<b>MnBi<sub>49</sub></b>	Fundición convencional	0.95 T	0.8 Am <sup>2</sup> /Kg	553 K / 70 h	-	[83]
<b>MnBi</b>	Horno de arco	5.5 kOe	6.5 emu/g	-	-	[84]
<b>MnBi</b>	Horno de arco	2 T	68.5 emu/g	563 K / 24 h	-	[85]
<b>MnBi</b>	Molienda					
<b>MnBi</b>	Horno de arco	255 kA/m	53.4 Am <sup>2</sup> /Kg	330 K / 5 h	-	[54]

	Molienda					
<b>MnBi</b>	Horno de arco	10 kOe	50 emu/g	800 °C / 2 h	7.7 MGOe	[86]
	Molienda					
<b>MnBi<sub>0.72</sub></b>	Horno de inducción	500 kA/m	0.12 emu/g	-	-	[87]
<b>MnBi</b>	Horno de inducción	0.27 kOe	5.63 emu/g	-	-	[88]
<b>MnBi-Bi</b>	Horno de inducción	2.8 kOe	28.4 Am <sup>2</sup> /Kg	-	-	[89]
<b>MnBi</b>	Horno de inducción	0.7 T	15 emu/g	300 °C / 96 h	3 MGOe	[59]
	Spark erosion molienda	0.4 T 1 T	69 emu/g 60 emu/g			
<b>MnBi</b>	Melt-spinning	0.5 T	14emu/g	-	-	[90]
<b>MnBi</b>	Melt-spinning	1.1 T	75 emu/g	473 K - 773 K	7.1 MGOe	[91]
	Molienda					
<b>Mn<sub>48</sub>Bi<sub>52</sub></b>	Horno de inducción			653 K / 7 h	-	[57]
	Melt-spinning	11.38 kOe	49.98 emu/g	673 K / 30 min		
<b>MnBi</b>	Horno de arco		-	593 / 10 h	-	[66]
	Melt-spinning	14.93 kOe		673K / 30 min		
<b>MnBi</b>	Melt-spinning	0.1562 T	600 kA/m	-	-	[72]
<b>MnBi</b>	Melt-spinning	3.7 kOe	48 emu/g	373 K-773 K / 1 h	-	[55]
<b>Mn<sub>54</sub>Bi<sub>46</sub></b>	Melt-spinning	11 kOe	80 emu/g	350 °C / 4 h	-	[92]
<b>Mn<sub>5</sub>Bi<sub>95</sub></b>	Melt-spinning	17 kOe	545 emu/cm <sup>3</sup>	523 K / 1 h	-	[93]
<b>MnBi</b>	Reacción química	4.650 kOe	25 emu/g	-	-	[94]
<b>MnBi</b>	Co-reducción	10 kOe	10 emu/g	-	-	[95]

	química					
<b>MnBi</b>	Reacción por estado solido	0.22 T	3.7 Am <sup>2</sup> /Kg	523 K / 5 días 544 K / 2 - 15 días (H = 0 T)	-	[96]
<b>MnBi</b>	Reacción por estado solido	0.08 T	54 Am <sup>2</sup> /Kg	523 K / 5 días 544 K / 2-15 días (H = 15 T)	-	[96]
<b>MnBi</b>	Mecano-químico	18.2 kOe	32 emu/g	800 °C - 1200 °C / 3 - 10min posteriormente 300 °C / 15 h	-	[60]
<b>MnBi</b>	Mecano-químico	16.3 kOe	20 emu/g	-	-	[97]
<b>MnBi</b>	Película delgada	15 kOe	200 emu/cc	550 °C / 30 min	-	[98]
<b>MnBi</b>	Película delgada	4.7 kOe	553 emu/cc	375 °C / 1 h	-	[48]
<b>Mn<sub>50.5</sub>Pt<sub>4.5</sub>Bi<sub>45</sub></b>	Película delgada	12.5 kOe	327 emu/cc	375 °C/1h	-	[48]
<b>MnBi</b>	Melt-spinning Molienda	8.6 kOe	5 kG	300 °C / 20 h	7.3 MGOe	[99]
<b>MnBi</b>	Horno de arco Molienda	10 kOe	30 Am <sup>2</sup> /Kg	290 °C / 46 h	-	[100]
<b>MnBi</b>	Horno de arco Molienda SPS	8.5 kOe	72.5 emu/g	-	-	[101]

## 1.11 MECANISMOS DE COERCITIVIDAD

La coercitividad es uno de los parámetros extrínsecos más importantes que caracteriza a los imanes permanentes, la cual refleja su capacidad para resistir la desmagnetización bajo la aplicación de un campo externo. El origen de la coercitividad en imanes permanente de tierras raras es la anisotropía magnetocristalina uniaxial. Sin embargo, la coercitividad no depende únicamente de la composición química y la temperatura, sino también de las características microestructurales del material.

El campo coercitivo  $H_c$  se define como la intensidad del campo magnético que se debe aplicar a un material para reducir su magnetización a cero después de alcanzar la magnetización de saturación. Por ejemplo, en partículas magnéticas monodominio, la magnetización se invierte de forma uniforme y coherente bajo un campo aplicado externo. En este caso, el  $H_c = H_N$  (campo de nucleación) para los dominios reversibles, los cuales siguen la ecuación de Brown [102]:

$$\mu_0 H_N = \frac{2K_1}{M_s} - (N_{\parallel} - N_{\perp})J_s \quad (1.5)$$

Donde  $K_1$  es la constante de la anisotropía,  $J_s = \mu_0 M_s$  ( $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$  H/m) es la polarización de saturación y por último  $N_{\parallel}$ ,  $N_{\perp}$  son los factores de desmagnetización paralelo y perpendicular para el eje de simetría rotacional de una partícula elipsoidal.

En general, en aleaciones policristalinas magnéticas duras, el mecanismo de coercitividad consiste en la nucleación de dominios, (es decir, la formación de dominios nuevos en la dirección opuesta a la saturación, o “dominios inversos”) los cuales ocurren en zonas de inhomogeneidad química, defectos en general y segundas fases no magnéticas donde las energías de anisotropía e intercambio varían de tal manera que facilitan la reversibilidad local de la magnetización.

La nucleación de dominios inversos puede ocurrir de forma espontánea a fin de reducir la contribución de la energía magnetostática a la energía total, o bien debido a la acción de un campo externo lo suficientemente intenso, conocido como campo de nucleación  $H_N$ . Idealmente, para materiales policristalinos texturizados y con valores definidos de la constante de anisotropía  $K$  y de la magnetización de saturación  $M_s$ , el modelo de coercitividad por nucleación parte del hecho de que a campos externos  $H$  muy intensos, los granos alcanzan la saturación.

En estas circunstancias, la inversión de la magnetización de las partículas se logra cuando el campo aplicado  $H$  alcanza el valor de  $H_N$ , el cual a su vez define el campo coercitivo  $H_c$  del material:

$$H_c = H_N = 2K/M_s \quad (1.6)$$



Sin embargo, esta ecuación predice valores de coercividad tres veces más grandes que los observados experimentalmente, lo que se conoce como “paradoja de Brown”. Esta discrepancia entre valores de  $H_c$  teóricos y experimentales se debe a que la nucleación ocurre primordialmente en los defectos del material o fases secundarias con valores de  $K$  menores respecto a los granos, o bien, en granos irregulares alargados que poseen factores de desmagnetización  $N$  grandes, lo que favorece en ambos casos, campos de nucleación  $H_N$  menores, tales que la ecuación para  $H_c$  se puede corregir de la siguiente forma [103]:

$$H_c = H_N - NM_s \quad (1.7)$$

Para materiales policristalinos isotrópicos de tipo Nd-Fe-B con granos multidominios, en el marco del modelo de nucleación, H. Kronmüller propuso la siguiente ecuación para  $H_c$  [104]:

$$H_c = a_K H_N^{\min} - N_{eff} M_s \quad (1.8)$$

Donde el término  $a_K$  incorpora una reducción en el campo de nucleación debida a valores de anisotropía  $K$  menores en la superficie de granos irregulares;  $N_{eff}$  representa un factor que describe el campo de desmagnetización interno de granos alargados y que también favorece la nucleación de dominios invertidos a campos menores que el campo de nucleación ideal. Por su parte,  $H_N^{\min}$  corresponde al campo de nucleación mínimo para granos desorientados a  $45^\circ$ , dado por [105]:

$$H_N^{\min} = K/M_s \quad (1.9)$$

En el caso de materiales policristalinos isotrópicos de tipo Nd-Fe-B con partículas monodominio acopladas magnéticamente entre sí mediante la interacción de intercambio, en el marco del modelo de nucleación, H. Kronmüller propuso la siguiente ecuación para  $H_c$  [106]:

$$H_c = a_K a_{ex} H_N^{\min} - N_{eff} M_s \quad (1.10)$$

Donde el parámetro microestructural  $a_{ex}$  representa una reducción adicional en el campo de nucleación debida al acoplamiento de intercambio entre granos vecinos. Experimentalmente, se ha reportado que el factor  $a_K a_{ex}$  puede tomar valores de entre 0.19 y 0.50 en aleaciones de Nd-Fe-B con contenidos variables de tierra rara (aleaciones subestequiométricas, estequiométricas y sobre estequiométricas) [107-109].

Por su parte, Givord et al. [110] desarrolló una aproximación alterna basada en la de la inversión de la configuración magnética, la cual se asemeja a las paredes de dominio. Este hecho lo justifica debido a que la formación de paredes magnéticas permite al material estar en el estado más bajo de energía. Tomando en cuenta que la reversión magnética está activa térmicamente sobre una barrera de energía determinada, se utiliza el concepto de volumen

de activación dentro de la cual se produce la activación térmica. Si la variación del momento resultante de activación térmica asciende a  $\Delta m$ , el volumen de activación se convierte en  $v = \Delta m/M_s$ . Una expresión para el  $H_c$  en este modelo es la siguiente [110]:

$$\mu_0 M_s H_c v = \alpha \gamma s - \mu_0 N_{eff} M_s^2 v \quad (1.11)$$

Donde  $\gamma$  es la energía de la pared de dominio en el volumen de activación y  $s$  es el área de la superficie, con la hipótesis de que  $s$  es proporcional a  $v^{2/3}$ , entonces se obtiene:

$$\mu_0 H_c = \frac{\alpha \gamma}{M_s v^{1/3}} - \mu_0 N_{eff} M_s \quad (1.12)$$

Además de la dependencia del campo coercitivo  $H_c$  con respecto a la temperatura, la coercitividad también se puede caracterizar por el valor de  $v$  y su dependencia de la temperatura. De forma experimental, la dependencia  $H_c(T)$  resulta muy cercana al comportamiento de la ecuación (1.12) con el parámetro  $v(T)$  proporcional a  $\delta(T)^3$ , donde  $\delta$  es el espesor de la pared de dominio.

## CAPÍTULO 2. PROPIEDADES MAGNÉTICAS

### 2.1 ORIGEN DEL MOMENTO MAGNÉTICO

Las cargas eléctricas en movimiento producen campos magnéticos. En general, el momento magnético de los átomos resulta del movimiento orbital del electrón en torno al núcleo y del movimiento de giro del electrón (conocido como espín) alrededor de su propio eje [111].

Un concepto clave en la descripción de los electrones en los átomos es su onda natural, introducido por De Broglie en 1925. El momento de una partícula de masa  $m$  y velocidad  $v$  puede ser representado por una onda con longitud de onda  $\lambda$ ,  $\lambda = h / mv$ , y energía cinética  $E_c = hv$ , donde  $h$  es la constante de Planck ( $6.626 \times 10^{-34}$  Js) y  $v$  es la frecuencia [112].

El momento magnético está cuantizado y la unidad mínima de momento magnético posible se conoce como “*magnetón de Bohr*”, el cual está dado por:

$$m = -\frac{e\mu_0\hbar}{2m_e} = 1.165 \times 10^{-29} \frac{Wb}{m} \quad (2.1)$$

donde  $e$  es la carga del electrón,  $m_e$  la masa del electrón,  $\hbar = h/2\pi$  y  $\mu_0$  es la permeabilidad del vacío.

Se produce una corriente asociada al movimiento del electrón que este acoplado en su órbita [113], la cual se expresa como:

$$I = \frac{dq}{dt} = \frac{e}{T} = \frac{ev}{2\pi r} \quad (2.2)$$

donde  $T = 2\pi r/v$ . A partir de la Ec. 2.2 se puede determinar el momento magnético el cual está asociado a la corriente y queda expresado de la siguiente manera:

$$\mu = I(\text{área}) = \frac{ev}{2\pi r} \pi r^2 = \frac{1}{2} evr \quad (2.3)$$

El momento angular  $\bar{l}$  describe la parte angular del movimiento que efectúan los electrones alrededor del núcleo. El movimiento angular total  $\bar{L}$  para un átomo, se define como la suma de los momentos angulares  $\bar{l}_i$  de los  $i$  electrones por los cuales está compuesto [114]:

$$\bar{L} = \sum_i \bar{l}_i \quad (2.4)$$

Retomando la definición del momento angular  $\bar{L}$ , podemos relacionar la velocidad del electrón  $v$  y el radio de la órbita  $r$ , con el momento angular  $L$  como a continuación se muestra [115]:

$$L = m_e v r^2 \quad (2.5)$$

Usando la ecuación anterior, se puede expresar el momento magnético del electrón en función del momento angular  $L$  como sigue:

$$\mu = \frac{e}{2m} L \quad (2.6)$$

Por lo tanto, se obtiene la relación que establece que el momento magnético es proporcional al momento angular  $L$ , el cual está cuantizado. La unidad mínima de momento magnético corresponde al “*magnetón de Bohr*”.

Por su parte el momento espín  $\bar{s}$ , corresponde a la rotación de cada electrón sobre su mismo eje, el cual es también un momento angular. El momento angular del espín total  $\bar{S}$ , se define como la suma de todos los momentos de espín  $\bar{s}_i$  que conforman al sistema [114]:

$$\bar{S} = \sum_i s_i \quad (2.7)$$

En la mayoría de elementos, el momento magnético de los electrones se cancela entre sí, debido al principio de exclusión de Pauli, el cual establece que cada orbita electrónica puede ser ocupada por dos electrones de espín contrario. Sin embargo, los átomos de los metales de transición, como Fe, Co y Ni contienen orbitales incompletos en los que el momento magnético no se cancela, sino más bien, presentan un momento magnético resultante.

## 2.2 DEFINICIONES Y UNIDADES BÁSICAS

La generación de campos magnéticos se debe al movimiento de cargas, como ocurre cuando una corriente fluye en un circuito en el que se crea un campo magnético en una determinada dirección. Por lo tanto, un campo magnético  $H$  se puede generar mediante un bobinado de  $N$  vueltas y longitud  $L$ , por lo cual se para una corriente  $I$ . Dicho campo está dado por [116]:

$$H = \mu_0 n I \quad (2.8)$$

donde  $\mu_0$  es la permeabilidad magnética del vacío ( $12.57 \times 10^{-7} \text{H/m}$ ) y  $n=N/L$ .

La magnetización se define como el momento magnético por unidad de volumen:

$$M = \frac{m}{V} \quad (2.9)$$

La magnetización  $M$  representa la contribución a la inducción magnética  $B$  que se produce dentro del material, debido a la magnetización que está presente en el mismo. Por lo tanto, la inducción magnética  $B$  está dada por la contribución del campo aplicado  $H$  y la magnetización  $M$ .

$$B = \mu_0(H + M) \quad (2.10)$$

Se puede obtener la relación de  $M$  y  $H$  mediante la siguiente expresión:

$$M = \chi H \quad (2.11)$$

Esto indica que la magnetización  $M$  es proporcional al campo externo aplicado  $H$ . La medición a la respuesta magnética de la intensidad de un campo magnético  $H$  está dada por la susceptibilidad magnética  $\chi$ . La susceptibilidad magnética es adimensional y esta dada por:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.12)$$

Retomando las ecuaciones 2.11 y 2.12 y sustituyendo a la magnetización en términos de susceptibilidad  $\chi$ , la inducción magnética  $B$  se relaciona con  $\chi$  como sigue:

$$B = \mu_0(1 + \chi)H \quad (2.13)$$

donde se puede definir como la permeabilidad  $\mu$  del material:

$$\mu = \mu_0(1 + \chi) \quad (2.14)$$

Combinando las ecuaciones 2.13 y 2.14, se puede observar también la proporcionalidad de  $B$  y  $H$ :

$$B = \mu H \quad (2.15)$$

La permeabilidad magnética en general no es una constante, pero depende del valor del campo  $H$ .

Se define la permeabilidad magnética relativa  $\mu_r$ , de un medio, en términos de la permeabilidad magnética del vacío  $\mu_0$ :

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (2.16)$$

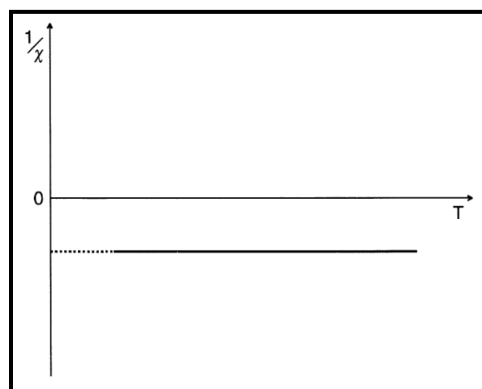
La relación correspondiente entre la permeabilidad y la susceptibilidad es la siguiente:

$$\frac{\mu}{\mu_0} = 1 + \chi \quad (2.17)$$

### 2.3 CLASIFICACIÓN DE MATERIALES MAGNÉTICOS

Es posible clasificar todos los materiales con base en la susceptibilidad magnética  $\chi$  como se describe a continuación.

**Diamagnético:** Tipo de magnetización caracterizada por una susceptibilidad magnética pequeña y negativa ( $\chi \approx -10^{-5} - 10^{-6}$ ) [117]. Los átomos cuentan con las capas de electrones llenas y la  $\chi$  es independiente de la temperatura. Existen materiales conocidos como diamagnetos perfectos los cuales presentan una  $\chi = -1$ , la cual se observa en la Fig. 2.1. Las susceptibilidades de estas sustancias presentan una componente diamagnética que es originada debido al movimiento de los electrones en los orbitales completamente llenos. Ejemplo de materiales diamagnéticos: Cloruro de Sodio (NaCl), Oxido de Cobre (CuO),  $H_2$ .



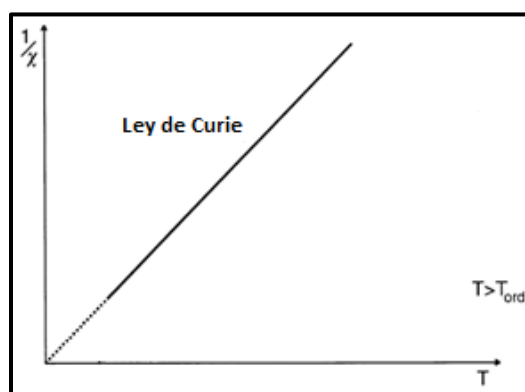
**Figura 2.1.** Dependencia de la temperatura del inverso de la susceptibilidad ( $1/\chi$ ) de un material diamagnético [118].

**Paramagnético:** En este tipo de materiales se tiene al menos un electrón desapareado y tienen una susceptibilidad pequeña pero positiva ( $\chi \approx +10^{-3} - +10^{-5}$ ) [117]. El paramagnetismo es una forma de magnetismo que aparece sólo con la aplicación de un campo magnético. En ausencia de un campo magnético externo, los dipolos magnéticos que componen el material están orientados al azar, pero cuando aplicamos un campo magnético, dichos dipolos tienden a alinearse en la dirección del campo aplicado. Esta alineación se ve afectada por la temperatura, de forma que, si se calienta el material, la agitación térmica contrarresta el efecto del campo magnético, es decir, los momentos magnéticos tienden a

orientarse de manera aleatoria. Esta dependencia de la temperatura es conocida como ley de Curie.

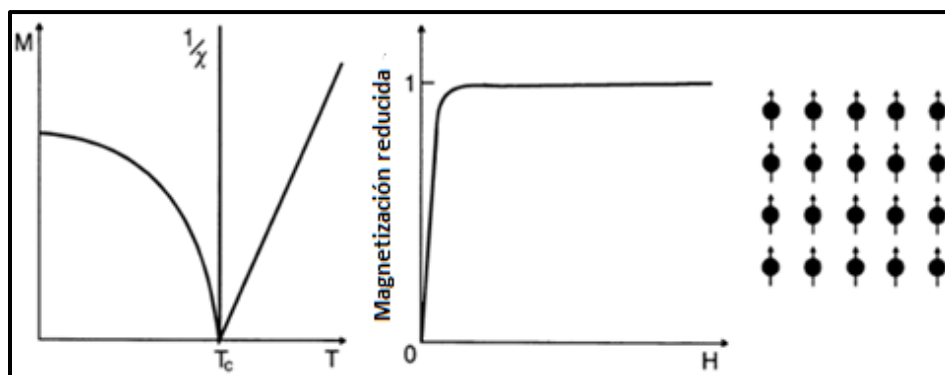
$$\chi_m = \frac{C}{T} \quad (2.18)$$

En la Fig. 2.2 se ilustra el comportamiento de un material paramagnético con la T. Un tipo de paramagnetismo - Paramagnetismo de Pauli - se debe a los momentos magnéticos de la conducción de electrones y en ese caso la susceptibilidad es prácticamente constante con la temperatura. No cuentan con magnetización espontánea debido a que sus momentos magnéticos están orientados de forma aleatoria. Ejemplo de materiales paramagnéticos: Al, Li, Na [114].



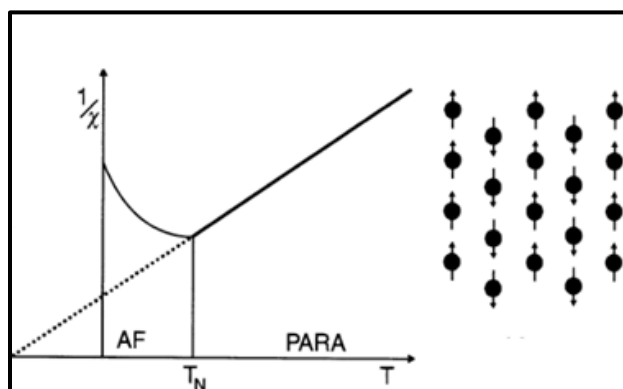
**Figura 2.2.** Dependencia de la temperatura del inverso de la susceptibilidad ( $1/\chi$ ) de un material paramagnético (Ley de Curie) [118].

**Ferromagnético:** Son materiales que cuentan con las capas de electrones semi-llenas, y por lo tanto presentan magnetización espontánea, ya que los momentos magnéticos, aún en ausencia de campo magnético externo, se encuentran orientados de manera paralela. La susceptibilidad magnética en estos materiales es mucho mayor a 1.0 (de  $10^3$  o superior). Sin embargo, al someter a estos materiales a un aumento de temperatura, la agitación térmica se hace significativa hasta llegar al punto de evitar la interacción de intercambio, lo que provoca un cambio de comportamiento del material pasando de ferromagnético a paramagnético, (véase la Fig.2.3). Esta temperatura crítica es conocida como temperatura de Curie. Ejemplos de materiales ferromagnéticos: Hierro, Níquel, Cobalto, Gadolinio.



**Figura 2.3.** Dependencia de la temperatura de la magnetización  $M$  de un material ferromagnético, dependencia del inverso de la susceptibilidad ( $1/\chi$ ), y dependencia de la magnetización sobre un campo aplicado, también representación esquemática del ferromagnetismo, con ejemplo de materiales ferromagnéticos [118].

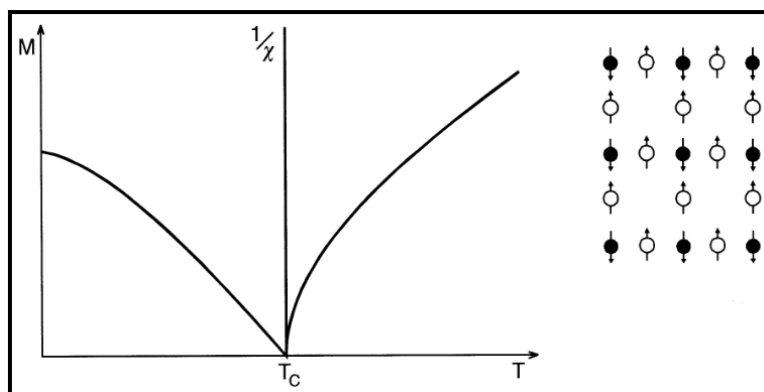
**Antiferromagnético:** En este tipo de materiales los momentos magnéticos se alinean de forma antiparalela, con una magnetización resultante igual a cero. Por encima de la temperatura del ordenamiento (conocida como temperatura de Néel  $T_N$ ), el inverso de la susceptibilidad sigue una dependencia lineal (ver Fig. 2.4). Ejemplos de ello son  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$  y  $\text{Fe}_3\text{Mn}$ .



**Figura 2.4.** Representación esquemática de la dependencia de temperatura con respecto a la magnetización  $M$  en un material antiferromagnético, con variación del inverso de la susceptibilidad ( $1/\chi$  representación esquemática del antiferromagnetismo [118].

**Ferrimagnético:** En este ordenamiento magnético dos o más especies magnéticas (átomos o iones) diferentes coexisten con momentos magnéticos antiparalelos y de diferente magnitud, por lo que la magnetización resultante es distinta de cero (véase Fig. 2.5). Ejemplos de ello son magnetita,  $\text{FeO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ,  $\text{GdFe}_2$ . Granate  $3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$





**Figura 2.5.** Dependencia de la temperatura con respecto a la magnetización  $M$  de un material ferrimagnético, y el inverso de la susceptibilidad ( $1/\chi$ ); y representación esquemática del ferrimagnetismo [118].

## 2.4 LA INTERACCIÓN DE INTERCAMBIO

En 1928 Heisenberg demostró que el hecho que puedan darse distintas orientaciones entre los momentos magnéticos implica una fuerte interacción entre ellos, la cual denomino “*fuerzas de intercambio*”, las cuales son de origen cuántico [118].

Cerca de un año antes, la nueva mecánica ondulatoria había sido aplicada al problema de la molécula de hidrógeno, es decir, el problema de explicar por qué dos átomos de hidrógeno se unen para formar una molécula estable. Cada uno de estos átomos se compone de un solo electrón en movimiento sobre el tipo más simple de núcleo, un solo protón. Para un par particular de átomos, situadas a una cierta distancia, hay ciertas fuerzas electrostáticas atractivas (entre los electrones y los protones) y las fuerzas repulsivas (entre los dos electrones y entre los dos protones) que pueden ser calculados por la ley de Coulomb.

Pero existe aún otra fuerza, no clásica, que depende de la orientación relativa de los espines de los dos electrones. Esta es la fuerza de intercambio. Si los espines son antiparalelos, la suma de todas las fuerzas es atractiva y una molécula estable se deforma; la energía total de los átomos es entonces menor para una determinada distancia de separación que para distancias más pequeñas o más grandes. Si los espines son paralelos, los dos átomos se repelen entre sí.

La fuerza de intercambio es una consecuencia del principio de exclusión de Pauli, aplicada a los dos átomos en su conjunto. Este principio establece que dos electrones pueden tener la misma energía sólo si tienen espines opuestos. Así, dos átomos de hidrógeno pueden llegar tan cerca que sus dos electrones pueden tener la misma velocidad y ocupar casi la misma región del espacio, es decir, tienen la misma energía, siempre y cuando estos electrones tengan espín opuesto. Si sus espines son paralelos, los dos electrones tienden a permanecer separados. La energía electrostática (Coulomb) se modifica por las orientaciones del espín,

lo que significa que la fuerza de intercambio es fundamentalmente de origen electrostático [118].

El término "intercambio" surge de la siguiente manera. Cuando los dos átomos son adyacentes, se puede considerar un electrón 1 en movimiento alrededor de un protón 1, y un electrón 2 moviéndose alrededor de un protón 2. Pero los electrones son indistinguibles, y como también debemos considerar la posibilidad de que dos electrones intercambien lugares, el electrón 1 se mueve alrededor del protón 2 y el electrón 2 alrededor del protón 1 [118].

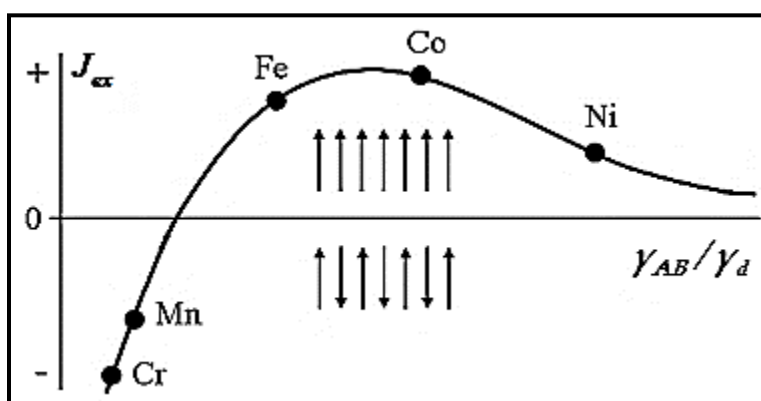
La energía de interacción entre dos átomos, con momentos de espín  $S_i$  y  $S_j$  e integral de intercambio  $J_{ex}$ , se expresa como:

$$E_{ex} = -2J_{ex}S_i \cdot S_j = -2J_{ex}S_iS_j \cos \theta \quad (2.19)$$

donde  $E_{ex}$  es la energía de intercambio y depende de la orientación relativa de los espines vecinos  $S_i$  y  $S_j$ .

El intercambio de electrones se lleva a cabo a una frecuencia muy alta, alrededor de  $10^{18}$  veces por segundo en la molécula de hidrógeno. El intercambio de energía constituye una parte importante de la energía total de muchas moléculas y del enlace covalente en muchos sólidos.

En 1933 Bethe calculo las integrales de intercambio  $J_{ex}$  para los metales Fe, Co, Ni, Cr y Mn, en función de su distancia interatómica ( $\gamma_{AB}$ ) y el radio de sus orbitales 3d ( $\gamma_d$ ). La esquematización de estos resultados se muestra en la Fig. 2.6 y se conoce como curva de Bethe-Slater. Esta curva predice que el Fe, Ni y Co son Ferromagnéticos al obtener una  $J_{ex} > 0$ , mientras que el Mn y Cr son antiferromagnéticos con  $J_{ex} < 0$ .



**Figura 2.6.** Curva Bethe-Slater que define el signo de la integral de intercambio para ordenamientos ferromagnético y antiferromagnético [Adapt. 116].

## 2.5 MAGNETISMO ITINERANTE

El momento magnético de los imanes permanentes que se basan en metales de transición (MT)  $3d$ , el cual se origina a partir de los electrones pertenecientes a estos mismos metales. Como estos electrones son deslocalizados e itinerantes, no es posible describirlos en términos del modelo de Heisenberg. El problema es que al ser itinerantes los electrones son capturados en estados de enlace virtuales entorno al núcleo del MT. Esto provoca que los electrones  $3d$  sufran un retardo en su movimiento de traslación y favorezca a su localización, complicando las diferencias entre el intercambio intra-atómico e inter-atómico.

La formación de momentos itinerantes no se restringe únicamente a los electrones de la subcapa  $3d$  pertenecientes al Fe, también existe una pequeña contribución por parte de las sub capas  $4d$ ,  $5d$  y  $5f$ . El resultado de los momentos itinerantes no necesariamente producirá un comportamiento ferromagnético. Un claro ejemplo es el Cr y Mn, los cuales son antiferromagnéticos itinerantes con estructuras complicadas de espín, por debajo de su respectiva temperatura de Néel.

### 2.5.1 Magnetismo en electrones libres

Una simple aproximación para entender la estructura de bandas en metales es la teoría del electrón libre propuesta por Bloch en 1929, la cual describe el límite de una densidad electrónica considerablemente alta, donde la energía cinética domina en su totalidad a la contribución de la energía electrostática.

#### 2.5.1.1 Densidad de estados

La alta conductividad eléctrica de los metales indica la presencia de electrones itinerantes deslocalizados. Esto implica que el potencial de atracción positivo del núcleo es insuficiente para mantener a los electrones externos en los orbitales atómicos.

La aproximación más simple consiste en omitir la influencia del potencial electrostático en conjunto y tratar a los electrones de conducción como un gas de electrones libres.

$$\psi_k(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{ik \cdot r} \quad (2.20)$$

donde  $\Omega = L_0^3$  es el volumen del sólido.

La energía de un electrón con un vector de onda  $k$  es  $E_k = \hbar^2 k^2 / (2m_e)$ , pero, el número de vectores de onda está restringido por las condiciones de frontera  $\psi_k(r + L_0 e_x) = \psi_k(r + L_0 e_y) = \psi_k(r + L_0 e_z) = \psi_k(r)$ . Este requisito se cumple al usar las condiciones de frontera periódica  $k_x L_0 = 2\pi n_x, k_y L_0 = 2\pi n_y, k_z L_0 = 2\pi n_z$ , de modo que el espacio  $k$  resulta ser dividido en celdas de volumen  $\Delta k = (2\pi/L_0)^3$ . Los electrones obedecen a la estadística de Fermi-Dirac, la cual, permite que en los orbitales se puedan ocupar por un máximo de un electrón “*spin up*”  $\uparrow$  y un electrón “*spin down*”  $\downarrow$ . Una forma de visualizar el resultado de la estructura de bandas es tomando en cuenta a la densidad de estados  $D(E)$ , que es el número de estados  $k$  por intervalo de energía. La energía de Fermi es:

$$E_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m_e \quad (2.21)$$

la energía de Fermi se determina por medio de la densidad  $N/L_0^3$  de los electrones que ocupan la celda del espacio  $k$ , de manera que el volumen del espacio  $k$   $4\pi k_F^3/3$  de la esfera de Fermi  $k_F = (3\pi^2 N/\Omega)^{1/3}$ . Donde, típicamente la energía de Fermi tiene un valor de 3.24 eV.

$$\mathfrak{D}(E) = \frac{3N}{2\Omega} \sqrt{\frac{E}{E_F^3}} \quad (2.22)$$

donde  $D(E_F) = 3N/(2\Omega E_F)$ . En el estado paramagnético, el número de electrones “*spin up*”  $\uparrow$  es igual que el de electrones “*spin down*”  $\downarrow$  y el momento resultante es cero, pero, los campos magnéticos externos  $H = H e_z$  transfiere a los electrones “*down*”  $\downarrow$  a estados “*up*”  $\uparrow$ , esto da como resultado una pequeña magnetización (interacción Zeeman). Para los electrones libres, la  $D(E)$  tiene una forma parabólica y presenta un cambio relativo de los electrones  $\uparrow$  y  $\downarrow$  en la sub banda, como se puede observar en la Fig. 2.7.

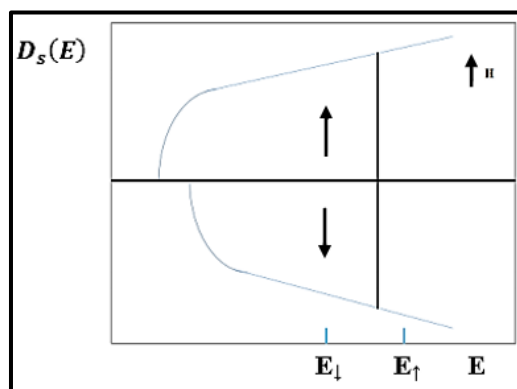


Fig. 2.7. Densidad de estados para el electrón libre para “*spin up*”  $\uparrow$  y “*spin down*”  $\downarrow$ .

### 2.5.1.2 Paramagnetismo de Pauli

La susceptibilidad de Pauli  $\chi_p = \partial M / \partial H$ , que describe el resultado de la competencia entre la energía de Zeeman y la energía cinética, es de gran importancia, debido a que permite estimar el campo de intercambio  $M_s / \chi_p$  necesario para crear ferromagnetismo.

Por lo tanto, la magnetización  $M$  está dada por:

$$M = \frac{E}{N} = \frac{m_e}{2} \alpha^2 c^2 \frac{k_F^2 a_0^2}{3} s^2 - \mu_0 \mu_B H s \quad (2.23)$$

donde se omite una energía cercana a cero físicamente poco importante. Considerando a  $H=0$  lo que provoca un mínimo de energía a  $s = 0$ , siendo un estado paramagnético. Mientras que para  $H \neq 0$ , reduce al mínimo la polarización del espín  $N \mu_B s = \chi_p H$ , donde:

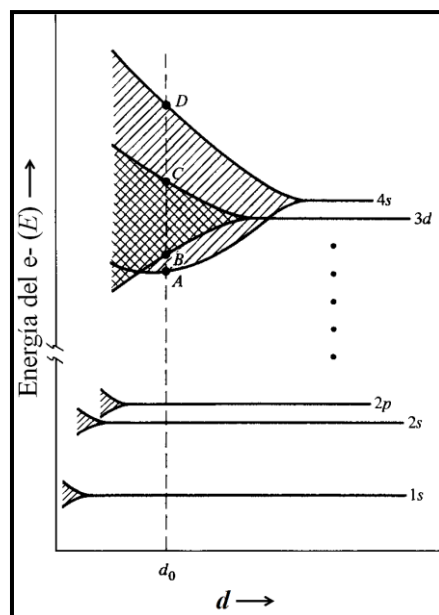
$$\chi_p = \frac{\alpha^2}{\pi} k_F a_0 \quad (2.24)$$

El producto de  $k_F a_0$  es de orden uno, pero la constante de Sommerfeld que se introduce como  $\alpha=1/137$ , provoca que la susceptibilidad de Pauli sea muy pequeña.

### 2.5.2 Teoría de bandas

La teoría de bandas se basa en la estructura electrónica de materiales sólidos. Sin embargo, no solo la conforman los metales, se puede aplicar a semiconductores y aislantes. E. C Stoner y N. F. Mott entre el periodo de 1933-1936 aplicaron por primera vez esta teoría para explicar los valores no enteros de los momentos magnéticos ( $\mu_H$ ) a 0K en el Fe, Co y Ni, los cuales son  $2.22 \mu_B$ ,  $1.72 \mu_B$  y  $0.60 \mu_B$ , respectivamente.

Considerando la presencia de dos átomos, cada uno con su nivel de energía  $1s$  lleno, los cuales se aproximan tanto que los orbitales comienzan a traslaparse. Por lo tanto, el principio de exclusión de Pauli se debe aplicar a los dos átomos, entonces, se les impide tener sólo un nivel  $1s$ . Es decir, este nivel debe desdoblarse en dos niveles de energía con dos electrones en cada nivel. Asimismo, cuando hay  $N$  átomos para que existan traslapes en los orbitales, cada nivel de energía debe dividirse en  $N$  niveles, debido a que el principio de exclusión de Pauli se aplica a todo el sistema de  $N$  átomos. No obstante, la distancia es diferente para diferentes niveles, como se muestra en la fig. 2.8. En los elementos de transición, los electrones más externos son los  $3d$  y  $4s$ ; estos orbitales son los primeros en traslaparse.



**Fig. 2.8.** Desdoblamiento de los niveles de energía de los electrones en función de la distancia interatómica [Adapt. 116].

Los criterios para poder determinar a un metal como ferromagnético son:

1. Los electrones responsables deben estar en bandas parcialmente llenas para que haya niveles de energía vacantes para los electrones con espines desapareados.
2. La densidad de niveles de energía debe ser alta para que el incremento de energía por la alineación de espines sea pequeño.
3. Los átomos deben ser separados unos de otros a una distancia adecuada para que las fuerzas de intercambio provoquen que los electrones de las capas  $d$  se alineen a los electrones de los átomos vecinos.

### 2.5.3 Aleaciones ferromagnéticas

El ferromagnetismo se encuentra principalmente en las aleaciones binarias y ternarias de Fe, Co, y Ni, en las aleaciones base Fe, Co, Ni con otros elementos, y son relativamente pocas aleaciones que no contienen alguno de estos elementos ferromagnéticos. Las diferencias se pueden establecer en términos de las aleaciones binarias, las cuales son:

1. Cuando dos elementos forman una solución sólida, la variación de la  $M_s$  y la  $T_c$  con la composición es, en general, impredecible.
2. Cuando una aleación consiste en dos fases, y existe un cambio en la composición general, esto provoca cambios relativos en ambas fases, pero la composición en

ambas fases permanece constante. Es decir, si una de las fases es ferromagnética, la  $M_s$  de la aleación debe variar linealmente con el porcentaje de peso del elemento agregado en la aleación, mientras la  $T_c$  se mantiene constante.

De acuerdo a Stoner, la interacción de intercambio puede medir la energía que se aporta mediante la expresión:

$$E_{ex} = -\frac{I}{4}(N_{\uparrow} - N_{\downarrow})^2 \quad (2.25)$$

Donde  $I$  es el parámetro de Stoner y posee un valor de  $\approx 1$  eV. El fundamento de este parámetro proviene de la repulsión de Coulomb. El criterio de Stoner determina la existencia del ferromagnetismo, sin embargo, no predice la magnitud del momento magnético. La minimización del total de energía está dada por:

$$E_B = \frac{N^2}{4} \left( \frac{1}{\mathcal{D}_s(E_F)} - 1 \right) s^2 - \mu_0 \mu_B N H s \quad (2.26)$$

Y la susceptibilidad de Pauli por intercambio mejorado está dada por:

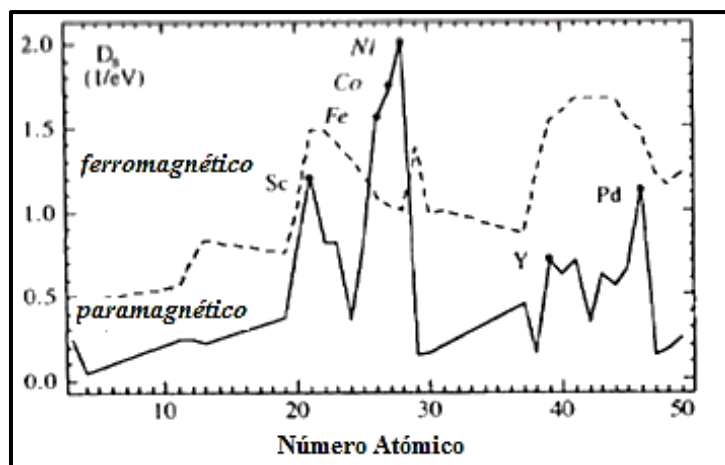
$$\chi = \frac{\chi_p}{1 - I \mathcal{D}_s(E_F)} \quad (2.27)$$

Cuando la susceptibilidad de Pauli es lo suficientemente grande para superar el nivel de Fermi ( $E_F$ ), es posible que la banda se desdoble de forma espontánea y como consecuencia exista un comportamiento ferromagnético en el material. Las ecuaciones 2.26 y 2.27 predicen que el ferromagnetismo ocurrirá si se cumple la siguiente condición:

$$\mathcal{D}_s(E_F) I \geq 1 \quad (2.28)$$

Esta condición (2.28) se conoce como “Criterio de Stoner”.

De manera esquemática, en la Fig.2.9 se muestra la densidad de estados (DOS) y los parámetros de Stoner inversos calculados en función del número atómico de varios elementos. En esta gráfica se observa que únicamente el Fe, Co y Ni satisfacen el criterio de Stoner, debido al alto valor en la densidad de estados de Fermi, lo que provoca un comportamiento ferromagnético. Sin embargo, en otros elementos (Pd, Sc, Y) se manifiesta la presencia del paramagnetismo de Pauli, el cual es muy cercano al ferromagnetismo.



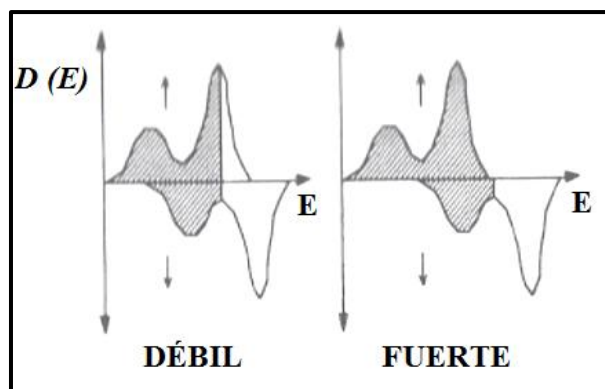
**Fig. 2.9.** Criterio de Stoner para elementos metálicos: línea continua  $D_s(E_F)$ , donde se localizan Fe, Co y Ni con un comportamiento ferromagnético. La línea punteada representa  $1/I$  para Sc, Pd e Y, la cual se asocia con el paramagnetismo de Pauli [Adapt. 119].

Una forma de explicar el hecho de que el paramagnetismo de Pauli sea tan cercano al ferromagnetismo, es que se debe a la ganancia con la interacción de Coulomb la cual, tiene que competir contra las energías de un electrón cuyo orden de magnitud está dado por el ancho de la banda de ocupación. No obstante, existen varias razones para la presencia de grandes densidades de estados en los metales de transición (capa  $3d$ ), las cuales se enumeran a continuación:

1. La banda  $d$  tiene 10 electrones por átomo, a diferencia de la banda  $s$ , la cual sólo posee 2 electrones por átomo.
2. Las bandas de los electrones pertenecientes a los metales de transición están incompletas dentro de los átomos, de manera que el traslape de la función de onda con la banda  $3d$  es pequeña.
3. Mediante una serie dada por el metal de transición, existe una contracción de la banda  $d$  debido al aumento en la carga nuclear.
4. Con frecuencia la densidad de estados (DOS) presenta picos pronunciados al nivel de Fermi.

Por tanto, el criterio de Stoner muestra que la transferencia de electrones a partir de la banda de “*spin down*” ( $\downarrow$ ) hacia “*spin up*” ( $\uparrow$ ), se lleva a cabo hasta el intercambio de Stoner que equilibra el aumento de la energía cinética, este intercambio está dado por  $\Delta E = Im/\mu_B$ . Un concepto relevante es la diferencia entre ferromagnetismo débil y fuerte. Por ejemplo, el Co y Ni son materiales ferromagnéticos fuertes con la sub-banda “*spin up*”  $3d$  llena y parcialmente llena la sub-banda “*spin down*”  $3d$ . Mientras el Fe es un material ferromagnético débil, debido a que cuenta con una sub-banda “*spin up*”  $3d$  incompleta, estas diferencias se observan en la Fig. 2.10.





**Fig. 2.10.** Representación esquemática del ferromagnetismo débil y fuerte [Adapt. 119].

De acuerdo a la teoría de bandas, la  $M_s$  de los elementos cercanos al Ni dependen únicamente del número  $n$  de  $(3d + 4s)$  electrones por átomo. Este mecanismo de llenado produce el descenso en la curva de Slater-Pauling, Fig. 2.11.

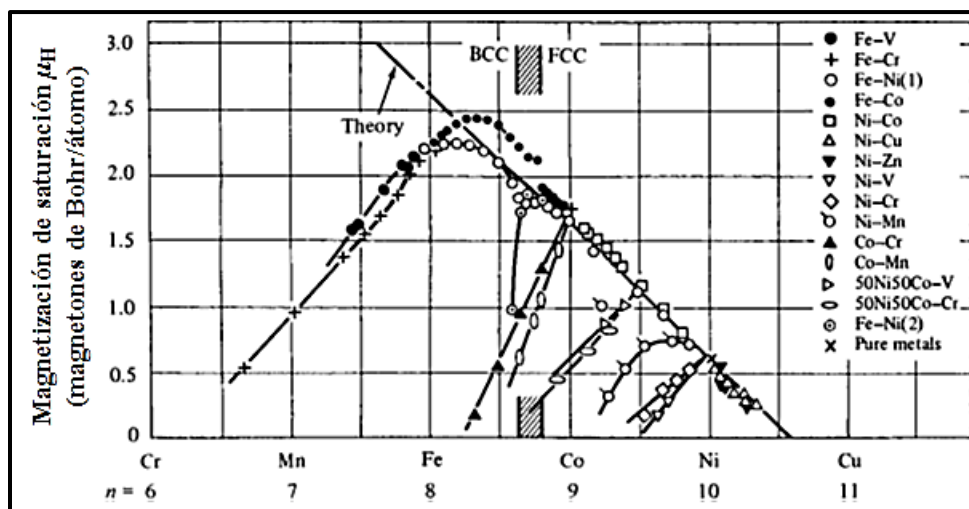
A partir de esta condición que presenta la curva de Slater-Pauling, la cual considera los siguientes puntos:

1. Cuando  $n$  es mayor a 8.3 (por encima de Fe, Co, Ni y Cu). Tanto los valores experimentales como teóricos de  $\mu_H$  tienden a cero en aleaciones Ni-Cu, conteniendo 60% Cu ( $n=10.6$ ), para este caso las bandas  $3d$  se encuentran llenas.
2. Cuando  $n$  es menor a 8.3, no hay acuerdo entre los valores teóricos y experimentales, y la magnetización disminuye a medida que decrece  $n$ .

Cuando algún otro metal (Zn, Al, Cu, Si, etc.) es aleado con Fe, Co o Ni, el valor de la  $M_s$  decrece, pero la tasa de disminución por átomo añadido no es el mismo para todos los solutos.

Aleación base Ni: Aquí la magnetización decrece a una velocidad proporcional a la valencia del soluto. Por lo tanto, se necesita solo el 60% at. de Cu (valencia 1) para reducir la magnetización a cero, a diferencia del Zn donde solo se requiere del 30% at. (valencia 2).

Aleaciones ricas en Fe y Co: Para este tipo de aleaciones, la disminución de la magnetización, al menos inicialmente, es casi el mismo, cualquiera que sea el átomo añadido. El átomo de soluto parece actuar como un diluyente simple.



**Fig. 2.11.** Curva de Slater-Pauling. Magnetización de saturación vs número de electrones por átomo ( $3d+4s$ ) [Adapt. 119].

## 2.6 ANISOTROPÍA MAGNÉTICA

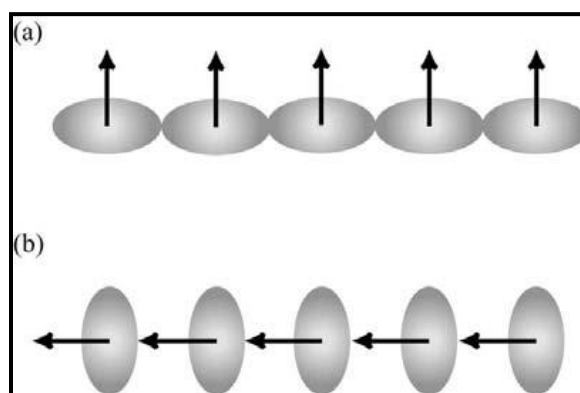
El término "*anisotropía magnética*" se refiere a la dependencia de las propiedades magnéticas con la dirección en la que se miden. La magnitud y el tipo de anisotropía magnética afectan las propiedades tales como la magnetización y curvas de histéresis en los materiales magnéticos, por lo que la anisotropía magnética es un factor importante para determinar la idoneidad de un material magnético para una aplicación particular. La anisotropía puede ser intrínseca al material, como resultado de la química del cristal, de la forma del material, o bien, puede ser inducida mediante un proceso de transformación. Los diferentes tipos de anisotropía magnética se pueden enlistar como sigue:

- Anisotropía magnetocristalina.
- Anisotropía inducida.
  - Recocido magnético.
  - Anisotropía laminar.
- Anisotropía de forma.

Las cuales se detallan a continuación.

### 2.6.1 Anisotropía magnetocrystalina

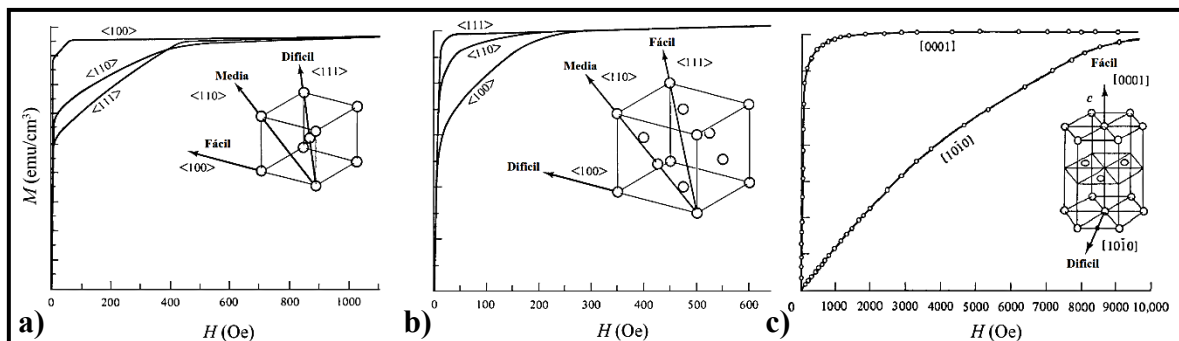
La energía necesaria para hacer girar el sistema de espín de un dominio desde la dirección fácil es en realidad la energía necesaria para superar el acoplamiento espín-órbita, por lo que, cuando un campo aplicado  $H$  trata de reorientar la dirección del espín del electrón, el orbital también tiene que ser reorientado. Sin embargo, el orbital en general está fuertemente acoplado a la red, por lo que el intento de girar el eje requiere de energía magnética suministrada por el campo  $H$ .



**Figura 2.12.** La interacción entre espín y orbita [118].

La Figura 2.12 (a) ilustra el origen de la anisotropía magnetocrystalina. Los momentos magnéticos están alineados a lo largo del eje fácil (vertical), con los componentes orbitales, que no son esféricos debido al acoplamiento spin-órbita, alineados con sus ejes longitudinales a lo largo del eje horizontal. Para ese cristal particular, esta disposición orbital es energéticamente favorable. La Fig. 2.12 (b) muestra el resultado de forzar a los espines magnéticos alinearse a lo largo del eje horizontal mediante la aplicación de un campo magnético externo. Los componentes orbitales ya no tienen traslape favorable entre sí o con la red.

En cristales cúbicos, los ejes de fácil magnetización están sobre las direcciones  $\langle 100 \rangle$  ó  $\langle 111 \rangle$  y en cristales hexagonales en la  $\langle 0001 \rangle$ . Esto quiere decir que es más fácil magnetizar a estos cristales en sus direcciones preferenciales mediante un campo magnético externo, como se muestra en la Fig. 2.13.



**Figura 2.13.** Curvas de magnetización y direcciones cristalográficas principales para monocristales (a) hierro-bcc, (b) níquel-fcc y (c) cobalto-hcp [Adapt. 116].

La energía de anisotropía puede ser expresada en términos de una expansión de cosenos directores  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  de la magnetización de saturación relativos a los ejes cristalográficos como sigue:

$$E_k = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad (2.29)$$

Aquí  $K_1$  y  $K_2$  son las constantes de anisotropía. En general,  $K_1 \gg K_2$ , de modo que  $K_1$  se considera como el valor representativo para  $E_k$ .

En los cristales uniaxiales (con solo un eje de fácil magnetización), la energía de anisotropía se expresa en términos del seno del ángulo  $\theta$  que se forman entre el eje de magnetización y el eje cristalográfico que coincide con el eje único de fácil magnetización.

$$E_k = k_1 \text{sen}^2\theta + k_2 \text{sen}^4\theta + \dots \quad (2.30)$$

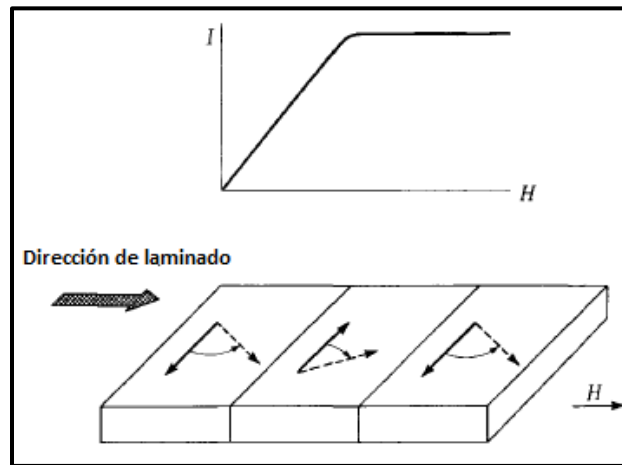
Para este caso  $k_1$  es positiva y en su contra parte  $k_2$  es negativa. Los cristales hexagonales son ejemplo típico de cristales uniaxiales debido a que solo cuentan con un eje de fácil magnetización y este corresponde al eje cristalográfico  $c$ .

### 2.6.2 Anisotropía inducida

La anisotropía magnética inducida no es intrínseca a un material, sino más bien es producto de un tratamiento (por ejemplo, recocido), con características direccionales. Hay un gran potencial para la ingeniería de las propiedades magnéticas que utilizan estos tratamientos, debido a que tanto la magnitud de la anisotropía como su orientación pueden modificarse mediante los tratamientos apropiados.

Algunos ejemplos son los siguientes:

- **Recocido magnético.**  
El término "*recocido magnético*" se refiere al calentamiento y enfriamiento lento de una muestra en presencia de un campo magnético. En las aleaciones metálicas esto crea un eje de fácil magnetización paralelo al campo aplicado. Este proceso induce anisotropía debido a que causa orden direccional.
- **Anisotropía laminar.**  
La anisotropía magnética también se puede obtener por laminado en frío de aleaciones metálicas. Por ejemplo, la aleación "*isoperm*"  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ , puede ser laminada en frío con el plano (001) en la lámina y  $\langle 100 \rangle$  como la dirección de laminación, lo que se escribe convencionalmente como (001)  $\langle 100 \rangle$ . Después de recristalizar, el laminado posterior reduce el espesor al 50%, lo que crea una anisotropía uniaxial grande, con el eje fácil en el plano de la lámina y perpendicular a la dirección de laminación. Este proceso se ilustra en la Fig. 2.14.



**Fig. 2.14.** Curva de magnetización y estructura de dominio de la aleación *isoperm* después de ser sometida a laminación en frío en la dirección  $\langle 100 \rangle$  [Adap. 120].

### 2.6.3 Anisotropía de forma

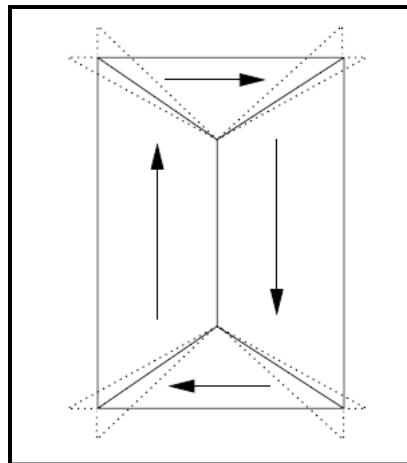
Aunque la mayoría de los materiales muestran alguna anisotropía magnetocristalina, una muestra policristalina sin orientación preferente de sus granos no tendrá anisotropía cristalina general. Sin embargo, sólo si la muestra es exactamente esférica se magnetiza en la misma medida en todas las direcciones. Si la muestra no es esférica, entonces será más fácil para magnetizar a lo largo de un eje longitudinal. Este fenómeno se conoce como anisotropía forma.

## 2.7 MAGNETOSTRICCIÓN

Cuando un material ferromagnético está magnetizado aparece un cambio en su longitud conocido como magnetostricción. Algunos materiales tales como hierro (Fig.2.15) se elongan a lo largo de la dirección de magnetización y se dice que tienen una magnetostricción “positiva”. Otros, como el níquel, se contraen y tienen una magnetostricción “negativa”. Para la mayoría de los materiales el cambio de longitud es muy pequeño, decenas de partes por millón  $\lambda_s \approx 10^{-5}$ , pero son suficientes para influir en la estructura de dominios.

En 1842 James Joule descubrió el efecto de magnetostricción y lo cuantificó mediante el cambio de longitud  $\Delta l/l$  del material [120]. Así entonces, la magnetostricción  $\lambda_s$  de un material se puede definir como:

$$\lambda_s = \frac{\Delta l}{l} \quad (2.31)$$



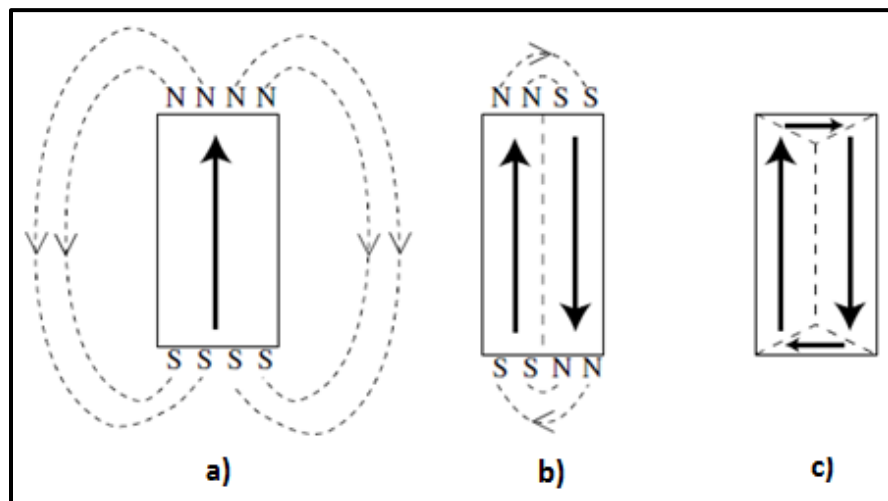
**Figura 2.15.** Magnetostricción en los dominios de cierre triangulares en una muestra de hierro bcc. Las líneas punteadas muestran las formas que los dominios adoptan en la ausencia de sus vecinos, obligando a los dominios a encajar (líneas continuas), las cuales generan un costo de energía [120].

## 2.8 DOMINIOS MAGNÉTICOS

Los dominios magnéticos son pequeñas regiones en los materiales ferromagnéticos en el que todos los dipolos magnéticos se alinean paralelamente entre sí. Cuando un material ferromagnético está en su estado desmagnetizado, los vectores de magnetización en diferentes dominios tienen orientaciones tales que el promedio de la magnetización total tienda a cero. El proceso de magnetización hasta la saturación provoca que todos los

dominios se orienten en la misma dirección. La formación de dominios permite a un material ferromagnético minimizar su energía magnética total, la cual contiene términos de energía de intercambio, magnetocristalina y magnetostática.

La energía magnetostática es la energía interna producida por la magnetización  $M$  del material (Fig. 2.16a). La energía magnetostática se puede disminuir mediante la reducción del campo de desmagnetización externo; una manera de hacer esto es dividir el bloque dentro de dominios, como se muestra en la Fig. 2.16 (b). Aquí, el campo externo es bajo, de modo que el bloque es capaz de hacer menos trabajo, y (a la inversa) se almacena menos energía magnetostática. Por supuesto, los momentos magnéticos en el límite entre los dos dominios no son capaces de alinearse en paralelo, por lo que la formación de dominios incrementa la energía de cambio del bloque. Para reducir la energía magnetostática a cero, se necesita un patrón de dominio que no deja polos magnéticos en la superficie del bloque. Una forma de lograr esto es la formación de los cierres de dominio como se muestra en la Fig. 2.16 (c) [121].



**Figura 2.16.** Reducción de energía magnetostática por formación de dominios en un material ferromagnético [121].

### 2.8.1 Paredes de dominio

Los límites entre dos dominios magnéticos contiguos en materiales ferromagnéticos se llaman paredes de dominio, las cuales pueden ser clasificadas en paredes de Bloch (Fig. 2.17a) y paredes de Néel (Fig. 2.17b). En general estas regiones miden algunas micras de espesor. La anchura de las paredes de dominio se determina por el equilibrio entre las contribuciones de energía magnetocristalina y de intercambio.

La energía de intercambio se minimiza si los momentos magnéticos adyacentes son paralelos, o tan cerca como sea posible. Esto favorece al ancho de las paredes, de modo que el cambio en el ángulo de los momentos entre planos de átomos adyacentes puede ser tan pequeño como sea posible. Por su parte, la anisotropía magnetocrystalina se minimiza si los momentos se alinean lo más estrechamente posible a los ejes fáciles, por lo que esta contribución favorece una pared magnética de longitud mínima o cero incluso.

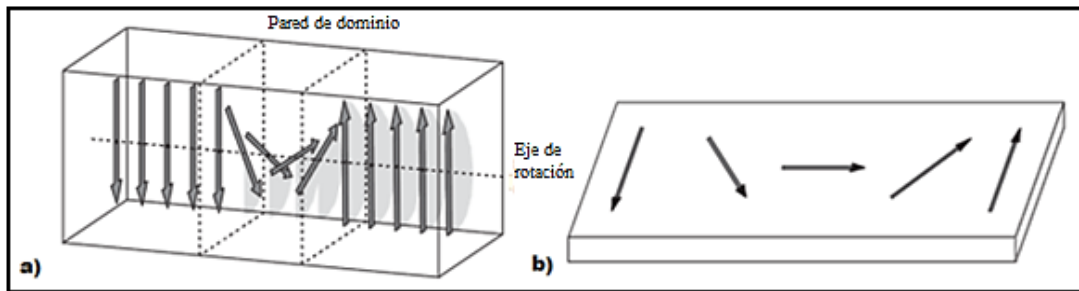


Fig. 2.17. Esquema de una pared de dominio tipo a) Bloch 180° y b) Néel 90 [Adapt. 121].

## 2.9 MECANISMOS DE MAGNETIZACIÓN

El cambio de magnetización de un material bajo un campo externo  $H$ , es resultado de tres principales mecanismos de magnetización, a saber: abombamiento reversible de paredes, desplazamiento de paredes y rotación de espines (Fig. 2.18) los cuales se describirán a continuación.

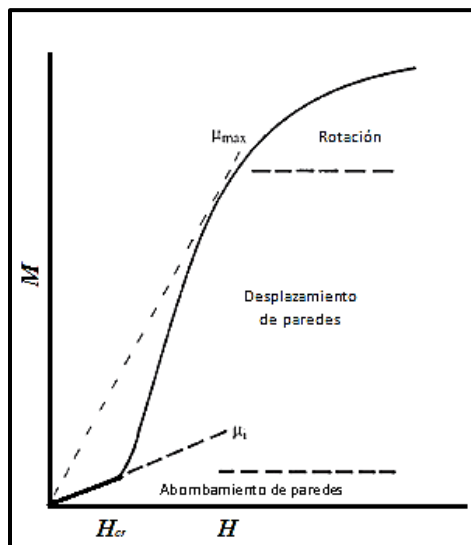


Figura 2.18. Representación esquemática del ciclo de magnetización inicial; mostrando los mecanismos de magnetización [Adapt. 115].



Al inicio de la curva de magnetización, es decir, desde  $H = 0$  hasta  $H = H_{cr}$ , las paredes de dominio magnético se consideran como “*ancladas*” y se pueden deformar como membranas flexibles bajo la “*presión*” del campo aplicado  $H$ ; en el balance de energía, el incremento de la energía total de la pared (debido al incremento en el área de superficie de la pared) se supera por el incremento de la energía potencial (como un incremento de los momentos magnéticos en la dirección del campo). Una característica importante de la magnetización producida por el abombamiento de la pared es que es reversible, por lo que curva  $M-H$  es lineal en esta primera sección (Fig. 2.18). Las paredes recobran su forma plana cuando el campo  $H$  se hace cero. Además de ser reversible, la permeabilidad en ese rango particular del campo tiende a ser constante y se conoce como permeabilidad inicial  $\mu_i$ .

Cuando el campo aplicado  $H$  alcanza el valor crítico  $H_{cr}$  se observa un cambio significativo en la curva de magnetización debido al incremento notorio de la  $M$ . Este aumento marcado en la magnetización se atribuye al desanclado y desplazamiento de las paredes magnéticas bajo el efecto del campo aplicado  $H$ . La permeabilidad magnética es ahora función no lineal del campo aplicado  $H$ . Los volúmenes de magnetización que producen las paredes desplazadas son significativamente más grandes que los producidos por las paredes ancladas, lo que ocasiona una mayor pendiente en la gráfica  $M(H)$ .

El incremento posterior en el campo aplicado  $H$  continúa desplazando paredes de dominio hasta que todos los dominios con orientaciones opuestas al campo han sido sustituidos por dominios con direcciones paralelas al  $H$ . Sin embargo, aun para valores de  $H$  relativamente altos puede haber algunos pocos dominios con ninguna de las dos orientaciones, opuestas ni paralelas, por lo que, para alcanzar el estado de saturación (en el que el material llega a ser un monodominio orientado a lo largo a la dirección del campo), se requiere el mecanismo de rotación. Ese mecanismo de magnetización toma lugar a campos altos; eso involucra altas energías porque el campo tiene que superar el campo de anisotropía para producir una inversión del spin. En contraste, el movimiento de la pared de dominio ocurre por la inversión progresiva por una pequeña fracción de espines, desde una dirección fácil a otra [115, 60].

El ciclo de histéresis es una representación gráfica de los diferentes mecanismos por los que pasa el material ferromagnético a lo largo del ciclo de trabajo al aplicar campo magnético externo variante. En una curva de histéresis se pueden determinar las siguientes propiedades (Fig. 2.19).

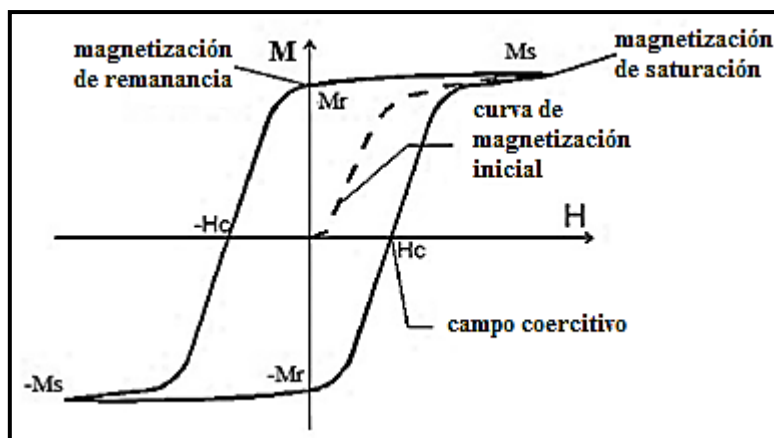


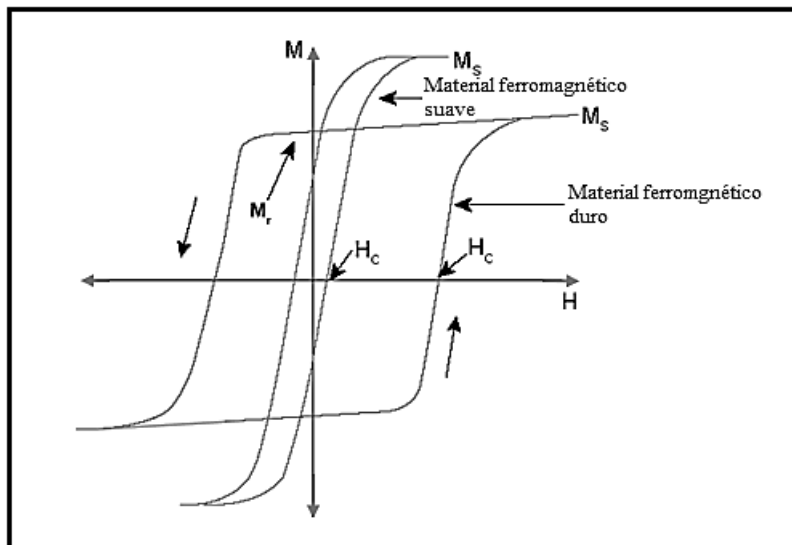
Fig. 2.19. Curva de magnetización inicial (línea punteada) y ciclo de histéresis (línea continua).

Magnetización de saturación: Comprende a la magnetización con todos los momentos magnéticos alineados en la misma dirección.

Campo de remanencia: es el campo magnético residual del material que queda al pasar de  $H_{\max}$  a  $H = 0$ .

Campo coercitivo: Es la energía necesaria para llevar a cero la magnetización del material mediante un campo de desmagnetización  $H$  aplicado después de saturar el material.

Los materiales magnéticos pueden también ser clasificado con base en sus curvas de histéresis como magnéticamente “blandos” o “duros” (Fig. 2.20). Los materiales magnéticamente “blandos” tienen campo coercitivo y magnetización remanente pequeños ( $H_c < 100$  Oe), por lo cual en presencia de campos magnéticos pequeños llegan a su magnetización de saturación. Por su parte los materiales magnéticamente “duros” son aquellos que presentan curva de histéresis muy anchas, es decir,  $H_c > 1000$  Oe, esto indica que deben ser sometidos a campos magnéticos  $H$  muy grandes para poder alcanzar la magnetización de saturación.

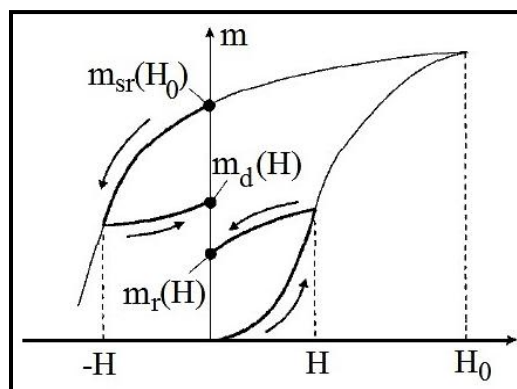


**Fig. 2.20.** Comparación de los ciclos de histéresis característicos para un material ferromagnético blando y un material ferromagnético duro.

## 2.10 CURVAS DE HENKEL

Una partícula monodominio con simetría uniaxial puede presentar uno de dos estados equivalentes de magnetización opuesta. La dirección de la magnetización únicamente la determina el eje de anisotropía, mientras que la historia del campo determina cuál de las dos orientaciones opuestas prevalece. Para un ensamble de partículas uniaxiales que no interactúan entre sí, la distribución de la magnetización en el estado de remanencia, después de la saturación, dependerá de dos factores: la distribución de las orientaciones de los ejes fáciles y la distribución de las partículas en sus mínimos de energía, como resultado de su historia magnética pasada. A partir de un estado inicial desmagnetizado, el proceso de desmagnetización de un ensamble de partículas monodominio y uniaxiales puede describirse mediante curvas sucesivas de magnetización-desmagnetización, conocidas como “curvas de recoil”, las cuales se describen a continuación.

Primero se aplica un campo  $H$  y luego se remueve. Un cierto número de partículas cambiará de un mínimo al otro y cuando el campo sea removido permanecerán en el nuevo estado. La remanencia adquirida por el sistema,  $m_r(H)$  refleja esta redistribución de la magnetización debida a la aplicación de  $H$  [123]. Esquemáticamente, este proceso se muestra en la Figura 2.21.



**Figura 2.21.** Historia del campo que genera la remanencia  $m_d(H)$  y  $m_r(H)$  [122].

La remanencia de saturación  $m_{sr}(H_0)$  resulta después de remover el campo aplicado  $H_0$  que satura a la muestra en dirección positiva (+H); la remanencia  $m_d(H)$  resulta de aplicar y remover un campo negativo  $-H$  a partir de  $m_{sr}(H_0)$ . La remanencia  $m_d(H)$  resulta ser menor que  $m_{sr}(H_0)$ , debido a que se le resta el doble de la remanencia  $m_r(H)$  [123]:

$$m_d(H) = m_{sr}(H_0) - 2m_r(H) \quad (2.32)$$

Esta ecuación se conoce como relación de Wohlfarth y se cumple siempre que  $0 \leq H \leq H_0$ . Cuando  $H > H_0$ , se tienen que:  $m_d(H) = -m_r(H)$ .

La gráfica de  $m_d(H)$  versus  $m_r(H)$  se conoce como curva de Henkel. La interacción entre los granos de un material magnético policristalino puede determinarse mediante las curvas de Henkel. Si las partículas monodominio no interactuaran entre sí y se comportaran como describe el modelo de Stoner-Wholfarth para partículas monodominio, uniaxiales y sin interacción entre ellas, la curva de Henkel resulta en una recta con pendiente negativa.

Si  $m_d(H)$  y  $m_r(H)$  se normalizan con  $m_{sr}(H_0)$ , entonces la ecuación (2.32) se puede escribir como:

$$\delta M = \frac{m_d}{m_{sr}} - \left(1 - 2 \frac{m_r}{m_{sr}}\right) \quad (2.33)$$

El efecto de las interacciones entre partículas se puede determinar a través de la curva de Henkel o curva  $\delta M$ , ecuación (2.33). La forma típica de la curva  $\delta M$  incluye un máximo y un mínimo, los cuales pueden asociarse a dos tipos diferentes de interacción intergranular [103, 124]. La parte positiva de la curva se identifica con el acoplamiento de intercambio, mientras que la parte negativa se asocia con la interacción dipolar entre granos vecinos.

En general, para materiales magnéticos con microestructuras complejas (estructuras dendríticas, segundas fases, fases segregadas, inclusiones) las curvas de Henkel obtenidas a partir de curvas de recoil también permiten caracterizar el historial magnético del material comparando las remanencias correspondientes al estado magnetizado cuando se aplica un campo magnético  $+H$  y el estado desmagnetizado cuando se invierte el valor del campo a  $-H$ . Los recoils de la curva de magnetización inicial en el primer cuadrante se denotan como recoils positivos (RP). Las remanencias de desmagnetización se denotan como recoils negativos (RN). En cada recoil se debe usar un paso fijo  $\Delta H$  y un tiempo de permanencia  $\Delta t$  fijo también. Este tiempo se refiere al tiempo de aplicación del campo en cada paso.

## CAPÍTULO 3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

### 3.1. PROCESAMIENTO DEL MATERIAL

Se obtuvo la aleación de MnBi mediante tres técnicas las cuales fueron; colada por succión en molde de cobre (*“suction casting”*), solidificación ultra-rápida (*“melt-spinning”*) y microhilos recubiertos de vidrio (*“Proceso de Taylor-Ulitovsky o quenching and drawing”*). La metodología empleada en este trabajo de tesis fue la siguiente:

Se prepararon lingotes maestros de 3 g (*o botones*, Fig. 3.1) mediante un horno de arco eléctrico de la marca Bühler modelo Mini Arc Melting System MAM-1 (Fig. 3.2), a partir de los metales puros Mn y Bi de la marca Sigma aldrich con un porcentaje de pureza de 99% y 99.999%, respectivamente, mezclados en cantidades estequiométricas para formar las composiciones deseadas en una atmósfera controlada de Argón.

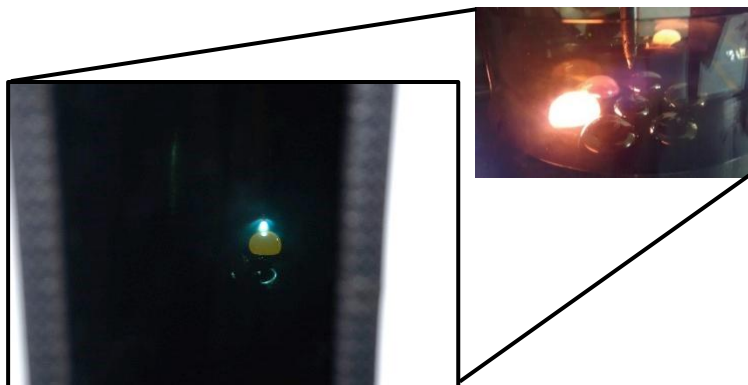


Fig. 3.1. Lingotes obtenidos.

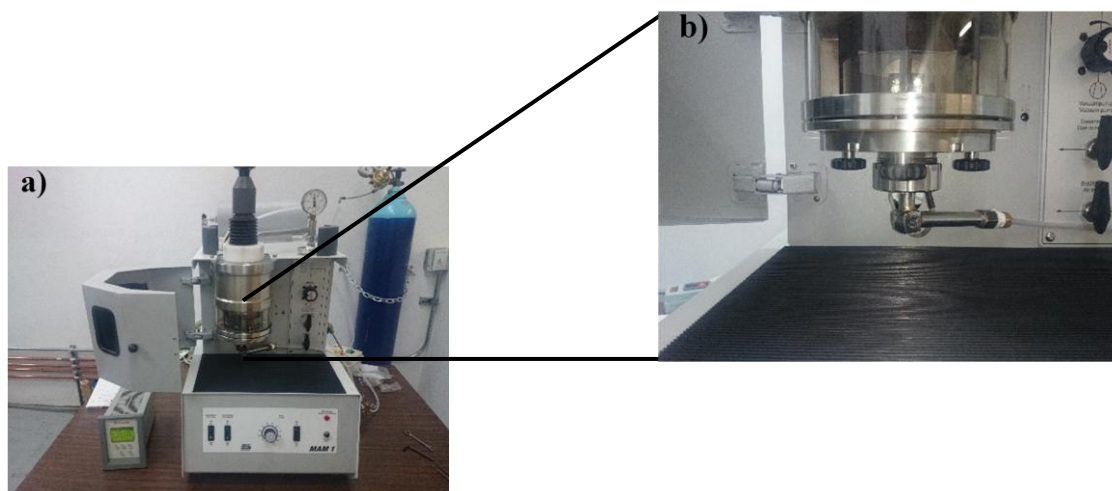


Fig. 3.2. Horno de arco eléctrico.

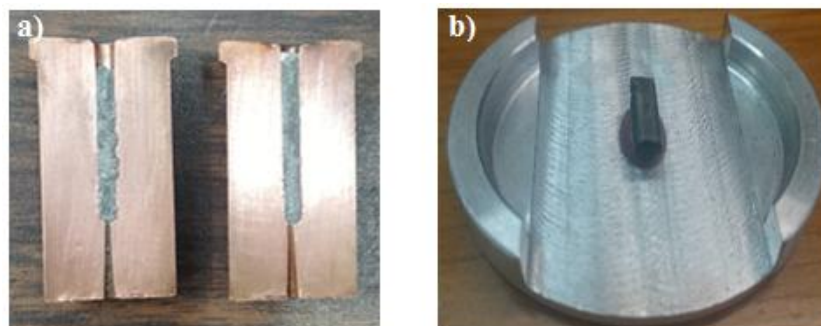
#### 3.1.1 Colada por succión en molde de cobre

El lingote inicial se colocó sobre un molde de cobre en el horno de arco eléctrico con una platina diferente a la convencional (Fig. 3.3a), la cual está acoplada a un sistema de colada por succión, que consta de dos cámaras: una cámara primaria en la que se funde la aleación y una cámara secundaria donde se realiza la colada en un molde de cobre que, a su vez, es enfriado mediante un sistema de refrigeración de flujo continuo, lo que permite un enfriamiento de hasta  $10^3$  K/s. Como se puede observar en la Fig. 3.3b, ambas cámaras están conectadas a través de un molde con un orificio, la base del molde está conectada a una fuente de vacío que, cuando se libera, provoca un diferencial de presión.

A partir de los lingotes iniciales se obtuvieron cilindros mediante esta técnica en una atmósfera de Ar, con las siguientes dimensiones: 3 mm de diámetro por 30 mm de largo, Fig. 3.4. Dichas muestras se sometieron posteriormente a un tratamiento térmico (recocido) para tratar de disolver las fases secundarias (Bi, Mn puro) el cual fue a 310 °C por 24 h en una ampolleta de cuarzo sellada en atmosfera de Ar, para evitar la oxidación en la aleación.



**Fig. 3.3** a) Horno de arco eléctrico con platina para *suction-casting* y b) vista de frontal de ambas cámaras interconectadas mediante la tubería de vacío.



**Fig. 3.4.** a) Molde de Cu con aleación MnBi y b) pieza obtenida del molde de Cu colocado en portamuestra para llevar a cabo difracción de rayos X.

### 3.1.2 Solidificación ultra rápida

El lingote maestro obtenido mediante horno de arco eléctrico se procesó mediante el equipo *melt-spinner* (Fig. 3.5a), en el que se usó un crisol de cuarzo con un orificio de 0.7 mm de diámetro, dentro de una cámara con una atmósfera inerte de Argón. El crisol, a su vez, se coloca dentro de las espiras de una bobina inductora para fundir el material haciendo pasar una corriente eléctrica. Una vez fundida la aleación, se eyectó mediante una sobrepresión en el crisol (1.8 bar) sobre una rueda de cobre con velocidad tangencial de 30 m/s a una distancia de 0.6 mm respecto al disco de Cu. Este proceso se encuentra representado en el esquema de la Fig. 3.5b.

El material resultante fueron fragmentos de cinta metálica con un espesor promedio de 25  $\mu\text{m}$ , tres mm de ancho y con longitud variable, Fig. 3.6. Este comportamiento depende de la ductilidad de la aleación, el cual determina la obtención del material de forma continua o fragmentada. Los fragmentos de cinta que se obtuvieron fueron encapsulados en una ampollita de cuarzo para llevar a cabo el recocido a 310 °C por 24 h en atmósfera inerte (Ar).

Debido al alto coeficiente de transferencia térmica del momento angular de la rueda, se generan rapidezces de enfriamiento del orden de  $10^4$  a  $10^6$  K/s, lo cual permite la obtención de material amorfo o nanocristalino, reduce o incluso suprime la nucleación, evita la macrosegregación, dependiendo de la composición de la aleación a procesar [61].



**Fig. 3.5.** a) Equipo *melt-spinner* y b) esquema del procesamiento del material a través de *melt-spinning*.





**Fig. 3.6.** Fragmentos de cinta pertenecientes a la aleación MnBi obtenidos mediante solidificación ultra rápida.

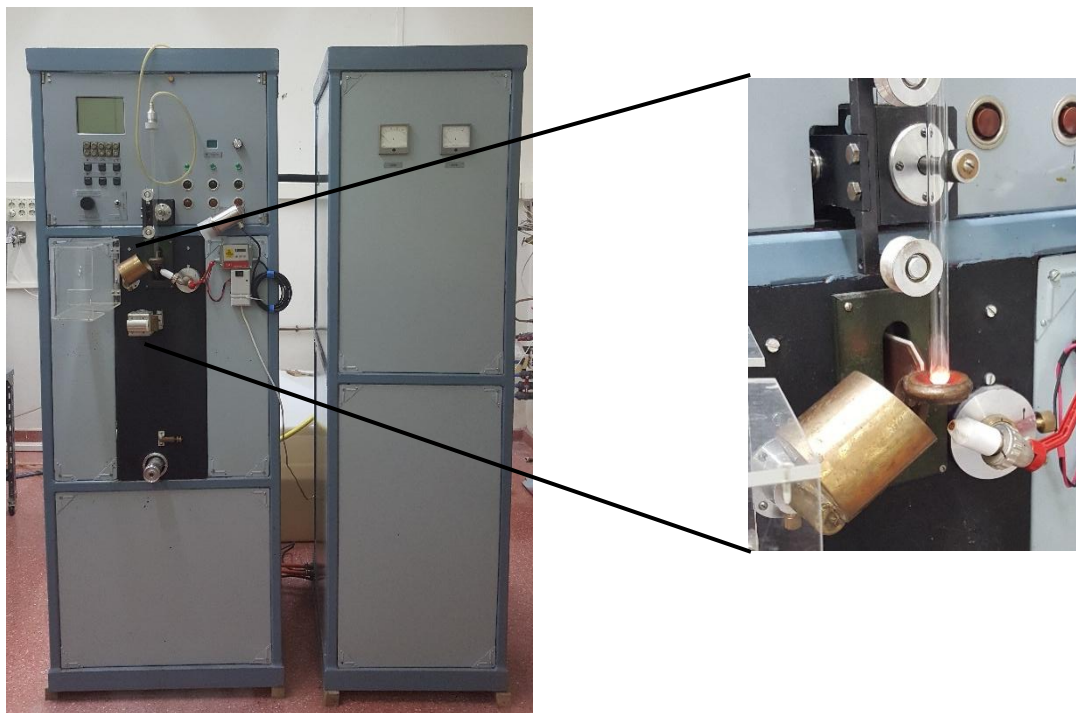
### 3.1.3 Microhilos recubiertos de vidrio

Un fragmento del lingote inicial se depositó dentro de un crisol de vidrio pyrex el cual a su vez se conecta a una tubería, la cual efectúa una succión del aire para evitar que se desfunde la aleación en el momento de la fundición. Al igual que en el sistema de *melt-spinning*, el crisol se coloca dentro de una bobina inductora, la diferencia radica en que esta bobina cuenta con una sola espira, como se observa en la Fig. 3.7, a través de la cual circula una corriente eléctrica y permite fundir al material. En cuanto la aleación comienza a fundirse (800 °C), el crisol se reblandece por la temperatura alcanzada dentro del mismo. El crisol junto con la muestra pasa a un estado viscoso, lo que permite introducir una varilla de pyrex en el fondo del crisol y tirar hacia abajo para la formación del hilo con núcleo metálico recubierto de vidrio. Los diámetros típicos para el núcleo metálico de estos microhilos son: 1  $\mu\text{m}$  - 30  $\mu\text{m}$  y el espesor del recubrimiento de vidrio es de 2  $\mu\text{m}$  - 10  $\mu\text{m}$ .

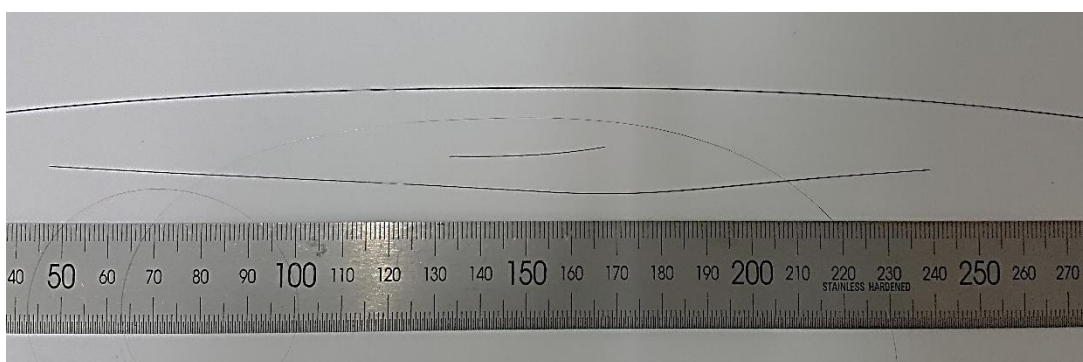
Típicamente en la obtención de microhilos cubiertos de vidrio, suelen enfriarse con un flujo de agua, alcanzando rapidezces de  $10^5$  K/s. En este caso, debido a la susceptibilidad a la oxidación por parte de la aleación, se procedió a enfriar a temperatura ambiente.

Se obtuvieron muestras que poseen distintos diámetros y longitudes como se puede apreciar en la Fig. 3.8. La variación en el diámetro por parte del núcleo del microhilo son considerablemente más grandes, los cuales oscilan entre 50  $\mu\text{m}$  - 300  $\mu\text{m}$  de diámetro en el núcleo metálico y 15  $\mu\text{m}$  - 100  $\mu\text{m}$  del recubrimiento de vidrio. Para los fines de estudio se consideraron los microhilos de 50  $\mu\text{m}$  de núcleo metálico. Con la finalidad de suprimir las fases secundarias presentes en los microhilos y realizar el estudio comparativo del

tratamiento térmico en las diversas geometrías de las aleaciones, los microhilos se recocieron a 310 °C durante 24 h en atmosfera inerte de Ar.



**Fig. 3.7.** Equipo de fabricación de microhilos recubiertos de vidrio.



**Fig. 3.8.** Microhilos recubiertos de vidrio del intermetálico MnBi con diferentes longitudes y diámetros.

## 3.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

### 3.2.1 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina.

Los rayos X se producen al hacer incidir sobre una placa metálica un haz de  $e^-$  acelerados mediante un potencial externo, el cual oscila entre 15 - 45 kV. Los  $e^-$  se originan del filamento incandescente, típicamente de Wolframio que actúa como cátodo, y una placa metálica constituye el ánodo. Posterior a la colisión de la corriente de electrones sobre el ánodo, se producen fotones de longitudes de onda correspondientes a los rayos x. Esta emisión de energía es consecuencia de que los  $e^-$  del haz poseen la energía necesaria para extraer otros  $e^-$  de los orbitales más profundos en los átomos metálicos del ánodo. Una vez producida esta ionización, electrones de los orbitales más externos decaen a esos orbitales profundos y se libera la energía en forma de radiación electromagnética:  $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$ , donde  $h$  es la constante de Planck,  $c$  es la velocidad de la luz y  $\lambda$  es la longitud de onda [126]. Por esta razón, la XRD se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (manteniendo la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio (Fig. 3.9). Debido a la simetría de la agrupación de átomos, la difracción del haz incidente, da lugar a un patrón de intensidades que pueden interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la Ley de Bragg [127-128].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación,  $d$  es la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo de incidencia [127-128].

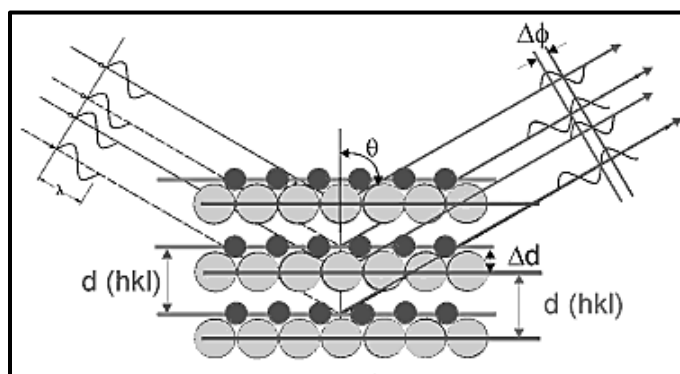
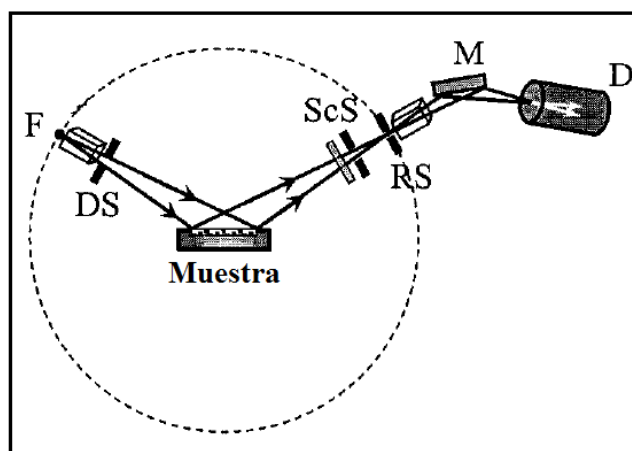


Fig. 3.9. Modelo de Bragg para describir la posición de los picos de un patrón de difracción [127].

La configuración típica de un difractómetro se puede apreciar en la Fig. 3.10. Usualmente, el intervalo de detección es de  $\theta - 2\theta$ , donde los haces incidentes y difractados forman el mismo ángulo  $\theta$  con la superficie de la muestra, mientras el haz difractado forma el ángulo  $2\theta$  con el haz incidente como se representa en el esquema de la propia figura.

El haz incidente pasa por al menos dos aberturas antes de alcanzar la muestra. La abertura de divergencia establece la apertura en el plano del haz incidente y la divergencia en el plano. Estas dos distancias permanecen constantes en cualquier ángulo de Bragg, y tanto el punto focal de la fuente de rayos X como la abertura receptora del detector se encuentran situados en la circunferencia de un círculo imaginario, que se conoce como círculo goniométrico. El radio del cilindro es idéntico al radio del goniómetro. Se puede emplear una ranura de dispersión adicional, situada antes de la abertura receptora, para reducir el fondo. La monocromatización del haz difractado es ventajoso porque se pueden suprimir los rayos fluorescentes (los cuales pueden ser bastante intensos en algunas combinaciones de muestras y energías de fotones,), reduciendo así el fondo [129].



**Fig. 3.10.** Esquema de equipo de difracción de rayos X y sus componentes; F- fuente de rayos X; DS – abertura divergente; ScS – abertura de dispersión (opcional); RS – abertura receptora; M – monocromador; D – detector [Adapt. 129].

En este estudio se obtuvieron los patrones de difracción del material con un difractómetro marca Siemens modelo D5000 (Fig. 3.11), utilizando una fuente de  $\text{Co-K}\alpha$  cuya longitud de onda es igual a  $1.7903 \text{ \AA}$ . Las mediciones se llevaron a cabo en un tiempo de 2 hrs., en un intervalo de medición del ángulo de incidencia de  $15.0^\circ$  a  $100.0^\circ$ , con un paso de  $0.020^\circ$  y un tiempo de medición de 1.7 s por paso. El voltaje de operación fue de 35 kV y la corriente de 20 mA.



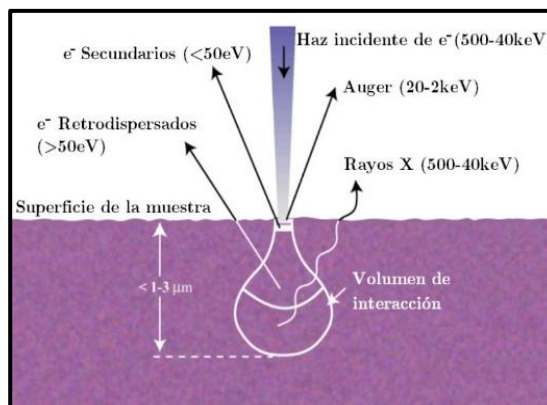
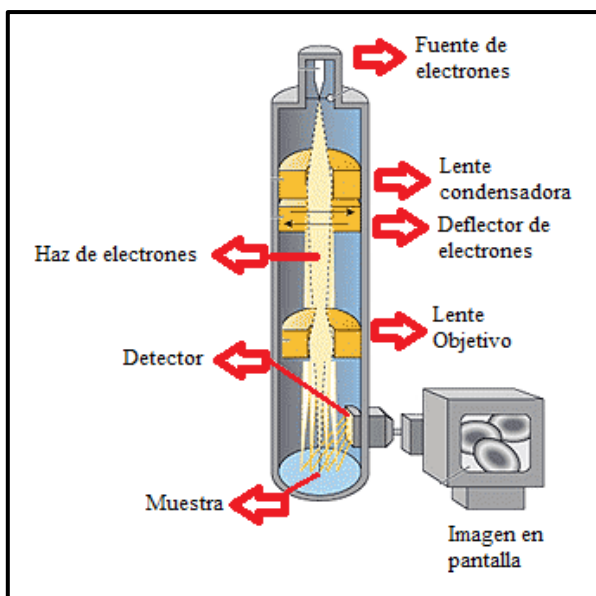
**Fig. 3.11.** Difractómetro Siemens D5000.

### 3.2.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) es un método de caracterización que podrá darnos una imagen y definir la topografía de la muestra.

El funcionamiento del SEM (Fig. 3.12), se basa en la aceleración de electrones, el cual, se produce a través de una diferencia de potencial (0.1-30 kV). El haz generado de electrones barre la superficie de la muestra, interactuando con su superficie (máximo unos pocos micrómetros). Una vez que el haz de electrones interactúa con la muestra, se emiten tres señales principales: electrones retrodispersos, electrones secundarios y rayos X característicos, representados esquemáticamente el volumen de interacción de las señales generadas, Fig. 3.13.





**Fig. 3.12** Componentes de microscopio electrónico de barrido. **Fig. 3.13.** Volumen de interacción de  $e^-$  [130].

En la fuente de electrones (filamento) se generan los electrones los cuales son acelerados mediante una diferencia de potencial. Estos electrones son enfocados inicialmente con la lente condensadora y posteriormente, el lente objetivo vuelve a ajustar el haz para enfocar una zona muy puntual en la muestra. Esta última, posee en su interior dos pares de bobinas, que generan un campo magnético, lo que permite que uno de los pares dirija el haz en la dirección “x” y el otro en la dirección “y”, de esta manera con movimientos rápidos por parte del haz de electrones, se irradia la muestra en un patrón llamado retícula. La misma señal que se aplica a las bobinas deflectoras, se utiliza para barrer en forma sincronizada el haz del tubo de rayos catódicos (CRT por sus siglas en inglés), produciéndose así una correlación punto a punto, entre la superficie de la muestra, que es barrida por el haz de electrones y la pantalla donde se observa la imagen [130].

A continuación, se detallan las señales principales, emitidas por el microscopio electrónico de barrido.

**Electrones secundarios:** se producen a partir de la emisión de los electrones del haz que pasa muy cerca del núcleo de un átomo de la muestra, proporcionando la suficiente energía a uno o varios de los electrones interiores para lograr salir de su órbita (Fig. 3.14). Estos electrones son de muy baja energía ( $< 50$  eV), por lo que deben encontrarse muy cerca de la superficie para poder escapar. Por ejemplo, cuando el haz de electrones cae en una superficie inclinada o un borde, hay más interacción con los electrones de la superficie y, por lo tanto, más electrones secundarios son liberados. Esta diferencia en el número de electrones secundarios se ilustra como un contraste en la imagen topográfica [131].

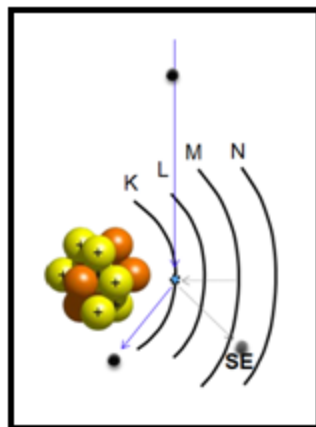


Fig. 3.14. Generación de electrones secundarios.

**Electrones retrodispersos:** A diferencia de los electrones secundarios, los retrodispersos (BSE, por sus siglas en inglés) poseen una mayor energía ( $> 50$  eV), lo que provoca que puedan salir de una mayor profundidad y llegar a la superficie de la muestra para ser colectados por el detector (Fig. 3.15). La intensidad de dicho efecto varía proporcionalmente con el número atómico de la muestra. Es decir, a mayor  $Z$ , mayor emisión de (BSE). Por tanto, las áreas con elementos con un valor de  $Z$  alto, se muestran con mayor contraste en la imagen. Por esta razón se utilizan para obtener un mapa con información sobre la composición superficial de la muestra (contraste químico).

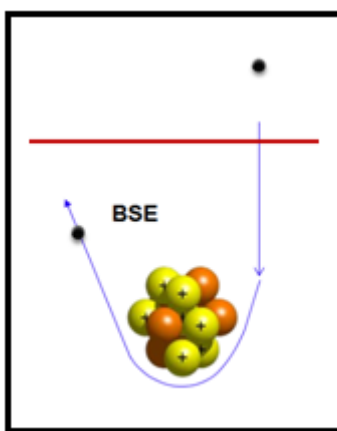


Fig. 3.15. Representación de producción de electrones retrodispersos.

**Rayos X:** Cuando un electrón secundario es expulsado del átomo, otro electrón más externo puede saltar hacia el interior para llenar este hueco, el exceso de energía también puede ser balanceada mediante la emisión de rayos X, Fig. 3.16; éstos son característicos de cada

elemento de la muestra, por lo que se utilizan para obtener información sobre la composición de la muestra. Los rayos X proporcionan información analítica de un volumen considerable de la muestra.

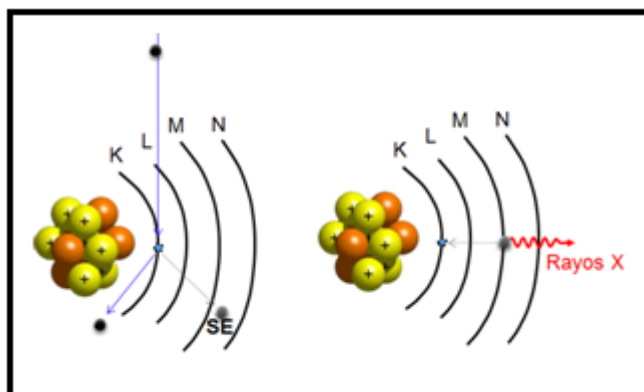


Fig. 3.16. Producción de rayos X.

### 3.2.2.1 Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS)

Una importante característica de la técnica de SEM es la posibilidad de proporcionar información acerca de la composición química de los elementos presentes, a través de un análisis cualitativo y cuantitativo. La señal que permite este estudio pertenece al espectro de emisión de rayos X.

En esta técnica se produce un efecto de dispersión inelástica. Es decir, el haz de electrones pierde energía al interactuar con la muestra. Un electrón acelerado interactúa en primera instancia con un átomo de la capa más externa, donde el enlace es más débil, posteriormente atraviesa la capa interna donde las interacciones electrón-núcleo actúan con mayor fuerza y, por último, se lleva a cabo la interacción con el núcleo atómico.

Cabe mencionar que, a mayor profundidad de penetración por parte del electrón en el átomo, mayor cantidad de energía perdida. Durante esta interacción el átomo queda ionizado, por lo que un electrón de un nivel más externo puede ocupar una vacancia generada durante la expulsión de otro electrón de la órbita, la diferencia de energía en estas transiciones se libera como radiación característica de rayos X. No todas las transiciones son posibles, en el caso de que haya que llenar un hueco en la capa K, la transición más probable será desde la capa L, debido a que ambas son capas adyacentes de energía. La radiación  $K\alpha$  siempre será más intensa que la  $K\beta$ . Sin embargo, la radiación  $K\beta$  tendrá mayor energía que la  $K\alpha$ , porque la diferencia de energía entre capas M-K ( $K\beta$ ) es mayor que la diferencia de energías entre las capas L-K ( $K\alpha$ ).



El equipo con el que se realizaron las mediciones fue un JEOL- J7600F con un detector INCA de la marca Oxford (Fig. 3.17). Esta técnica permite realizar análisis morfológicos aplicando microscopía correlativa. Todo esto permite una captura de imágenes con gran detalle y una información precisa acerca de la composición química (EDS) y la orientación cristalográfica de las inclusiones, así como tamaño de partícula y distribución de tamaño de nanoestructuras.



**Fig. 3.17.** Microscopio electrónico de barrido JEOL-7600F.

### 3.3 CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES MAGNÉTICAS

#### 3.3.1 Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

El magnetómetro de muestra vibrante (VSM por sus siglas en inglés) es un instrumento que mide con gran precisión el momento magnético de muestras de pequeñas dimensiones.

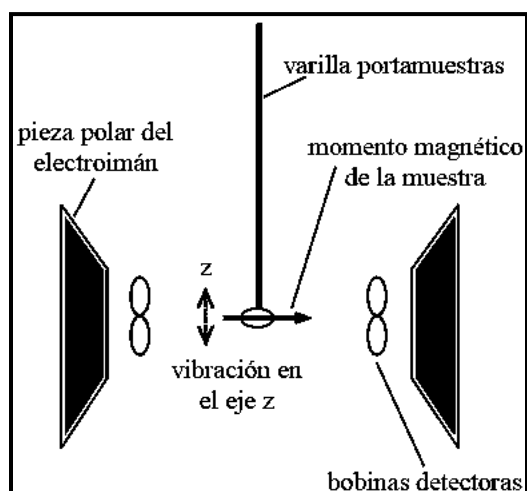


Fig. 3.18. Esquema del arreglo experimental de las muestras en el VSM.

En la figura 3.18 se esquematiza la configuración que se empleó para realizar las pruebas de caracterización magnética. Como se observa en la figura, la muestra se sujeta en el extremo de una varilla y se sitúa en el espacio que hay entre un arreglo existente entre los polos de un electroimán y las bobinas detectoras. El otro extremo del porta muestras está unido a un motor que hace vibrar verticalmente la muestra a una frecuencia conocida. La variación espacial del momento magnético de la muestra induce un voltaje en las bobinas detectoras proporcional a la frecuencia y amplitud de oscilación. Esta señal es detectada de manera síncrona por un *amplificador lock-in*. Mediante la comparación con una señal de referencia que tiene la misma frecuencia de oscilación, se extrae la componente principal, que es la componente proporcional al momento magnético.

La intensidad del campo magnético externo es aplicada por un electroimán alimentado por una fuente de corriente, y es medido mediante una punta Hall conectada al equipo de medición.

Si el momento magnético se encuentra orientado a lo largo del eje de las bobinas, la FEM inducida en las bobinas captadoras dependen del momento magnético  $m$  y la frecuencia de vibración:

$$e(x, t) = mS(x)\frac{dx}{dt} \quad (3.2)$$

donde  $S(x)$  es el factor de sensibilidad que depende sobre la geometría de la muestra, arreglo de bobinas, geometría del electroimán, etc. Considerando la vibración sinusoidal  $x(t) = X_0 \sin \omega t$ , el voltaje inducido es:

$$e(x, t) = mS(x)\omega X_0 \cos \omega t \quad (3.3)$$

El factor de sensibilidad se puede determinar de forma teórica, pero normalmente el equipo se calibra de forma práctica con un estándar. Comúnmente con una esfera de níquel de alta pureza, de un diámetro de algunos mm. Por ejemplo, 99.999% de pureza del Ni con un diámetro de 2.283 mm y una masa de 63.16 mg, que posee una temperatura de 298 K y un campo magnético de 398 kA/m y un momento magnético de  $3.47 \pm 0.01$  mAm<sup>2</sup>, que corresponde a la magnetización específica de 54.97 mAm<sup>2</sup>/g. Ciertamente, es de suma importancia usar una muestra con la misma geometría que el estándar que se emplea para realizar la calibración. No obstante, dicho factor también depende de la configuración de las bobinas colectoras, comúnmente bobinas Helmholtz. Sin embargo, en la actualidad se hace uso de electroimanes superconductores, imán permanente de Halbach o bobinas captoras modificadas para mejorar la sensibilidad de la muestra [132].

Por tanto, un VSM es en realidad un gradiómetro que mide la diferencia en la inducción magnética entre una región del espacio con o sin muestra. En consecuencia, da una medición directa de la magnetización  $M$ .

En la caracterización magnética de este estudio, se empleó un magnetómetro de muestra vibrante de la marca Quantum Design modelo MPMS3, véase Figura 3.19, aplicando un campo máximo de 30 000 Oe, al cual fueron sometidas nuestras muestras en condición de colada y con tratamiento térmico, con mediciones a diferentes temperaturas (100 K - 400 K) para la obtención de la magnetización de saturación  $M_s$  y campo coercitivo  $H_c$  de las aleaciones que se obtuvieron a través de los diversos procesos, previamente descritos.

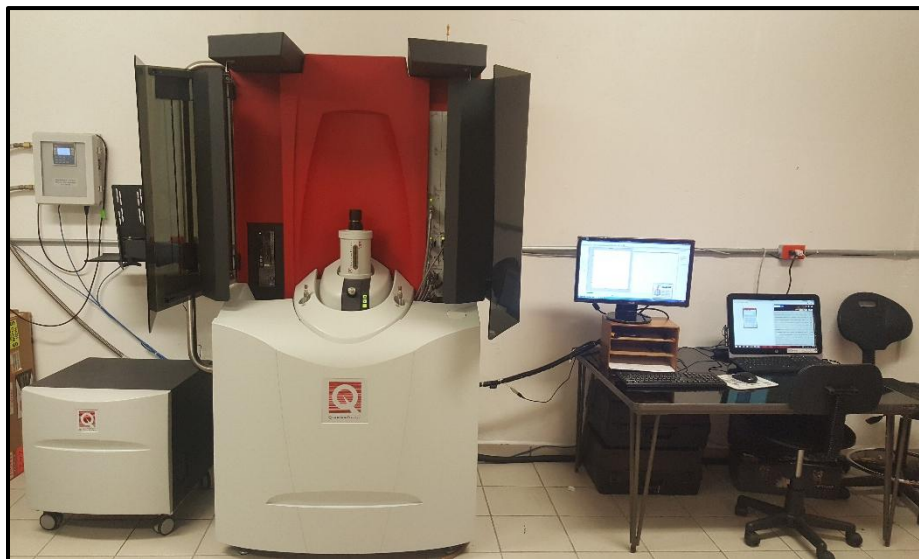


Fig. 3.19. Magnetómetro de Muestra vibrante Quantum Design MPMS3.

### 3.3.2 Análisis termogravimétrico magnético (mTGA)

En un análisis termogravimétrico (mTGA por sus siglas en inglés) una termobalanza registra continuamente la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente en forma lineal con el tiempo), bajo la acción de un campo magnético, mediante una interfaz para la adquisición de datos. Esto se ve representado en el diagrama de bloques de la Fig. 3.20.

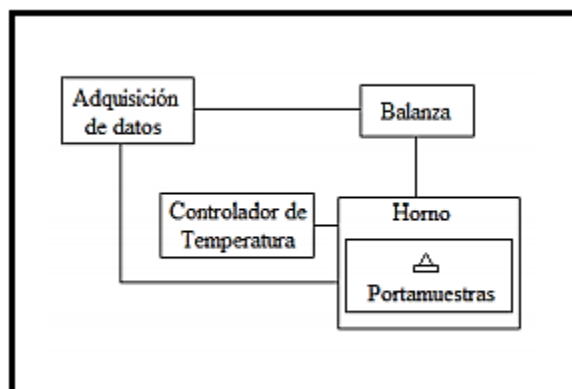
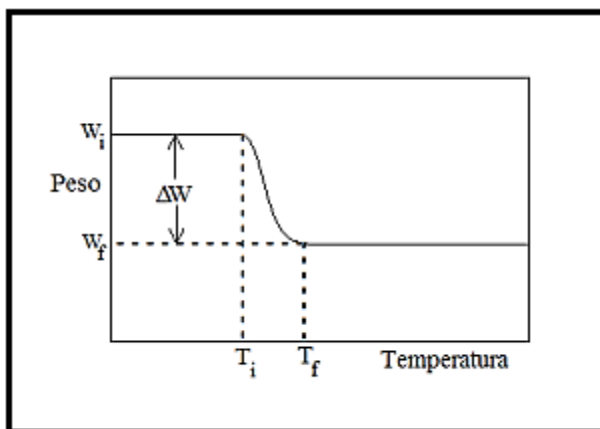


Fig. 3.20. Diagrama a bloques del equipo de medición para mTGA.

El esquema de la Fig. 3.21, se presenta la típica curva termogravimétrica TG, la cual representa la variación del peso ( $W$ ) como función de la temperatura ( $T$ ), proporcionando información sobre el mecanismo de descomposición, los parámetros cinéticos o las transiciones de fase.

Si la muestra es térmicamente estable, esta poseerá una masa y peso constante  $W_i$  y formará una meseta con un porcentaje en el cambio del peso igual a cero, paralela al eje de temperatura, desde la temperatura ambiente hasta una determinada temperatura  $T_i$ , en la que comienza la descomposición. La temperatura  $T_i$ , es la temperatura a la cual la masa alcanza una magnitud que la termobalanza puede detectar. La  $T_f$  es la temperatura a la cual el cambio en la masa alcanza un máximo, es decir, la transformación de fase se ha alcanzado, lo que corresponde al peso del residuo  $W_f$ . Los pesos  $W_i$ ,  $W_f$  y la diferencia  $\Delta W$  son propiedades fundamentales de la propia muestra y pueden ser utilizados en cálculos cuantitativos para los cambios de composición. En contraste,  $T_i$  y  $T_f$  dependen de variables tales como: velocidad de calentamiento, la naturaleza del sólido y la atmosfera de trabajo.

La variación de descomposición en un material se incrementa con la disminución de la velocidad de calentamiento y no solo depende de la temperatura sino también del tiempo. [133]. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición.



**Fig. 3.21.** Representación de un termograma de descomposición en forma escalonada.

En el caso de muestras magnéticas, el campo magnético se aplica mediante un imán colocado justo debajo de la muestra, en la base de la termobalanza. La atracción del imán sobre la muestra es registrada como un aumento en el peso del material y, conforme aumenta la temperatura, dicha atracción va disminuyendo paulatinamente debido al debilitamiento del estado ferromagnético del material hasta la temperatura de Curie ( $T_c$ ), en la que la muestra pasará al estado paramagnético donde el imán deja de atraer a la muestra,

lo que se registra en el equipo como pérdida de peso. La temperatura a la que ocurre esta disminución notable de peso es en  $T = T_c$ .

Las mediciones experimentales se realizaron en una termobalanza TA Q500HR (Fig. 3.22), en el intervalo de temperatura de 100 °C hasta 400 °C a una velocidad de 10 °C/min.



Fig. 3.22. Termobalanza TA Q500HR.

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE CILINDROS MnBi

#### 4.1.1 Difracción de rayos X (XRD)

En la Fig. 4.1 se puede observar el patrón de XRD correspondiente a la aleación obtenida por el proceso de colada por succión en molde de cobre antes de ser recocida (es decir, en “condición de colada”). La muestra se pulió antes de ser colocada en el difractómetro de rayos X. El patrón de difracción resultante está constituido principalmente por los picos correspondientes a las fases Bi, Mn y LTIP-MnBi, de acuerdo a las fichas ICDD [00-044-1246], [01-089-2412] y [03-065-8733], respectivamente.

A partir de los picos más intensos, se determinaron los parámetros de celda experimentales, los cuales son:  $a = 4.305 \text{ \AA}$  and  $c = 6.128 \text{ \AA}$ , mostrando un volumen en la celda unitaria de  $V = 98.37 \text{ \AA}^3$ . Estos resultados son consistentes con los reportados en la ficha ICDD [03-065-8733] ( $a = 4.305 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.118 \text{ \AA}$  y  $V = 98.19 \text{ \AA}^3$ ). La presencia de estas fases se puede atribuir al hecho de que, durante el proceso de enfriado, el Bi tiende a nuclear a partir del líquido subenfriado antes de la formación de la fase peritética de LTIP-MnBi [55-56], mientras que el Mn segregado se favorece, debido a la presencia de Mn-Bi + zona de *liquidus* durante la reacción peritética. La presencia de fases secundarias tales como Mn y Bi, han sido reportada en trabajos previos por Kavita et al. [90] y D. T. Zhang et al. [56] en aleaciones en formas de cintas y por V. Basso et al. en aleaciones MnBi por enfriado rápido [134].

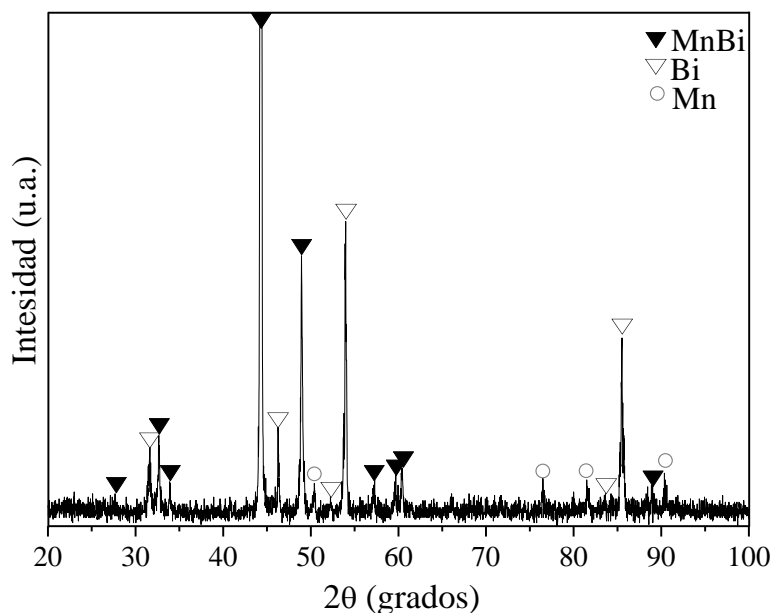


Fig. 4.1. Patrón de rayos X de la aleación MnBi en condición de colada.

La Fig. 4.2 muestra el patrón de DRX de la aleación tratada térmicamente a 310 °C por 24 h dentro de una ampolla de cuarzo sellada en atmosfera de Ar. En este patrón se puede observar claramente que existe como componente estructural principal la fase LTIP-MnBi y que los picos pertenecientes a la fase secundaria de Bi desaparecen como consecuencia del tratamiento térmico.

Cabe mencionar que se puede observar todavía una fase secundaria minoritaria perteneciente a  $\text{Bi}_{24}\text{Mn}_2\text{O}_{40}$ , lo que refleja la susceptibilidad de la aleación a la presencia del oxígeno. Posterior al tratamiento térmico, se incrementó la cantidad de la fase intermetálica MnBi, debido al mezclado del Bi segregado con Mn para formar dicha fase. Sin embargo, una vez que el Bi se agotó en el fundido, el Mn restante se segregó heterogéneamente en la forma de  $\alpha\text{Mn}$ .

Los parámetros de red y el volumen de la celda unitaria calculados para la aleación, mostraron un ligero decremento, en comparación con la aleación en condición de colada ( $a = 4.289 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.130 \text{ \AA}$  and  $V = 97.73 \text{ \AA}^3$ ). Esta ligera relajación observada para los parámetros en la celda unitaria ha sido reportada para aleaciones similares posteriores al tratamiento térmico [135].



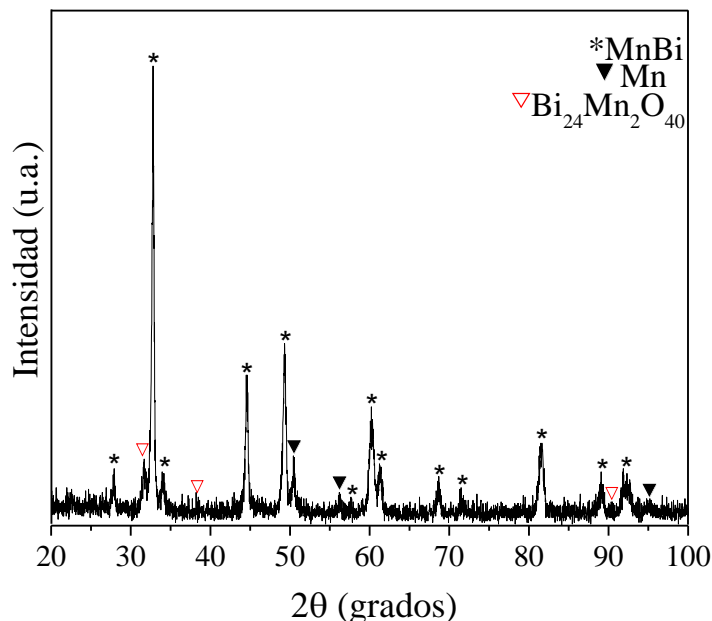


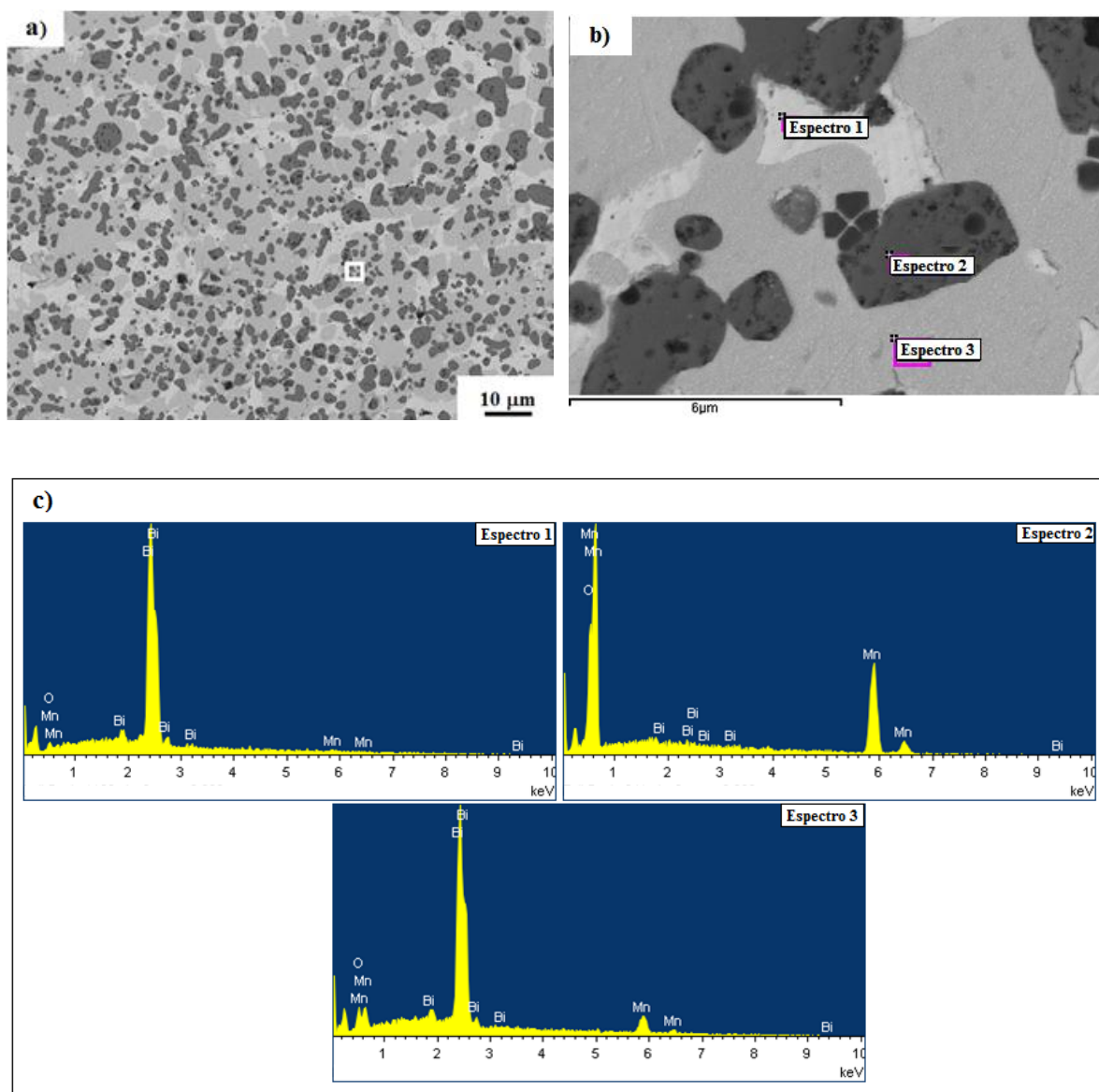
Fig. 4.2. Patrón de difracción de rayos X de la aleación MnBi posterior al tratamiento térmico a 310°C/24h.

#### 4.1.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Las micrografías de SEM para la aleación en condición de colada se muestran en la Fig. 4.3a. Se puede observar que la aleación en esta condición tiene una morfología de plaquetas y otras semi esféricas en algunas regiones de la propia muestra, lo cual es congruente con reportes previos para aleaciones MnBi [69, 136]. En la Fig. 4.3b se observan claramente tres regiones: zonas con precipitados dispersos de color oscuro, sobre una región gris oscuro compartida con pequeñas regiones gris claro. El EDS mostró que tales regiones corresponden a Mn, Bi y LTIP-MnBi, respectivamente. La formación de la fase ferromagnética LTIP en condición de colada, conlleva la precipitación de la fase HTP ( $Mn_{1.08}Bi$ ) o QHTP, las cuales pueden servir como precursores para estabilizar y promover la transformación microestructural en la aleación.

Los espectros correspondientes a cada una de las zonas localizadas, se encuentran marcadas como espectro 1, 2 y 3 en la Fig. 4.3c. Las intensidades de los picos de Bi y Mn varían para cada una de las zonas, lo que muestra claramente que el Mn está presente en las zonas oscuras (espectro 2). Además, se pueden observar picos pequeños de Bi en ésta misma área, pero con mayor intensidad en la zona menos oscura que señala el espectro 1 (gris claro). También se encontró la presencia de oxígeno, principalmente en las zonas más oscuras. Esto permite considerar que el Mn es el causante de la oxidación del material debido a que éste elemento tiene gran afinidad para reaccionar con el oxígeno. Mientras la zona intermedia analizada mediante el espectro 3 (gris oscuro) evidencia la presencia de la fase

MnBi, debido a la presencia de ambos elementos en la zona y al contraste que se observa en la micrografía.

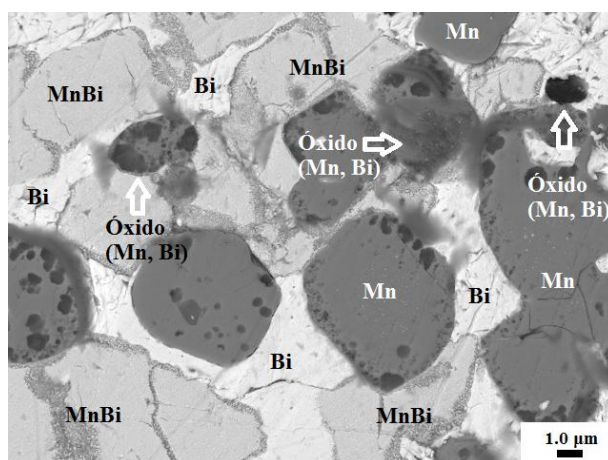


**Fig. 4.3.** a) micrografía de SEM para la aleación en condición de colada, mostrando zonas de la fase LTIP y zonas segregadas correspondientes a Mn y Bi, b) imagen ampliada a partir del cuadro marcado en blanco, c) espectros EDS correspondientes a las zonas Bi, Mn y LTIP, respectivamente.

En esta fase de MnBi, se observa que en toda la muestra presenta partículas de Mn no disueltas, las cuales se encuentran incrustadas en una matriz diamagnética rica en Bi. Claramente, la rapidez de enfriamiento mediante el proceso de colada por succión en molde de cobre no es lo suficientemente alta para evitar que el Mn se precipite como fase

segregada. Las áreas MnBi mostraron tamaños variables, es decir, con longitudes entre 2.0 y 6.0  $\mu\text{m}$ , mientras que las zonas Mn y Bi mostraron longitudes entre 5.0 y 3.0  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

Algunas zonas de las inclusiones de Mn muestran un contraste más oscuro (Fig. 4.4), esto se debe a la presencia de óxido de (Mn, Bi). Para poder explicar mejor la microestructura de la aleación, retomaremos el diagrama de fases explicado en el capítulo 1. El Mn se encuentra en fase líquida para temperaturas por encima de 1100 °C y para enfriar por debajo de la temperatura eutéctica (291°C), la aleación contendrá una menor cantidad de Bi segregado, promoviendo la formación de LTIP-MnBi. Sin embargo, a medida que la aleación comienza a enfriarse desde la zona líquida a la temperatura peritética 355 °C, la segregación de Mn se produce de manera asociada a una zona líquida rica en Bi, lo que favorece a su precipitación junto con la fase intermetálica MnBi. Una vez que se alcanza la temperatura peritética, provoca que la aleación MnBi comience a solidificarse, dejando zonas ricas de Bi.

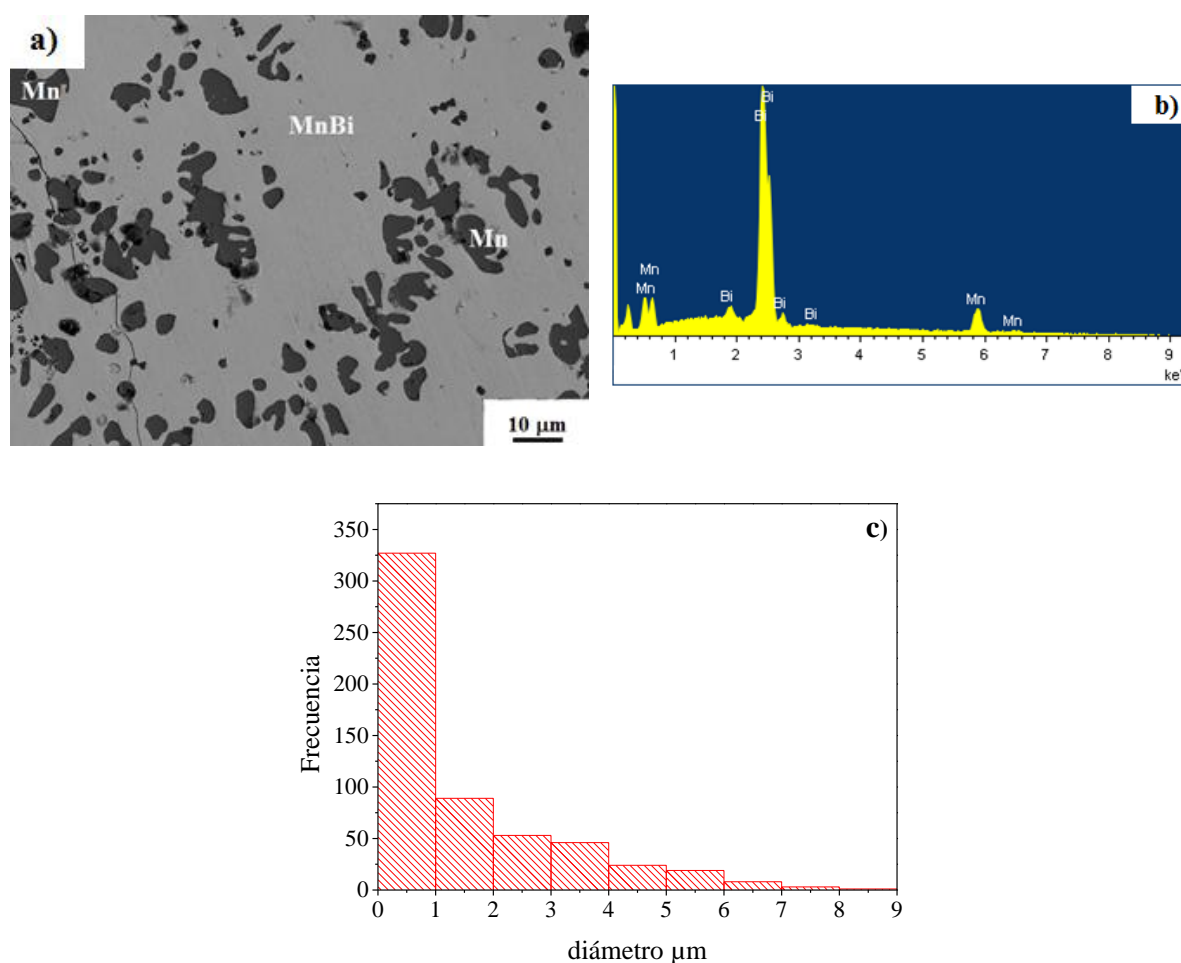


**Fig. 4.4.** Micrografía de SEM mostrando áreas pertenecientes a Mn, Bi y LTIP-MnBi.

Por su parte, la microestructura de la muestra recocida (es decir, la muestra con tratamiento térmico de 310 °C por 24h, Fig. 4.5a) indica claramente que las zonas de Bi puro se suprimieron, mientras que las zonas correspondientes a Mn permanecen en su mayoría en forma de estructuras dendríticas. De igual manera se muestra en la Fig. 4.5b el espectro de EDS correspondiente al intermetálico MnBi. A partir de la micrografía de SEM se obtuvo el histograma de las partículas segregadas de Mn (Fig. 4.5c) mediante el programa ImageJ [137], a partir del cual se determinó el tamaño promedio de partícula, el cual resultó en un tamaño promedio de  $1.41 \pm 0.6 \mu\text{m}$ . Dichas partículas (Mn) se encuentran incrustadas en la matriz de la fase LTIP-MnBi. Esto se debe a la transformación de la fase HTP a LTIP

después del tratamiento térmico, la cual debe llevarse a cabo por debajo de los 340 °C, para promover la difusión de más átomos de Mn en sitios de la red del Bi para formar la fase del intermetálico [138].

En la Fig. 4.5a es notorio el crecimiento de las áreas con la fase MnBi, las cuales presentan una distribución uniforme en el intervalo de 30-50 µm. También se identificaron algunas áreas de óxido (Bi, Mn), lo cual concuerda con los resultados obtenidos por XRD. La presencia de estos óxidos se puede atribuir a las pequeñas cantidades de oxígeno remanente en la ampolla de cuarzo, que pudo reaccionar con los átomos de Mn y Bi al llevar a cabo el tratamiento térmico.



**Fig. 4.5.** a) Micrografía de SEM para la aleación MnBi con tratamiento térmico a 310 °C por 24h, b) espectro de EDS correspondiente al intermetálico MnBi c) histograma correspondiente a las partículas de Mn segregadas, cuyo tamaño promedio se determinó en  $1.41 \pm 0.6 \mu\text{m}$ .

## 4.2 PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Un aspecto muy importante para el desarrollo de aleaciones magnéticas duras adecuadas para el diseño de imanes permanentes de alto rendimiento es la descripción detallada de los mecanismos de coercitividad que rigen el endurecimiento magnético del material. En este sentido, los principales enfoques para describir la coercitividad ( $H_c$ ) en materiales magnéticos son los procesos de nucleación de dominios inversos y el anclaje de paredes de dominio magnético. Para el primer caso, el desarrollo de valores grandes de  $H_c$  se basa en el campo de nucleación ( $H_N$ ) necesario para dar inicio a la inversión de la magnetización, la cual se produce generalmente en la frontera de grano, o en granos de fases secundarias no magnéticas, o bien en defectos tales como vacancias, dislocaciones o fronteras de grano [106]. Por su parte, el anclaje de las paredes del dominio depende del tamaño y la morfología de las fases presentes en la microestructura del material. En este sentido, la longitud crítica  $L_{crit}$  para la formación de dominios magnéticos está dada por la siguiente expresión [106]

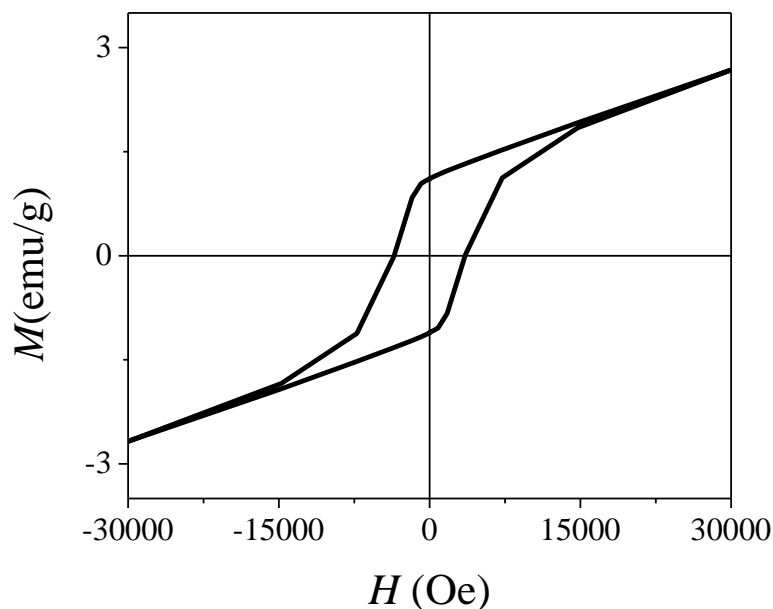
$$L_{crit} = \frac{72}{\mu_0 M_s^2} \sqrt{AK_1} \quad (4.1)$$

Donde  $A$  corresponde a la constante de intercambio del material y  $K_1$  a la constante de anisotropía magnetocristalina del material. Si la fase magnética tiene una longitud característica  $L > L_{crit}$ , los dominios magnéticos aparecerán como parte de la estructura magnética con el fin de disminuir la energía magnetostática total del material. Para el caso de la fase LTIP-MnBi, con  $M_s = 0.73$  T,  $A = 2.86 \times 10^{-11}$  J/m y  $K_1 = 0.90 \times 10^6$  J/m<sup>3</sup> [106],  $L_{crit}^{MnBi} = 0.864$   $\mu$ m. La formación de paredes de dominio magnético promoverá un mecanismo de coercitividad por medio de su anclaje en los defectos de la microestructura de los materiales, tales como inclusiones, fases no magnéticas secundarias, vacancias, fronteras de grano o interfaces, donde las propiedades magnéticas intrínsecas ( $K_1$ ,  $A$  o  $M_s$ ) se reducen o incluso, desaparecen [139]. El hecho de que existan paredes de dominio magnético que pueden o no anclarse en defectos microestructurales, no excluye que esté presente también el mecanismo de nucleación de dominios invertidos, el cual, de hecho, puede prevalecer sobre al anclaje de paredes como mecanismo dominante de coercitividad.

En las secciones siguientes se describe el mecanismo de coercitividad para la aleación en condición de colada y la aleación templada en el contexto del proceso de nucleación de dominios inversos y como resultado del anclaje de paredes de dominio, respectivamente.

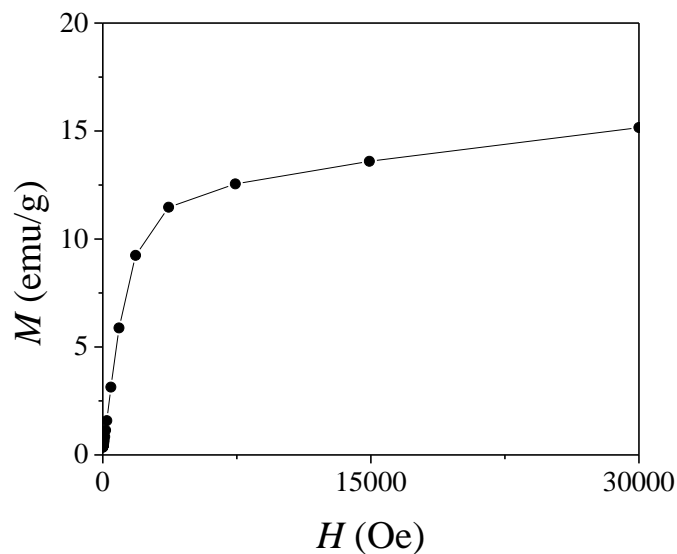
### 4.2.1. Curvas de magnetización (VSM)

En la Fig. 4.6 se muestran el ciclo de histéresis medido a temperatura ambiente para la aleación MnBi en condición de colada. La muestra sin tratamiento térmico muestra propiedades magnéticas duras, caracterizadas por un campo coercitivo  $H_c = 3600$  Oe y una magnetización de saturación ( $M_s$ ) de 2.7 emu/g, el campo aplicado máximo fue de 30 000 Oe.



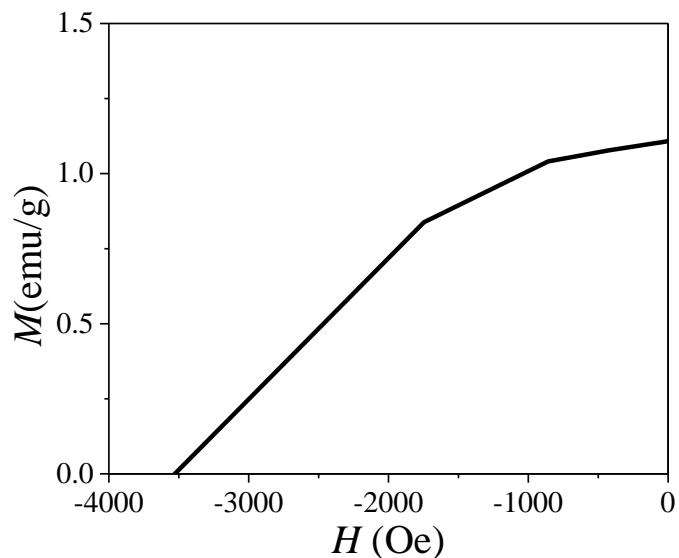
**Fig. 4.6.** Ciclo de histéresis para la aleación MnBi en condición de colada.

En la Fig. 4.7 se muestra la curva inicial de magnetización para la aleación MnBi en condición de colada. Cabe destacar en esta curva que para campos aplicados  $H < 5000$  Oe, la susceptibilidad magnética inicial  $\chi_m = M/H$ , vista como la pendiente de la curva  $M(H)$ , se ve muy pronunciada, lo que indica que las paredes de dominio magnético se mueven con facilidad en las zonas de fase LTIP, en virtud de que dichas zonas no presentan inclusiones donde pudieran anclarse (Figs. 4.3 y 4.4), lo que a su vez resulta en un aumento rápido de la  $M$  (y por ende, en un valor alto para la  $\chi_m$ ). Por tanto, al no haber anclaje de paredes de dominio, es claro que el mecanismo de coercividad que explica el valor significativo de campo coercitivo observado en esta aleación es la nucleación de dominios invertidos [120]. Este mecanismo se discute en detalle en los párrafos subsecuentes.



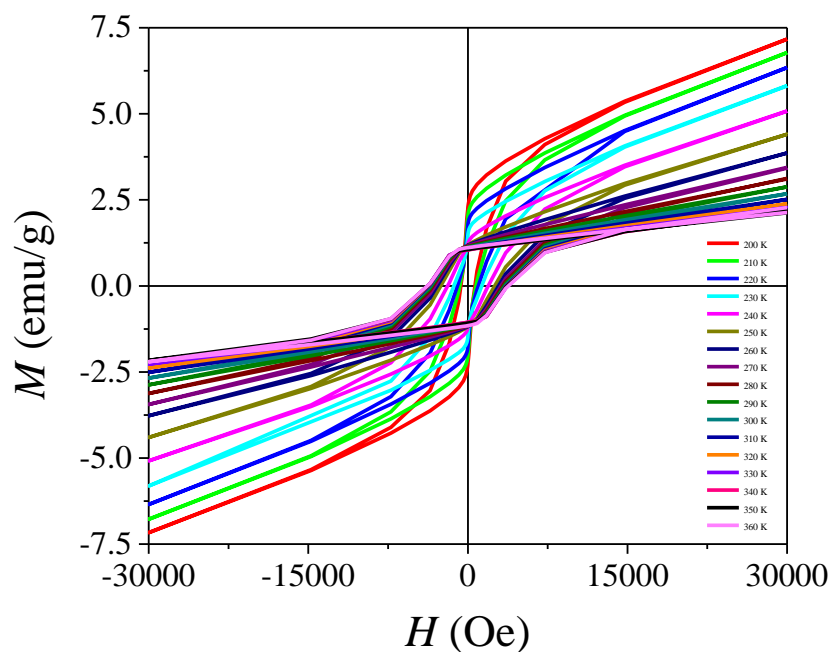
**Fig.4.7.** Curva inicial de magnetización para la aleación MnBi en condición de colada.

Por su parte, en la Fig. 4.8 se observa el segundo cuadrante de la curva de histéresis (zona de desmagnetización) para la aleación en condición de colada. Se aprecian tanto  $H_c$  como la magnetización de remanencia ( $M_r$ ) de 1.1 emu/g. Como ya se mencionó, el campo coercitivo, siendo una propiedad magnética extrínseca, depende marcadamente de las características microestructurales (tamaño de grano, defectos puntuales, límites de grano, inclusiones, esfuerzos de tensión/compresión internos, fases secundarias no magnéticas) [139], así como de propiedades intrínsecas, como la anisotropía magnetocristalina [106]. La presencia de una fase intergranular no magnética de Bi entre las zonas de LTIP-MnBi causan un efecto de dilución en el momento magnético total de la aleación, lo que resulta en un valor bajo de  $M_s$ .



**Fig. 4.8.** Curva de desmagnetización  $M$ - $H$  para la aleación MnBi en condición de colada.

Por su parte, los ciclos de histéresis de la muestra medida a diferentes temperaturas se muestran en la Fig. 4.9, para el intervalo de 200 K a 360 K. Se puede apreciar claramente que el campo coercitivo aumenta con respecto al incremento de la temperatura y alcanza un valor máximo de 4045 Oe a  $T = 360$  K.

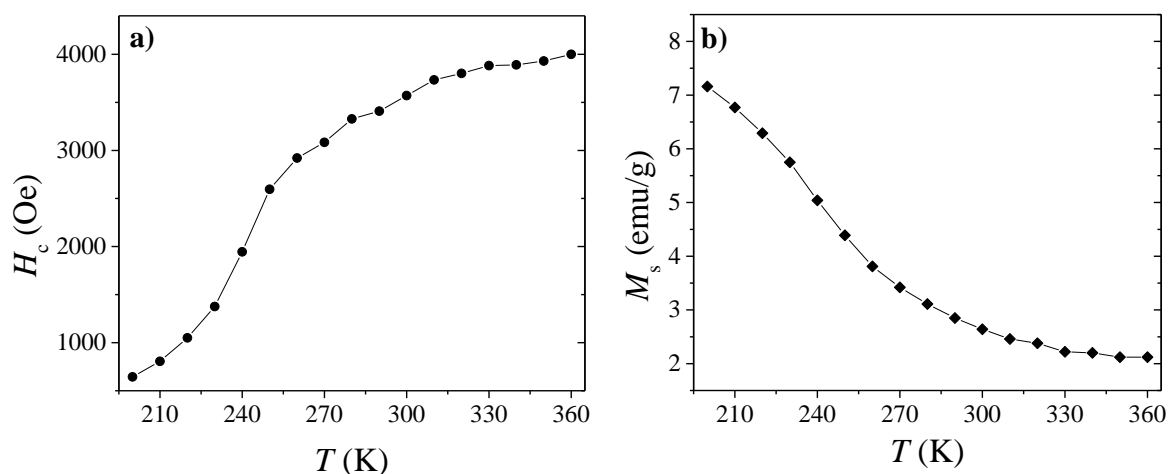


**Fig. 4.9.** Curvas  $M(H)$  medidas en el intervalo de temperatura 200 - 360 K.



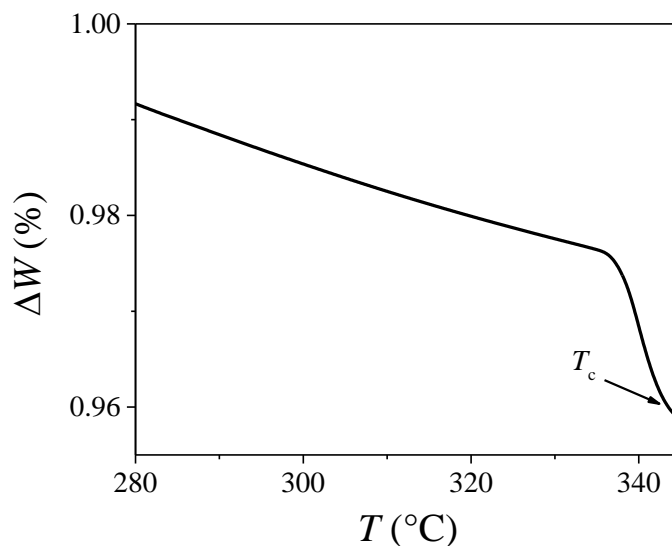
Las propiedades magnéticas asociadas a las curvas de histéresis de la Fig. 4.9, a saber,  $M_s$  y  $H_c$  dependen marcadamente de la temperatura, tal y como se ilustra en la Fig. 4.10, en la que  $H_c$  manifiesta un comportamiento creciente con el incremento de la temperatura, es decir, presenta un endurecimiento magnético conforme la aleación se va calentando, llegando a alcanzar 4000 Oe de coercitividad a 360 K, Fig. 4.10a. Este comportamiento se puede explicar en términos de la tendencia creciente de la constante de anisotropía magnetocristalina  $K_1$ , la cual se describe más adelante.

Por otro lado, la  $M_s$  va aumentando progresivamente conforme la muestra se enfría hasta alcanzar 7.16 emu/g a 200 K, Fig. 4.10b. El aumento gradual de  $M_s$  con la temperatura decreciente tiene que ver con la disminución progresiva de la agitación térmica, la cual favorece una mayor interacción de acoplamiento por intercambio entre los momentos magnéticos y, por tanto, un valor mayor de magnetización.



**Fig. 4.10.** Gráficas en función de la temperatura de la aleación MnBi en condición de colada para; a) campo coercitivo  $H_c$ , b) magnetización de saturación  $M_s$ .

La Fig. 4.11 muestra la curva termogravimétrica (MTGA) para la aleación en condición de colada en la que se observa la variación de peso  $\Delta W$  en función de la temperatura. La caída marcada en  $\Delta W$  que se observa en la gráfica a 344 °C corresponde a la transición de Curie ( $T_c$ ) del material. Este valor de  $T_c$  coincide plenamente con la transición reportada para el intermetálico MnBi [52, 6].



**Fig. 4.11.** Curva MTGA mostrando la transición de Curie a 344 °C para la aleación MnBi en condición de colada.

En el marco del mecanismo de coercitividad controlado por nucleación de dominios inversos, es posible explicar el desarrollo de valores altos de  $H_c$  en términos del campo de nucleación ( $H_N$ ) necesario para iniciar la inversión de la magnetización después de saturar magnéticamente el material. Esta inversión puede iniciar en los defectos cristalinos (sitios vacantes, dislocaciones) o microestructurales (interfaces con fases secundarias no magnéticas o fronteras de grano). Para la aleación MnBi en condición de colada, el inicio de la inversión de la magnetización (o desmagnetización) ocurre en la interface entre la fase magnética LTIP y las áreas circundantes no magnéticas, ya que, en tales interfaces, ocurre una reducción significativa de la constante  $K_1$ , la cual facilita la nucleación de dominios inversos. De acuerdo con Kronmüller [106], es posible incorporar el efecto de los defectos microestructurales presentes en material en una ecuación para calcular  $H_c$ , la cual está dada por:

$$H_c = H_N^{min} \alpha_K - N_{eff}(\mu_0 M_s) \quad (4.2)$$

Donde  $H_N^{min}$  representa el campo mínimo de nucleación ( $H_N^{min} = K_1/M_s$ ),  $\alpha_K$  es un parámetro microestructural que representa la reducción de  $K_1$  en la superficie de las regiones no magnéticas y  $N_{eff}$  es un factor de desmagnetización efectivo promedio, el cual describe los campos internos que influyen en la desmagnetización local de los granos. Esta ecuación ha demostrado con éxito el comportamiento magnético para la coercitividad en imanes de tipo Nd-Fe-B [140-141] cuyas características microestructurales son equivalentes a la presente aleación MnBi en condición de colada.

Teniendo en cuenta las propiedades intrínsecas para la fase MnBi ( $M_s = 0.73$  T y  $K_1 = 0.90 \times 10^6$  J/m<sup>3</sup>) tenemos que su campo mínimo de nucleación es de  $H_N^{\min} = 15411$  Oe. Este valor representa el campo de desmagnetización necesario para iniciar la nucleación de dominios inversos en el material. Si no hubiera defectos en la microestructura del material, el campo coercitivo esperado en la fase MnBi sería de 15411 Oe, el cual es al menos cuatro veces mayor que el valor experimental observado (de 3600 Oe, Fig.4.6). Esta discrepancia se conoce como “paradoja de Brown” [106].

Como ya se ha mencionado en párrafos anteriores, la presencia de defectos cristalinos (sitios vacantes, dislocaciones) o microestructurales (interfaces con fases secundarias no magnéticas o fronteras de grano) donde las propiedades intrínsecas ( $K_1$ ,  $A$ ,  $M_s$ ) presentan una disminución significativa, constituyen zonas que facilitan la nucleación, es decir, que dicha nucleación ocurre a valores de campo externo notoriamente menores al campo de nucleación ideal  $H_N^{\min}$ , lo que a su vez afecta el campo coercitivo del material. Este deterioro se incorpora en la Ecuación de Kronmüller (Ec.4.2) a través de los parámetros  $\alpha_K$  y  $N_{\text{eff}}$ , los cuales, al no depender de la temperatura, es posible utilizarlos como factores de ajuste en dicha Ec. 4.2. Considerando la variación de los parámetros de  $\alpha_K$  (0.89 – 0.93) y  $N_{\text{eff}}$  (1.0 – 5.0) reportados en la literatura para aleaciones magnéticas duras con microestructura equivalente [142], se proponen los valores  $\alpha_K = 0.91$  y  $N_{\text{eff}} = 1.45$ , para obtener  $H_c = 3506$  Oe, lo cual resulta muy cercano al  $H_c$  experimental (de 3600 Oe) de la aleación MnBi en condición de colada.

La ecuación de Kronmüller también permite explicar el incremento progresivo de  $H_c$  conforme aumenta la temperatura (Fig. 4.10), en virtud de que  $K_1$  aumenta en función de la temperatura [52, 79], como se ilustra en la Figura siguiente

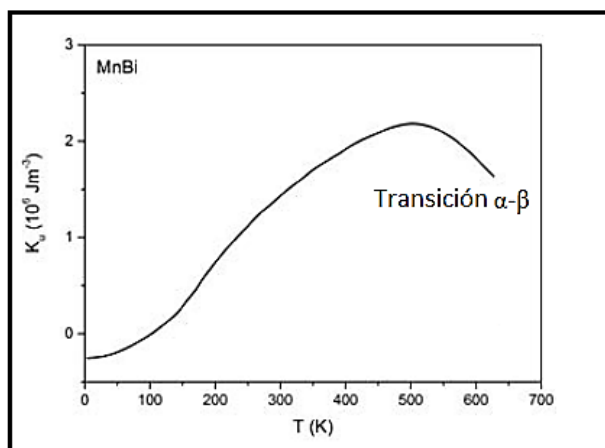
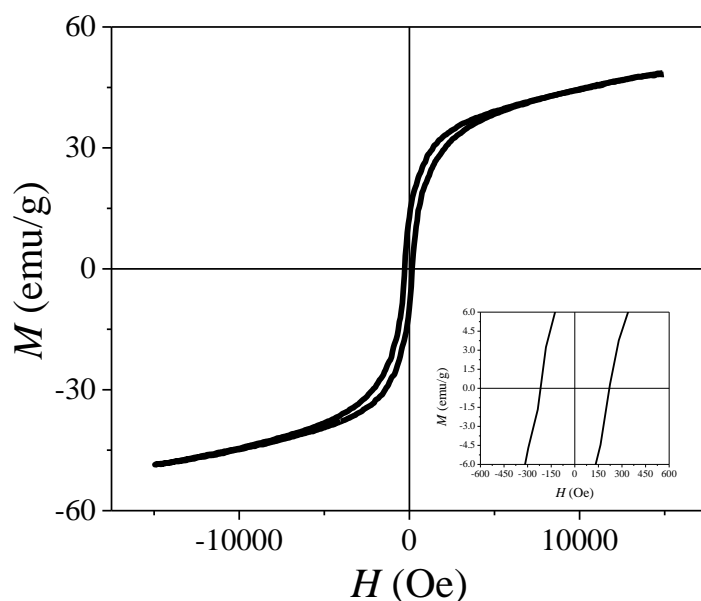


Fig. 4.12. Gráfica de  $K_1$  en función de la temperatura para la fase LTIP-MnBi [Adapt. 79].

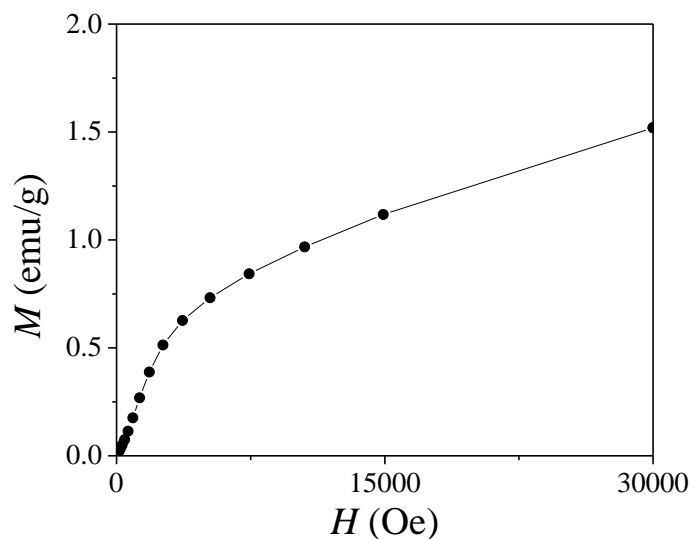
Por tanto, al aumentar el valor de  $K_1$  con la temperatura, el campo de nucleación  $H_N^{\min}$  ( $=K_1/M_s$ ), aumenta y, en consecuencia, el  $H_c$  también aumenta.

Por su parte, la aleación con tratamiento térmico presenta un notable incremento en la  $M_s$  (48 emu/g), como se muestra en el ciclo de histéresis de la Fig. 4.13, así como una fuerte disminución de  $H_c$  ( $\approx 200$  Oe, recuadro Fig. 4.13). El incremento de la  $M_s$  se puede atribuir al aumento significativo de la fracción de volumen de la fase LTIP-MnBi que resulta del recocido a 310 °C por 24h



**Fig. 13.** Ciclo de histéresis para la aleación MnBi con tratamiento térmico a 310 °C por 24h. El recuadro muestra el  $H_c$  de LTIP-MnBi.

En la Fig. 4.14 se despliega la curva inicial de magnetización para la aleación MnBi recocida. Para campos  $H < 5000$  Oe, la pendiente de la curva  $M(H)$  (es decir, la  $\chi_m$ ) es notoriamente menos pronunciada comparada con las aleaciones en condición de colada. Esta reducción significativa en  $\chi_m$  indica que las paredes de dominio magnético se están anclando en las inclusiones de Mn (ver Fig. 4.5), lo que produce un cambio en  $M$  más lento (comparado con la aleación sin tratamiento térmico) y, por tanto, sugiere que el mecanismo de coercitividad cambió de nucleación a anclaje de paredes, como se discute con más detalle en los párrafos siguientes.

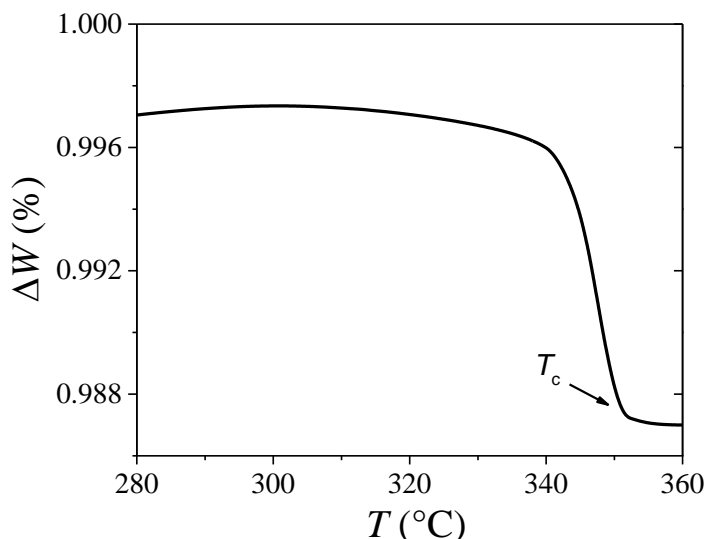


**Fig. 4.14.** Curva de magnetización inicial para la aleación MnBi con tratamiento térmico a 310 °C por 24h.

La Fig. 4.15 muestra la curva termogravimétrica para la aleación con tratamiento térmico. La forma escalonada de la gráfica indica que la  $T_c$  ocurre a 352 °C, lo que implica un ligero incremento respecto a la aleación LTIP-MnBi en condición de colada. El incremento puede asociarse al decremento en el parámetro de red de la celda, el cual se determinó mediante rayos X. Esta correlación es posible en virtud de que la  $T_c$  es proporcional al parámetro de red  $a$  como lo sugiere la siguiente ecuación para  $T_c$  en la aproximación de campo medio [142]:

$$T_c = \frac{Aaz}{3K_B} \quad (4.3)$$

Donde  $A$  es la constante de intercambio,  $K_B$  es la constante de Boltzman ( $K_B = 1.3806 \times 10^{-23}$  J/K) y  $z$  es el número de coordinación. De forma adicional, cabe señalar que la constante  $A$  también es muy susceptible a las distancias interatómicas, por lo que cualquier variación en los parámetros de red puede influir notoriamente en los valores de  $T_c$  [142].



**Fig. 4.15.** Curva termogravimétrica para la aleación MnBi recocida a 310 °C por 24h.

El cambio notorio en el  $H_c$  de la aleación MnBi obtenida mediante succión por colada después del recocido a 310 °C por 24h sugiere claramente un cambio del mecanismo de coercividad, de nucleación de dominios inversos a anclaje de paredes de dominio, el cual resulta a su vez en un ablandamiento magnético de la aleación al disminuir su  $H_c$  por debajo de 1000 Oe.

La formación de áreas extensas de la fase LTIP-MnBi, con longitudes que varían entre 30 y 50  $\mu\text{m}$  (ver Fig. 5a), favorece la formación de dominios magnéticos y por tanto, de paredes de dominio. La formación de dominios magnéticos para estructuras de MnBi con longitudes  $L^{\text{MnBi}} > 30 \mu\text{m}$  es factible ya que su longitud crítica (dada por la ecuación (4.1)) es  $L_{crit}^{\text{MnBi}} = 0.864 \mu\text{m}$ , lo que implica claramente  $L^{\text{MnBi}} \gg L_{crit}^{\text{MnBi}}$ . Una vez formados los dominios magnéticos y sus paredes de dominio, los granos de Mn que permanecen después del tratamiento térmico actúan como inclusiones donde se anclan las paredes de dominio. Para el mecanismo de anclaje, el campo de propagación  $H_p$  se asocia a la coercitividad del material y se calcula de la siguiente forma [119]:

$$H_p = \frac{\gamma_w}{\mu_0 M_s R_0} \quad (4.4)$$

Donde  $\gamma_w$  representa la energía de la pared del dominio, y  $R_0$  corresponde al radio de la inclusión. Utilizando  $\gamma_w = 4\sqrt{AK_1} = 2.03 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$  y asumiendo una geometría circular para la mayoría de los granos de fase secundaria de Mn con  $R_0 = 1.41 \mu\text{m}$ , se obtiene  $H_p = H_c = 247 \text{ Oe}$ , el cual es muy cercano al  $H_c$  experimental (de 200 Oe) obtenido para la muestra recocida MnBi.

Cabe destacar la originalidad de estos resultados en virtud de que no hay trabajos previos en la literatura especializada que reporten aleaciones MnBi obtenidas por colado por succión en molde de cobre, ni tampoco trabajos que mencionen el cambio de mecanismo de coercitividad que aquí se propone.

### 4.3 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE CINTAS MnBi

#### 4.3.1 Difracción de rayos X (XRD)

En la Fig. 4.16 se puede observar el patrón de XRD correspondiente a la aleación obtenida mediante solidificación ultra rápida en forma de cinta (*as-spun*), antes de someterlas a tratamiento térmico. Las fases presentes en las cintas obtenidas, de acuerdo a las fichas ICDD son: LTIP [03-065-8164], Bi [01-085-1329], Mn [00-003-1184] y MnO [01-077-2363]. Tomando en consideración las reflexiones más importantes para cuantificar los parámetros de red experimentales para cada una de las fases presentes, se obtuvieron los resultados siguientes: LTIP-MnBi [P63/*mmc*,  $a = 4.296 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.108$  con un  $V = 97.67 \text{ \AA}^3$ ], Bi [R-3*m*,  $a = 4.52 \text{ \AA}$  y  $c = 11.85 \text{ \AA}$ ], Mn [I-43*m*,  $a = 8.90 \text{ \AA}$ ] y MnO [Fm-3*m*,  $a = 4.42 \text{ \AA}$ ]. Estos valores son congruentes con los reportados en las fichas ICDD, LTIP-MnBi [ $a = 4.28 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.11$  con un  $V = 96.93 \text{ \AA}^3$ ], Bi [ $a = 4.54 \text{ \AA}$  y  $c = 11.86 \text{ \AA}$ ], Mn [ $a = 8.89 \text{ \AA}$ ] y MnO [ $a = 4.44 \text{ \AA}$ ].

A pesar de la difusión extremadamente lenta entre el Mn y Bi, existe la presencia de picos pertenecientes a LTIP. No obstante, los picos más intensos corresponden al Bi presente. Esto se debe a que la solidificación de la aleación mediante el proceso de solidificación ultra rápida causa que la reacción peritética tienda a inhibirse, por lo tanto, la fase líquida restante sufre un enfriamiento significativo antes de solidificar. Durante la solidificación ultra rápida, el bajo punto de fusión del Bi (291 °C) provoca que éste comience a nuclear a partir del líquido subenfriado antes de la formación de la fase peritética en el intermetálico MnBi [55-56]. La presencia de pequeñas fases secundarias de Mn y MnO han sido reportadas previamente en este tipo de condiciones por Chen et al. [74], ya que la aleación posee una alta afinidad hacia el oxígeno.



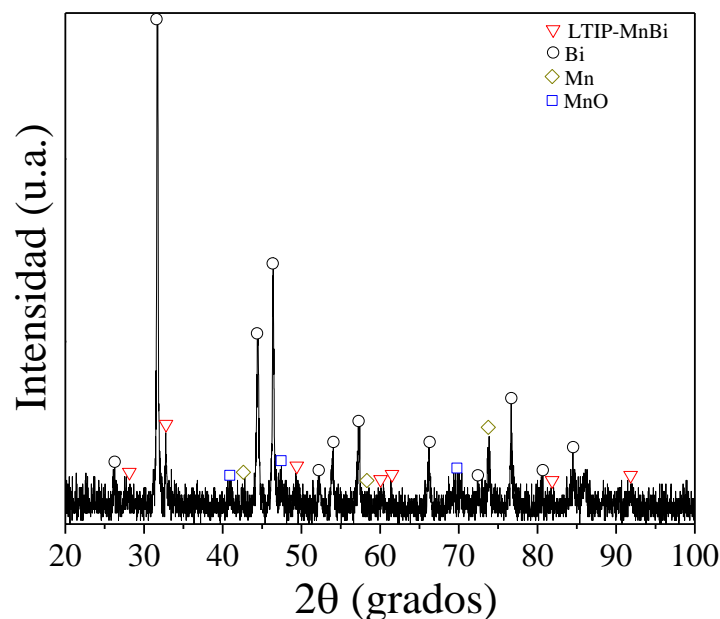


Fig. 4.16. Patrón de rayos X de la cinta de aleación MnBi.

El patrón de difracción de la cinta tratada térmicamente (310°C/24h) se observa en la Fig. 4.17. En este difractograma se aprecia la evolución microestructural con respecto a la cinta *as-spun*. Sin embargo, a diferencia del patrón de difracción con tratamiento térmico de la muestra que se obtuvo por colada en molde de cobre, aún hay presencia de picos importantes de las fases secundarias, principalmente de Bi. Lo que sugiere que el tratamiento térmico puede actuar de distinta manera de acuerdo a la forma de obtención de la aleación MnBi. No obstante, hay una reducción significativa en las intensidades de las reflexiones de las fases secundarias, es decir, Bi, Mn y MnO. Como se mencionó con anterioridad, la aleación MnBi es muy susceptible a la oxidación, la cual se relaciona con el número de electrones que los metales poseen en su capa de valencia, lo que propicia una afinidad con la formación de óxido. De acuerdo con Cui et al. [85], el cambio de la energía libre para la reacción de oxidación en ésta aleación (LTIP-MnBi) es de -156 kcal/mol a temperatura ambiente, lo que se debe a su inestabilidad provocada por el Mn. De aquí la importancia de llevar a cabo el tratamiento térmico en condiciones de vacío o en atmósfera inerte.

Los parámetros de red y el volumen de la celda unitaria calculados para la aleación con tratamiento térmico, mostraron un ligero decremento, en comparación con la aleación en condición de colada ( $a = 4.281 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.109 \text{ \AA}$  and  $V = 97.0 \text{ \AA}^3$ ). Estos valores concuerdan con los reportados en la ficha ICCD para el intermetálico MnBi ( $a = 4.28 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.11 \text{ \AA}$  y  $V = 96.93 \text{ \AA}^3$ ).

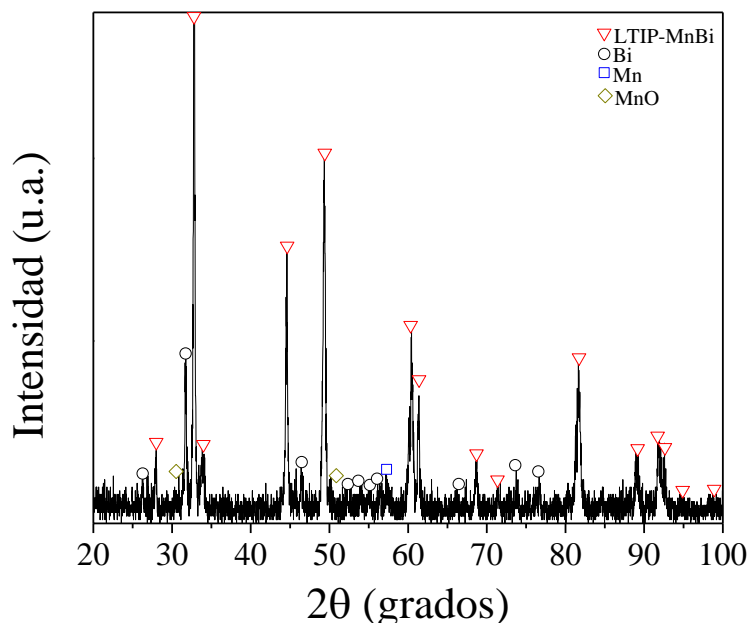


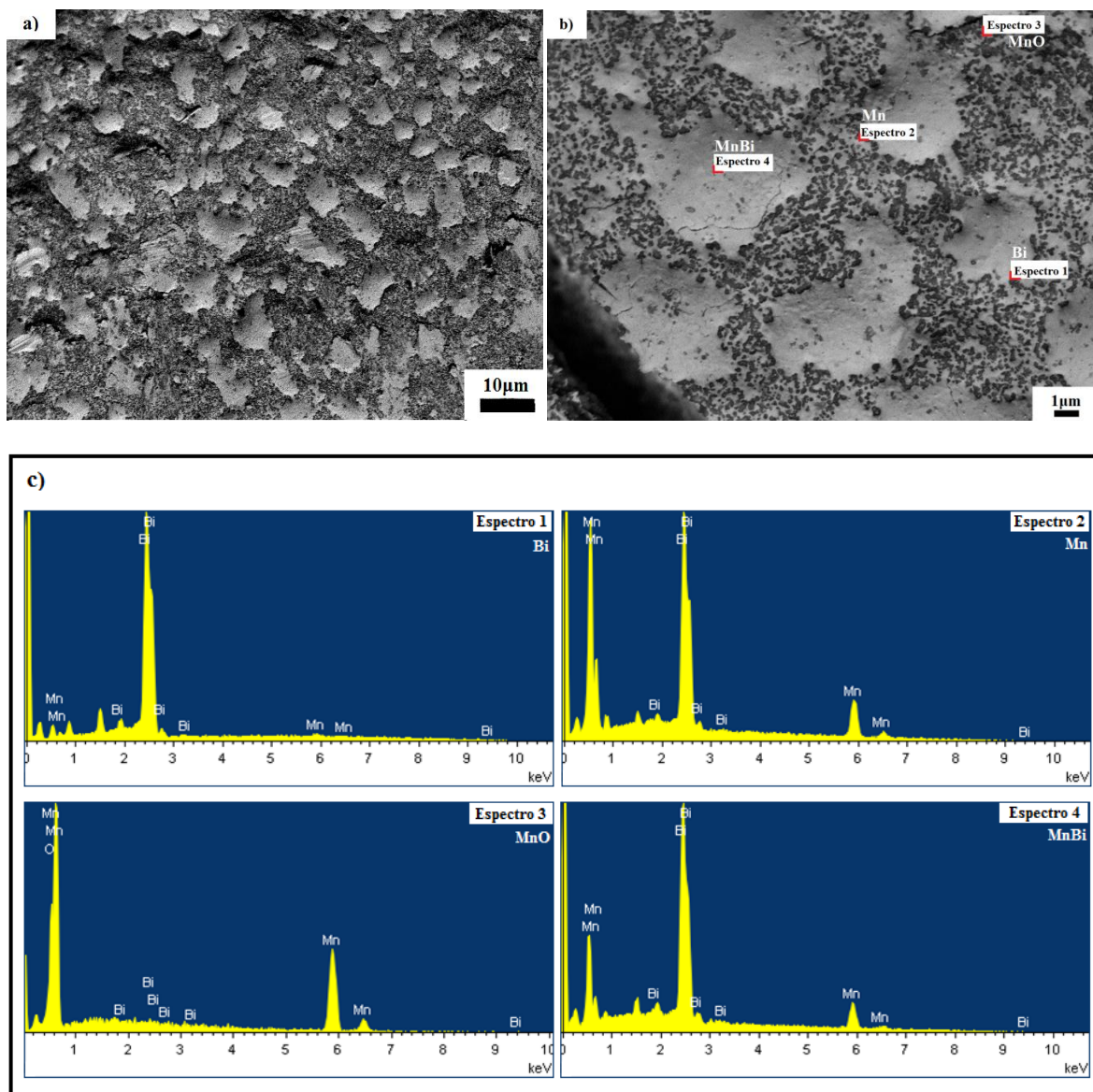
Fig. 4.17. Patrón de difracción de rayos X de la cinta de aleación MnBi tratada térmicamente a 310°C/24h.

#### 4.3.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Las micrografías obtenidas por SEM para la cinta de aleación sin tratamiento térmico se muestran en la Fig. 4.18a. Se puede observar que la aleación en esta condición tiene una morfología típica para aleaciones MnBi [69, 136]. En la micrografía (electrones retrodispersos) de la Fig. 4.18b se observan claramente tres regiones con diferente contraste: zonas con precipitados dispersos de color oscuro, sobre una región gris claro con longitudes de hasta 4.0  $\mu\text{m}$  compartida con pequeñas regiones gris oscuro en forma de islas con tamaños variables, es decir, con longitudes entre 1.0 y 3.0  $\mu\text{m}$ .

El EDS mostró que dichas regiones corresponden a Bi, Mn, MnO y la fase ferromagnética LTIP-MnBi, respectivamente. No obstante, puede existir la presencia de la fase HTP ( $\text{Mn}_{1.08}\text{Bi}$ ) la cual suele presentarse en muestras procesadas con una dirección preferencial, como lo es en el caso de la solidificación ultra rápida [143], Esta fase magnética (HTP) se conforma de otra fase magnética denominada HC, ya que cuenta con una alta coercitividad, pero a temperatura ambiente tiene un comportamiento paramagnético y tiende a coexistir con la fase LTIP. Es difícil determinar mediante análisis estructural la presencia de la fase HTP y esto suele deberse a que posee una celda hexagonal distorsionada. Los espectros correspondientes a cada una de las zonas localizadas, se encuentran marcadas como espectro 1, 2, 3 y 4 en la Fig. 4.18c. Las intensidades de los picos de Bi y Mn varían para cada una de las zonas. En el espectro 1 situado en la zona más clara (gris claro), se

observan picos intensos pertenecientes al Bi, además de picos muy pequeños pertenecientes a Mn, los cuales se pueden atribuir al Mn del entorno. Por su parte, el espectro 2 muestra claramente que el Mn está presente en las zonas oscuras junto con picos de Bi. También se detectó la presencia de oxígeno, principalmente en las zonas más oscuras que pertenecen al Mn, lo que comprueba la presencia de MnO en la aleación (espectro 3). La zona intermedia analizada mediante el espectro 4 (gris oscuro) evidencia la presencia de la fase ferromagnética MnBi, debido a la presencia de ambos elementos en la zona y al contraste que se observa en la micrografía.



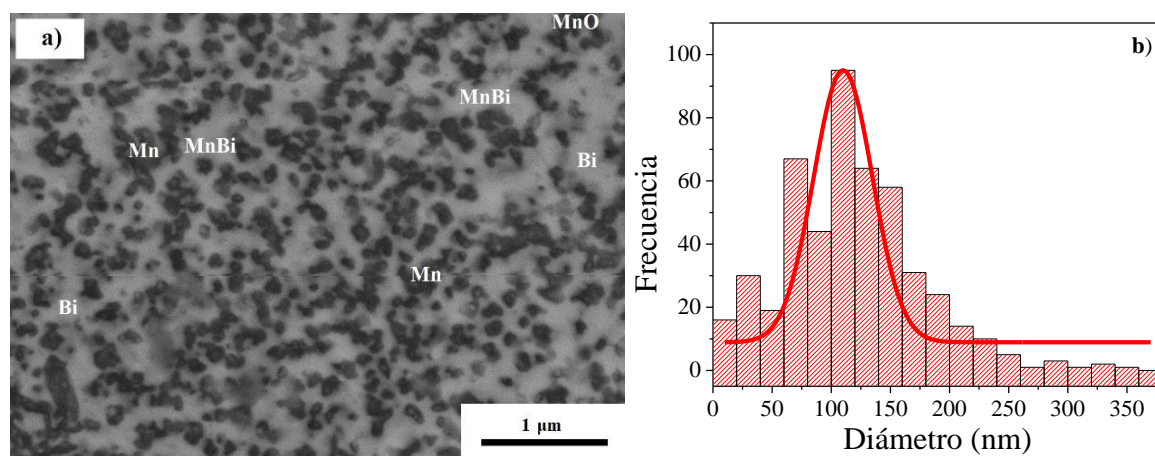
**Fig. 4.18.** a) Micrografía de SEM para la aleación en condición de colada, mostrando zonas de la fase LTIP y zonas segregadas correspondientes a Mn, MnO Bi, b) imagen ampliada de imagen (4.18a), c) espectros EDS correspondientes a las zonas Bi, Mn, MnO y LTIP, respectivamente.

En esta fase de MnBi, se observa que en toda la muestra están presentes partículas de Mn no disueltas, las cuales se encuentran incrustadas en una matriz diamagnética rica en Bi.

A diferencia del proceso de succión en molde de cobre, los precipitados de Mn son mucho más pequeños, lo que se relaciona de forma directa con la rapidez de enfriamiento. Aunque también se produce la nucleación por parte de la fase Mn, el proceso de solidificación ultra rápida evita el crecimiento excesivo de dichos precipitados (Fig 4.19a). Por medio del programa ImageJ [137], se cuantificó el diámetro promedio de las partículas de Mn considerándolas con morfología esférica. Partiendo de la consideración del diámetro equivalente ( $D_e$ ), el cual está relacionado con el tamaño de partícula y se define como el diámetro de un círculo con área equivalente mediante la siguiente ecuación [144]:

$$D_e = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{4A_{pi}}{\pi} \right)^{1/2} \quad (4.5)$$

Donde  $A_p$  es el área de la partícula y  $n$  es el número de partículas medidas. A partir de esta medición se obtuvo el histograma con su respectivo ajuste Gausiano del tamaño promedio de partícula que se observa en la Fig. 4.19b. Las zonas de Mn mostraron ser partículas pequeñas de  $130 \pm 0.1$  nm que se acumulan alrededor de islas de Bi + MnBi, a través de las islas de Bi y las partículas de Mn es donde se localizan áreas de LTIP. Algunas zonas de las inclusiones de Mn muestran un contraste más oscuro, esto se debe a la presencia de MnO.



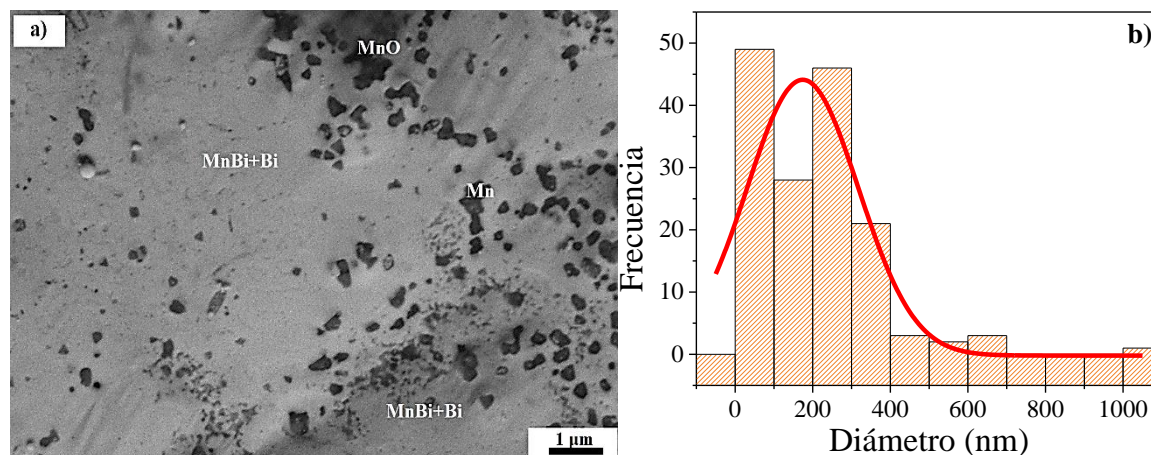
**Fig. 4.19.** a) Micrografía de SEM para la aleación MnBi en condición de colada, b) histograma correspondiente a las partículas de Mn segregadas, cuyo tamaño promedio se determinó en  $130 \pm 0.1$  nm.

Por su parte, la microestructura de la muestra con tratamiento térmico a 310 °C por 24 h, muestra que no todas las zonas de Bi se suprimieron, mientras que las zonas correspondientes a Mn permanecen en su mayoría en forma de estructuras semi esféricas, Fig. 4.20a.

A partir de la micrografía de SEM se obtuvo el histograma de las partículas segregadas de Mn (Fig. 4.20b) mediante el programa ImageJ [137], a partir del cual se determinó el tamaño promedio de partícula, retomando la Ec. 4.25 para llevar a cabo la medición de las inclusiones, el cual resultó en un tamaño promedio de  $250 \pm 0.3$  nm. Dichas partículas (Mn) se encuentran incrustadas en la matriz de la fase LTIP-MnBi junto con Bi segregado. Esto se debe a la transformación de la fase HTP a LTIP después del tratamiento térmico, la cual debe llevarse a cabo por debajo de los  $340$  °C, para promover la difusión de más átomos de Mn en sitios de la red del Bi para formar la fase del intermetálico [138].

Sin embargo, es notorio que la temperatura y el tiempo del tratamiento térmico fueron insuficientes para suprimir por completo al Bi segregado, a diferencia de las muestras obtenidas mediante succión en molde de cobre. La presencia de Bi se debe al efecto de la rapidez de enfriamiento en el equipo de solidificación ultrarrápida (o “*melt-spinner*”) lo que ocasionó la dispersión homogénea de las fases de Bi, Mn, y la generación del intermetálico en menor medida. Esto se debe a que a partir del estado líquido de la aleación, pasa rápidamente a un estado sólido sin la posibilidad de obtener mayor cantidad de la fase buscada, al realizar el tratamiento térmico para la formación de la fase LTIP se observa que las cintas producidas se encuentran en una fase energética de mayor metaestabilidad termodinámica.

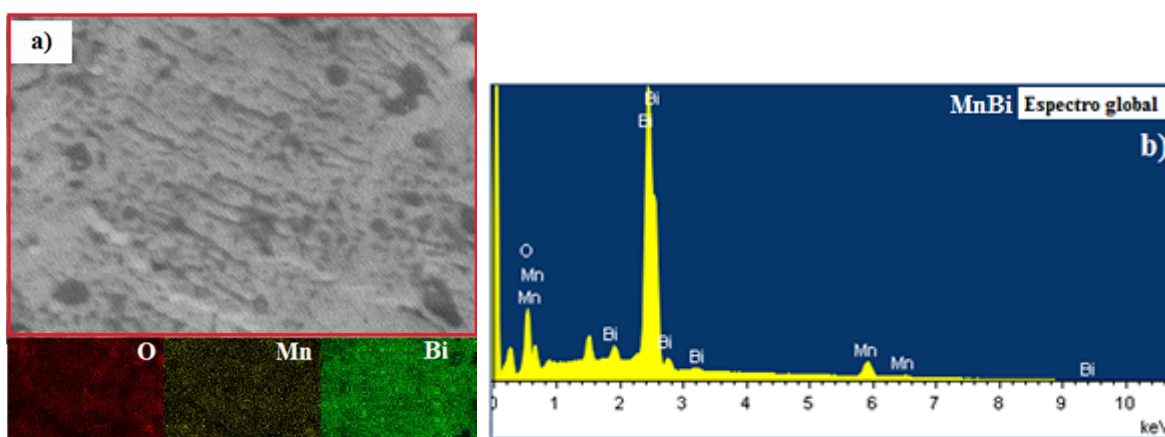
La presencia de óxido fue evidente debido a la gran cantidad de Mn disperso en el material posterior al tratamiento térmico, la dispersión por parte del Mn no es suficiente como para formar la fase intermetálico, por ende, se observa la presencia de Bi en la microestructura final de las muestras tratadas. De cualquier modo, en la Fig. 4.20a se aprecia el crecimiento de las áreas con la fase MnBi, las cuales presentan una distribución más uniforme en el intervalo de  $13 - 25$   $\mu\text{m}$ . Sin embargo, continúa la presencia de Bi y pequeñas áreas de óxido (MnO), lo cual concuerda con los resultados obtenidos por XRD.



**Fig. 4.20.** a) Micrografía de SEM para la aleación MnBi con tratamiento térmico a  $310$  °C/24h, b) histograma correspondiente a las partículas de Mn segregadas, cuyo tamaño promedio se determinó en  $250 \pm 0.3$  nm.



La Fig. 4.21a, corresponde a una ampliación de la Fig. 4.20a, donde existe presencia de la fase LTIP-MnBi. El mapeo de análisis elemental para la muestra tratada térmicamente corroboró la existencia de dicha fase, ésta se puede apreciar de acuerdo a las tonalidades que el Mn (amarillo) y Bi (verde) están aleados para la formación del intermetálico MnBi, incluso se puede distinguir en el área verde huecos que pertenecen a Mn segregado y por este motivo el mapeo descarta dichas zonas. También se observa claramente la presencia de oxígeno (rojo) sobre toda la superficie del material, esto a causa de la oxidación de la muestra. De igual manera se muestra en la Fig. 4.21b el espectro global de EDS, correspondiente al intermetálico MnBi que está presente en la aleación, así como de la presencia del oxígeno.



**Fig. 4.21.** a) Mapeo de análisis elemental para la aleación MnBi con tratamiento térmico a 310 °C por 24h, b) espectro global (EDS) correspondientes a la zona de la fase ferromagnética LTIP (área delimitada por recuadro rojo).

## 4.4 PROPIEDADES MAGNÉTICAS

### 4.4.1. Curvas de magnetización (VSM)

En la Fig. 4.22 se puede observar el ciclo de histéresis perteneciente a las cintas *as-spun* (es decir, en condición de colada) del intermetálico MnBi, las cuales se midieron a temperatura ambiente con un campo aplicado de 30 000 Oe. Estas muestras indican la presencia de una fase magnética dura con un  $H_c$  de 5600 Oe y una magnetización de saturación ( $M_s$ ) de 6.2 emu/g. La presencia de la fase LTIP-MnBi como fase minoritaria aunado a la contribución de fases no magnéticas, como lo es el Bi, originan un efecto de dilución en el momento magnético neto del intermetálico MnBi, lo que provoca un valor bajo de la magnetización de saturación.

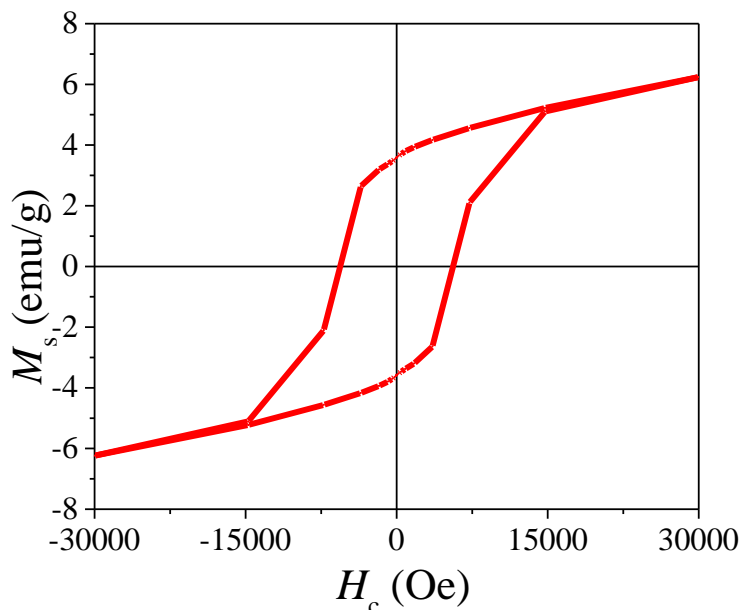


Fig. 4.22. Ciclo de histéresis para la cinta de aleación MnBi en condición de colada.

En la Fig. 4.23 se muestra la curva inicial de magnetización de la cinta MnBi en condición de colada. Como en el caso de la aleación obtenida por succión, la forma de la curva a campos bajos  $H$  ( $< 5000$  Oe) implica una susceptibilidad magnética alta (es decir, un aumento rápido en  $M$  con el cambio en  $H$ ), lo cual es indicativo de la nucleación de dominios inversos como mecanismo de coercitividad [120], tal y como se describe con detalle más adelante.

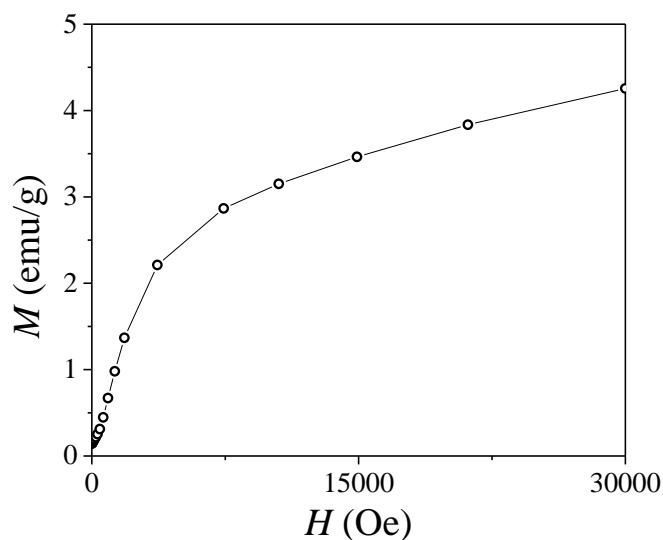
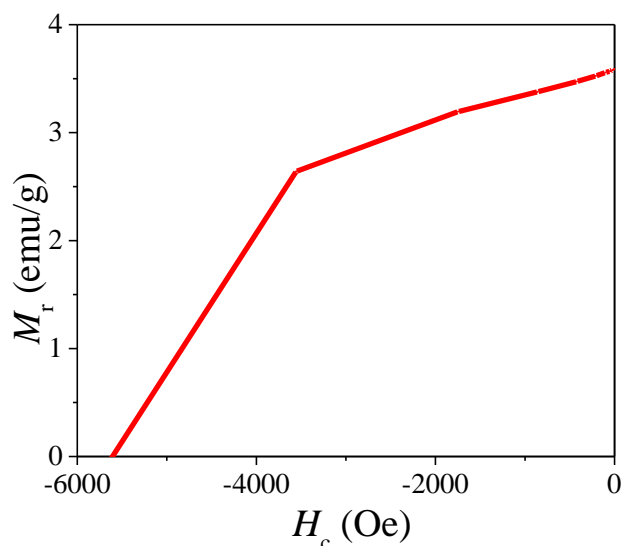


Fig. 4.23. Curva inicial de magnetización  $M$ - $H$  para la cinta de aleación MnBi.

Por su parte, en la Fig. 4.24 se muestra la curva de desmagnetización para la cinta de aleación MnBi con campo paralelo al eje longitudinal de la cinta a temperatura ambiente, en la que se aprecia una magnetización de remanencia ( $M_r$ ) de 3.6 emu/g y un  $H_c$  característico de 5600 Oe.

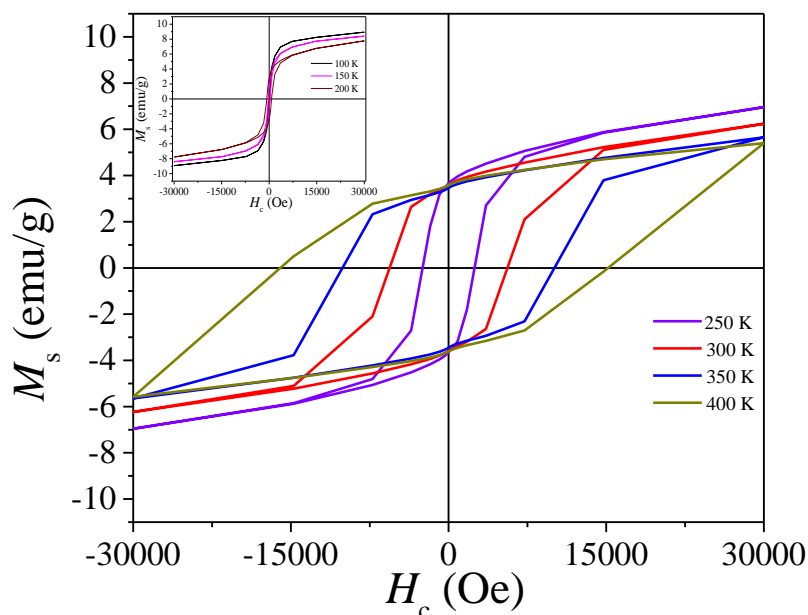


**Fig. 4.24.** Curva de desmagnetización  $M-H$  para la cinta de aleación MnBi.

Como se ha explicado previamente, el campo coercitivo como propiedad extrínseca del material depende fuertemente de defectos microestructurales tales como: fronteras de grano, fases secundarias no magnéticas, vacancias, dislocaciones o inclusiones [106, 139]. En la Fig. 4.25 se muestran las curvas  $M-H$  a diferentes temperaturas, en el intervalo de 250 K a 400 K con valores coercitivos por encima de los 2000 Oe.

Por su parte, a bajas temperaturas (100 K – 150 K) se puede observar un incremento en la  $M_s$  y una reducción considerable en el  $H_c$  ( $<1000$  Oe. Ver recuadro Fig. 4.25). Se aprecia de forma clara que la coercitividad incrementa en función de la temperatura hasta alcanzar un máximo de 15586 Oe a  $T = 400$  K, lo cual resulta muy notable de enfatizar en virtud de que dicho campo coercitivo se compara muy favorablemente con el  $H_c$  de imanes sinterizados Nd-Fe-B a la misma temperatura, el cual es de 2000 Oe [145]. Este comportamiento se puede explicar en términos de la tendencia creciente de la constante de anisotropía magnetocristalina  $K_1$ , la cual se describe más adelante. El incremento en la coercitividad del sistema Mn-Bi conforme aumenta la temperatura se debe al aumento en la constante de anisotropía conforme sube la temperatura [52, 79,146].

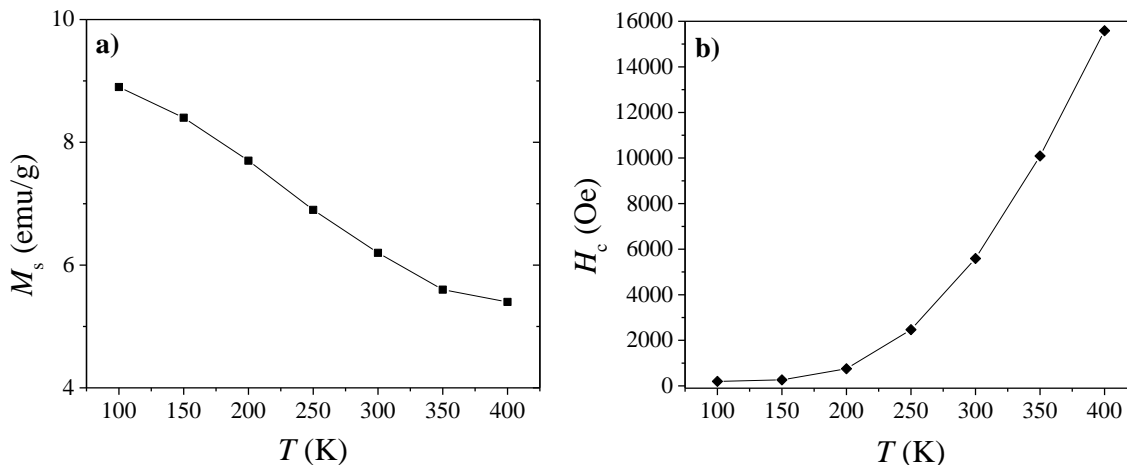




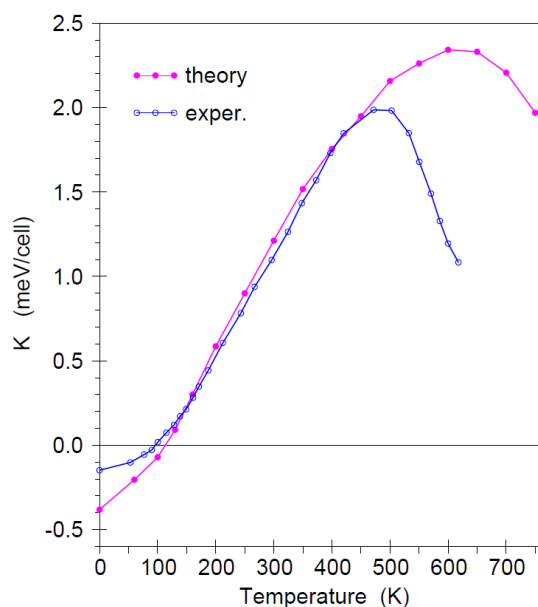
**Fig. 4.25.** Curvas  $M(H)$  de la cinta de aleación MnBi medidas en el intervalo de temperatura 250 - 400 K. El recuadro muestra los ciclos de histéresis de LTIP-MnBi con variación de temperatura 100 K - 200 K.

A partir de las curvas  $M-H$  de la Fig. 4.25, se muestran en la Fig. 4.26 las variaciones de la magnetización y del campo coercitivo con la temperatura (100 K - 400 K). Como se aprecia en la Fig. 4.26a, a medida que la temperatura desciende los valores de  $M_s$  aumentan sistemáticamente hasta alcanzar 8.9 emu/g a 100 K. Esta disminución está asociada a la disminución progresiva de la agitación térmica, la cual favorece una mayor interacción de acoplamiento por intercambio entre los momentos magnéticos y, por tanto, un valor mayor de magnetización.

Como en el caso de las aleaciones obtenidas por succión en molde de cobre, el incremento progresivo de  $H_c$  conforme aumenta la temperatura (Fig. 4.26) se puede atribuir a la tendencia creciente de  $K_1$  (T), lo cual favorece el aumento en el campo de nucleación  $H_N^{\min} = K_1/M_s$  y por tanto, el aumento del  $H_c$ . La tendencia creciente de  $K_1$  (T) se ha reportado en varios trabajos como el de Curcio et al. y el de Antropov et al. [79, 147], del cual se muestra la dependencia  $K_1$  vs  $T$  en la Fig. 4.27. Esta relación creciente de  $K_1$  con  $T$  se asocia con la dependencia de la temperatura por parte de las constantes del parámetro de celda ( $a$  y  $c$ , principalmente en el cambio de  $a$ ).



**Fig. 4.26.** Gráficas en función de la temperatura de la aleación MnBi en condición de colada para a) magnetización de saturación  $M_s$  y b) campo coercitivo  $H_c$ .

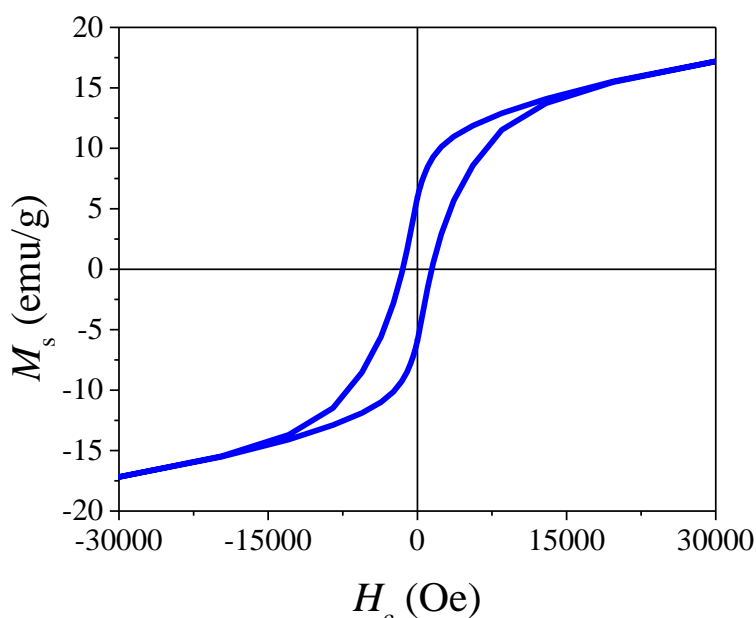


**Fig. 4.27.** Dependencia teórica y experimental de la anisotropía  $K_1$  con la temperatura [Adap. 146].

De igual manera, el desarrollo de valores altos de  $H_c$  para la aleación MnBi en forma de cinta se puede explicar en términos del campo de nucleación  $H_N$ . Al igual que en las muestras obtenidas mediante succión en molde, la inversión de la magnetización en la dirección opuesta a la saturación (o desmagnetización) ocurre en la interface entre la fase magnética LTIP y las áreas circundantes no magnéticas (Bi), ya que, en tales interfaces, existe una reducción significativa de la constante de anisotropía  $K_1$ , la cual facilita la nucleación de dominios inversos.

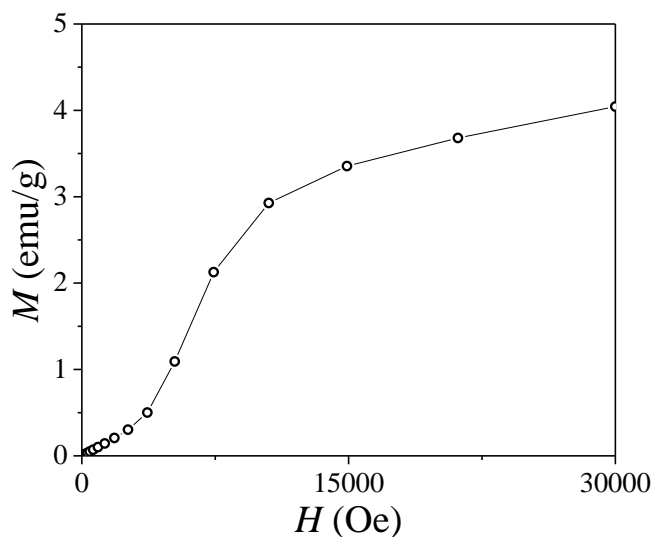
A partir de la ecuación de Kronmüller (Ec. 4.2) se puede calcular el  $H_c$  para la LTIP-MnBi, tomando como parámetros de ajuste  $\alpha_K$  (variando entre 0.89 y 0.93) y  $N_{\text{eff}}$  (variando entre 1.0 y 5.0). En este sentido, el campo de nucleación es de nueva cuenta  $H_N^{\text{min}} = 15411$  Oe y para valores  $\alpha_K = 0.86$  y  $N_{\text{eff}} = 1.05$ , se obtiene de la Ecuación de Kronmüller  $H_c = 5625$  Oe, lo cual resulta muy cercano al  $H_c$  experimental de 5600 Oe, a 300 K.

Por su parte, la aleación con tratamiento térmico presenta un notable aumento en la  $M_s$  (hasta 17 emu/g) a temperatura ambiente, como se muestra en el ciclo de histéresis de la Fig. 4.28, así como una fuerte disminución de  $H_c$  (a 1460 Oe), lo que indica nuevamente un ablandamiento magnético asociado directamente con la evolución microestructural de la aleación. El aumento en la  $M_s$  puede atribuirse al incremento en la fracción de volumen de la fase LTIP-MnBi, el cual a su vez fue resultado del recocido a 310 °C por 24 h, como ya se explicó en la sección anterior sobre la caracterización microestructural de esta aleación.



**Fig. 4.28.** Ciclo de histéresis para la aleación MnBi con tratamiento térmico a 310 °C por 24 h.

En la Figura 4.29 se muestra la curva inicial de magnetización para la cinta MnBi recocida a 310 C por 24 h. Como en el caso de la aleación colada por succión y recocida, la reducción notoria en la susceptibilidad inicial a campos  $H < 5000$  Oe (comparada con la susceptibilidad de las cintas “*as-cast*”) indica que el mecanismo de coercitividad cambió de nucleación a anclaje de paredes, como se discute con más detalle a continuación.



**Fig. 4.29.** Curva inicial de magnetización para las cintas MnBi con tratamiento térmico a 310 C por 24 h.

El cambio notorio en el  $H_c$  de la aleación MnBi obtenida mediante solidificación ultra rápida después del recocido a 310 °C por 24 h sugiere, como en el caso anterior de las muestras obtenidas mediante colada por succión, un cambio del mecanismo de coercitividad, del proceso de nucleación de dominios inversos a anclaje de paredes de dominio.

La formación de áreas muy extensas de la fase LTIP-MnBi (con longitudes que varían entre 13 y 25  $\mu\text{m}$ . Ver Fig. 4.20a), favorece la formación de dominios magnéticos y, por tanto, de paredes de dominio. Los granos de Mn que permanecen después del tratamiento térmico actúan como inclusiones donde se anclan las paredes de dominio. Empleando la Ec.4.4 para el mecanismo de anclaje, el campo de propagación  $H_p$  que se asocia a la coercitividad del material asumiendo una geometría circular para la mayoría de los granos de fase secundaria de Mn (con  $R_0 = 250 \text{ nm}$ ) es de  $H_p = H_c = 1398 \text{ Oe}$ , el cual es muy cercano al  $H_c$  experimental (1460 Oe) obtenido para la muestra recocida MnBi.

Cabe destacar la originalidad de estos resultados en virtud de que no hay trabajos previos en la literatura especializada que reporten el cambio de mecanismo de coercitividad que aquí se propone para cintas de aleaciones MnBi.

## 4.5 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE MICROHILOS MnBi

### 4.5.1 Difracción de rayos X (XRD)

En la Fig. 4.30 se puede observar el patrón de XRD correspondiente a la aleación a través del proceso de Taylor-Ulitovsky en forma de microhilos recubiertos de vidrio. El vidrio se removió previo a realizar las mediciones. Las fases presentes en los microhilos, de acuerdo a los ángulos e intensidades de las fichas técnicas (ICDD) son: Bi [00-044-1246] y LTIP-MnBi [03-065-8733]. A partir de las reflexiones con mayor intensidad se cuantificaron los parámetros de red experimentales para las fases presentes, dichos valores son las siguientes: LTIP-MnBi [P63/*mmc*,  $a = 4.292 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.130 \text{ \AA}$  con un  $V = 97.80 \text{ \AA}^3$ ], Bi [R-3*m*,  $a = 4.54 \text{ \AA}$  y  $c = 11.86 \text{ \AA}$ ].

A diferencia de los procesos previamente descritos (succión en molde de cobre y solidificación ultra rápida), en este proceso se puede tener un mejor control en el incremento de la temperatura para realizar la fusión de los elementos y favorecer la difusión entre el Mn y Bi. Sin embargo, la fase mayoritaria corresponde al Bi como lo manifiestan las reflexiones con mayor intensidad. La obtención de la fase LTIP siempre está acompañada de Bi, esto se debe a la rapidez de enfriamiento de la aleación, a la difusión extremadamente lenta entre los elementos y a la reacción peritética presente en el diagrama de fases (Mn-Bi) [55, 56]. Además, el recubrimiento de vidrio sirve como capa protectora en la aleación para evitar la presencia de oxígeno.

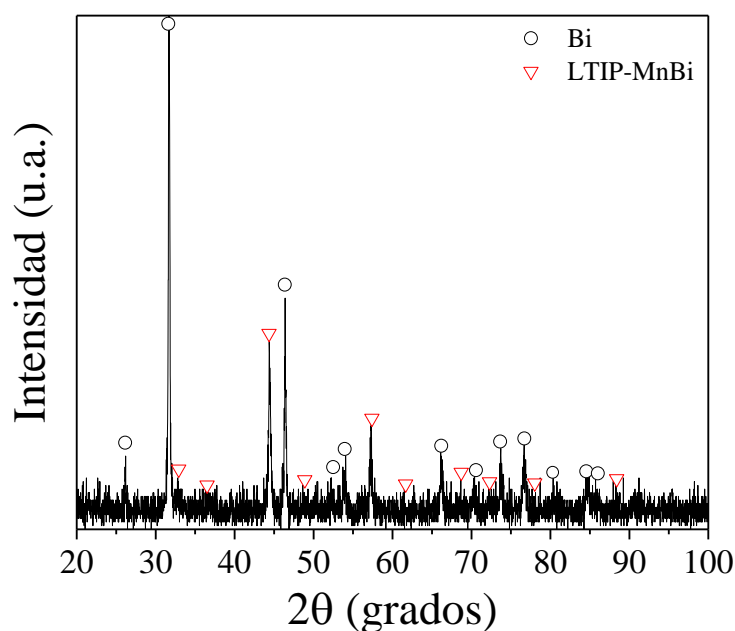
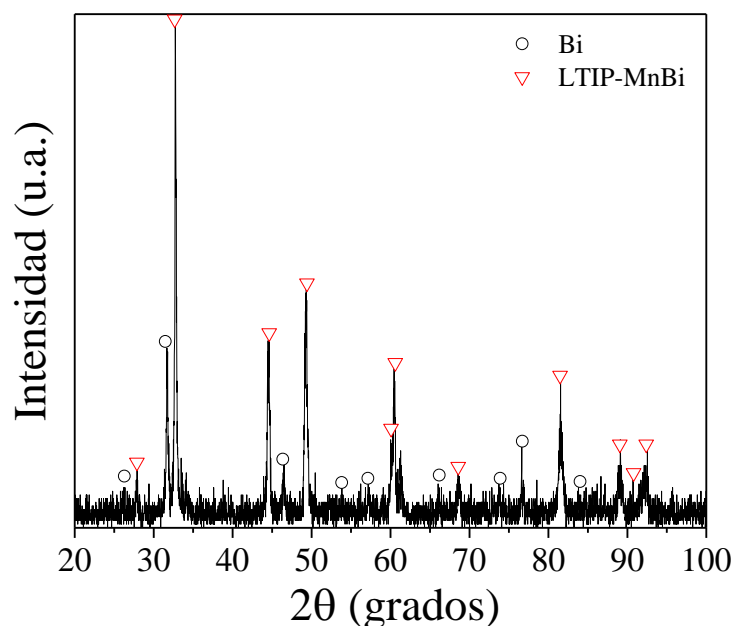


Fig. 4.30. Patrón de rayos X de la aleación MnBi en condición de colada.

A continuación, se observa en la Fig. 4.31, el XRD de la muestra tratada térmicamente a 310°C por 24 h, dentro de una capsula de cuarzo con atmósfera de Ar, para prevenir la oxidación de la aleación. Se aprecia de manera notoria el incremento del intermetálico MnBi, lo cual se ve reflejado al incremento de las intensidades de las reflexiones pertenecientes a ésta fase y a la disminución en las reflexiones características de Bi. Posterior al tratamiento térmico continúa la presencia significativa de Bi como fase secundaria. Este comportamiento se repite al igual que en la solidificación ultra rápida, pero no en la aleación obtenida mediante succión en molde de cobre, lo que permite sugerir que las dimensiones de la aleación y los procesos de obtención influyen para determinar las condiciones del tratamiento térmico y mejorar la formación de la fase LTIP-MnBi.

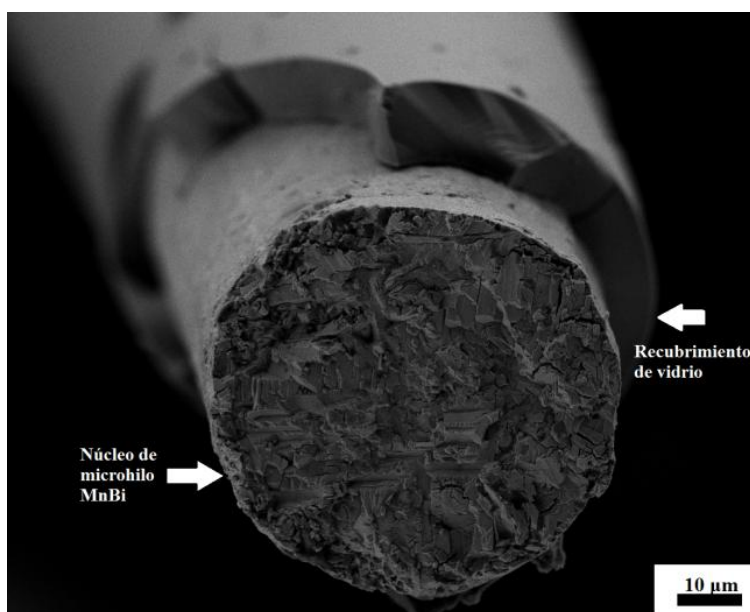
Los parámetros de red y el volumen de la celda unitaria calculados para la aleación con tratamiento térmico, mostraron una ligera expansión ( $a = 4.280 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.137 \text{ \AA}$  and  $V = 97.28 \text{ \AA}^3$ ), en comparación con la aleación en condición de colada y a la ficha ICDD ( $a = 4.28 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.11 \text{ \AA}$  and  $V = 96.93 \text{ \AA}^3$ ). Este ligero cambio en los parámetros en la celda unitaria se ha reportado para aleaciones similares posteriores al tratamiento térmico y se asocia con posibles sustituciones en los sitios intersticiales o la presencia de sitios vacantes, lo que facilita la modificación de los parámetros de celda.



**Fig. 4.31.** Patrón de difracción de rayos X de la aleación MnBi posterior al tratamiento térmico a 310°C/24 h.

### 4.5.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La micrografía SEM para la aleación en forma de microhilo se muestra en la Fig. 4.32. Se observa de manera clara la aleación (núcleo) con un diámetro de 60  $\mu\text{m}$  y el recubrimiento de vidrio que protege al material con un espesor de 18  $\mu\text{m}$ .

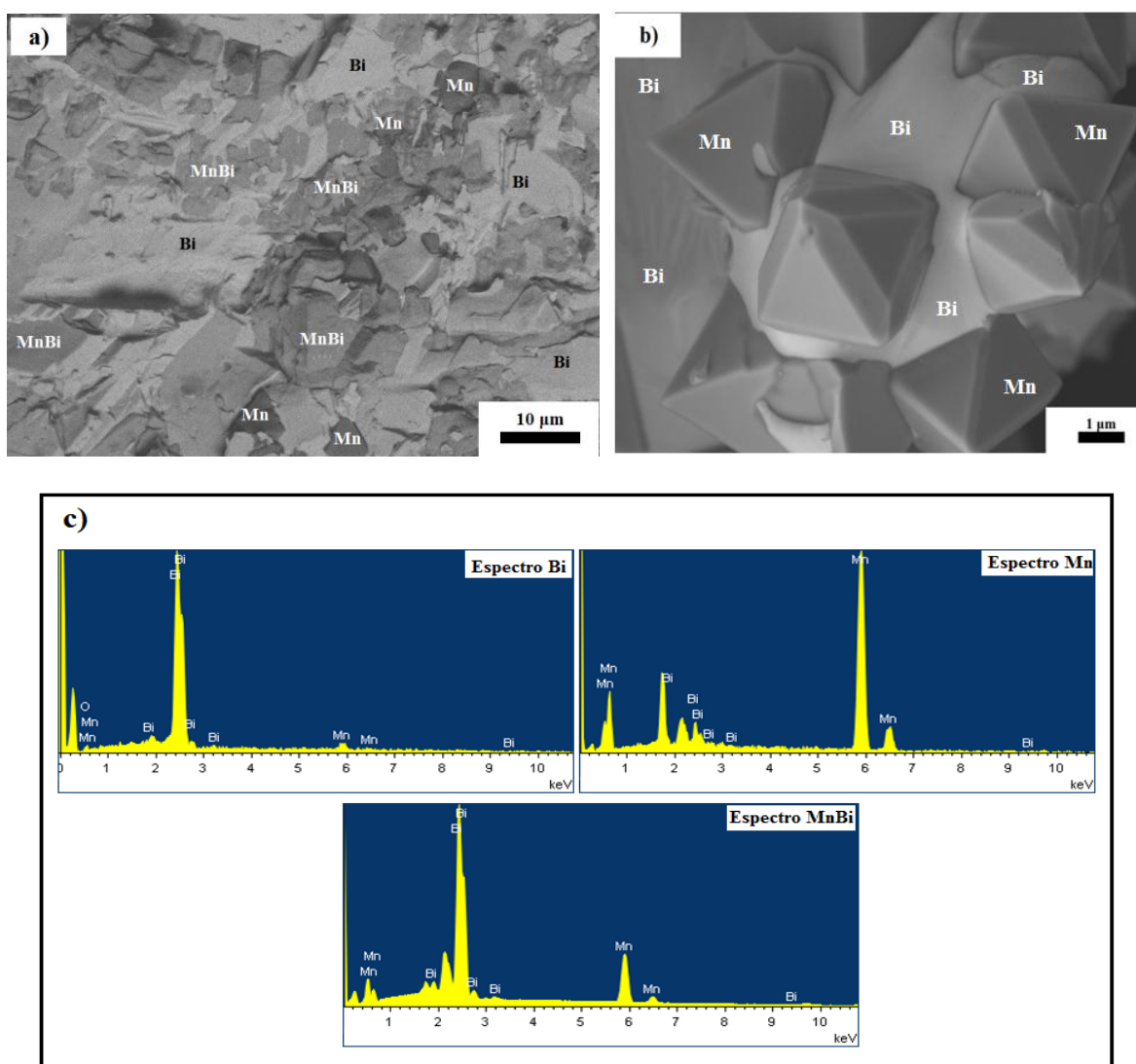


**Fig. 4.32.** Micrografía SEM para microhilo recubierto de vidrio en condición de colada.

Se puede observar que la aleación en esta condición, al igual que en los procesos previamente descritos, posee una morfología con una fracción semi esférica y algunos cristales irregulares, la cual es común en aleaciones MnBi, Fig. 4.33a [69, 136]. En ésta misma micrografía se observan claramente tres regiones: zonas con precipitados dispersos de color oscuro, sobre una región gris claro compartida con regiones gris oscuro.

Dependiendo del diámetro del microhilo puede existir la aparición de cristales perfectamente definidos, pertenecientes al Mn con dimensiones variables 1.0 - 2.5  $\mu\text{m}$  (Fig. 4.33b). El EDS mostró que las tres regiones de la Fig. 4.33a corresponden a Bi, Mn y al intermetálico MnBi, respectivamente. La formación de la fase ferromagnética LTIP en condición de colada, por el método que se realice, conlleva la precipitación de la fase HTP ( $\text{Mn}_{1.08}\text{Bi}$ ) o QHTP [142], de ahí la importancia de llevar a cabo el tratamiento térmico para estabilizar dichas fases, las cuales suelen coexistir en muestras con dirección preferencial, como en el caso de los procesos utilizados en el presente trabajo. Esto permite promover la formación del intermetálico en la aleación MnBi.

Los espectros de EDS correspondientes a cada una de las zonas localizadas, se encuentran identificadas de acuerdo a la presencia de las fases Bi, Mn y MnBi en la Fig. 4.33c. Las intensidades de los picos que se aprecian para Bi y Mn varían para cada una de las zonas. En el primer espectro que pertenece a la zona más clara (gris claro), se observa un pico de Bi que sobresale por su intensidad, acompañado de picos pequeños de Bi y Mn que son resultado de la cercanía a áreas de Mn. Por su parte, la zona oscura muestra claramente la presencia casi total de Mn, además de picos minoritarios de Bi en ésta misma zona. Por su parte, la zona intermedia (gris oscuro) analizada mediante el último espectro, evidencia la presencia del intermetálico MnBi debido a la presencia de ambos elementos en la zona y al contraste (electrones secundarios) que se observa en la micrografía.



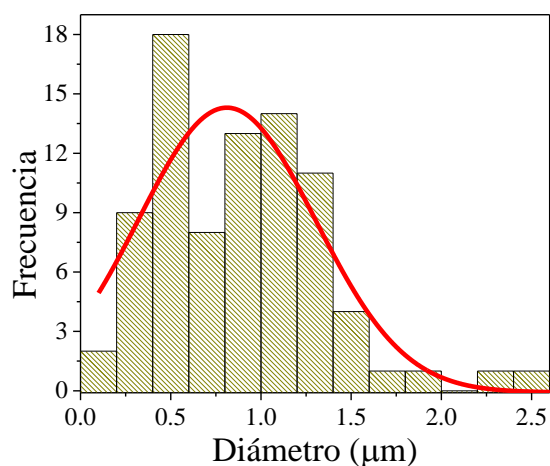
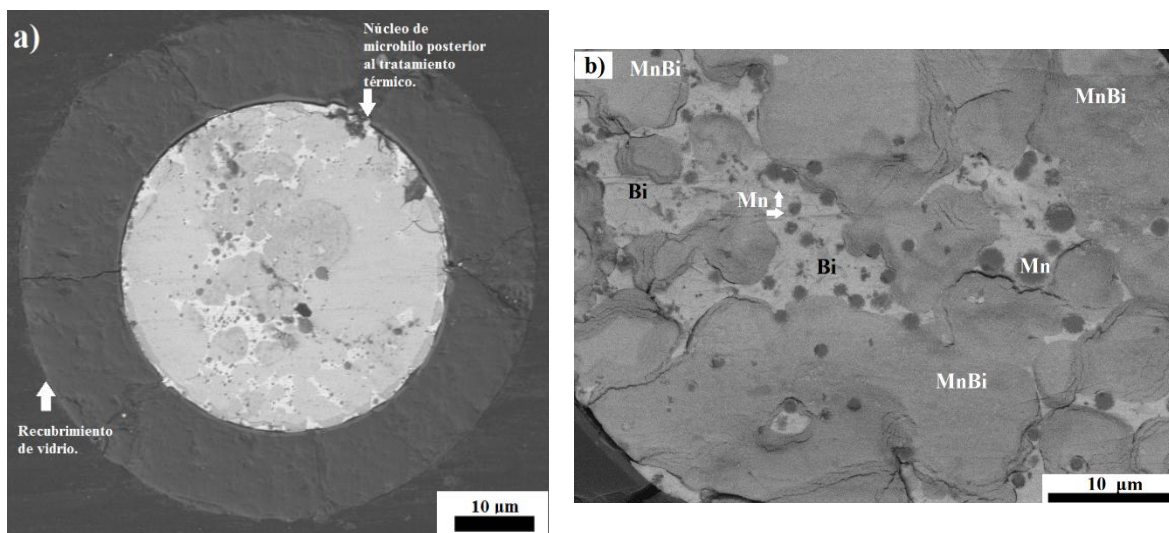
**Fig. 4.33.** a) micrografía de SEM para la aleación en condición de colada, mostrando zonas de la fase LTIP y zonas segregadas correspondientes a Mn y Bi, b) cristales de Mn incrustados en la matriz de Bi en microhilo de 200 µm de diámetro, c) espectros EDS correspondientes a las zonas Bi, Mn y LTIP, respectivamente.



A lo largo de la fase ferromagnética LTIP, se observa la presencia de partículas de Mn no disueltas, las cuales a su vez se encuentran inmersas en la matriz diamagnética rica en Bi, lo que provoca que las zonas de MnBi presenten un tamaño no mayor a 12  $\mu\text{m}$ , mientras las zonas de Mn mostraron ser cristales de hasta 2.5  $\mu\text{m}$  y algunas partículas semi esféricas por debajo de 1.0  $\mu\text{m}$ . Por su parte, el Bi alcanza longitudes de hasta 15  $\mu\text{m}$ .

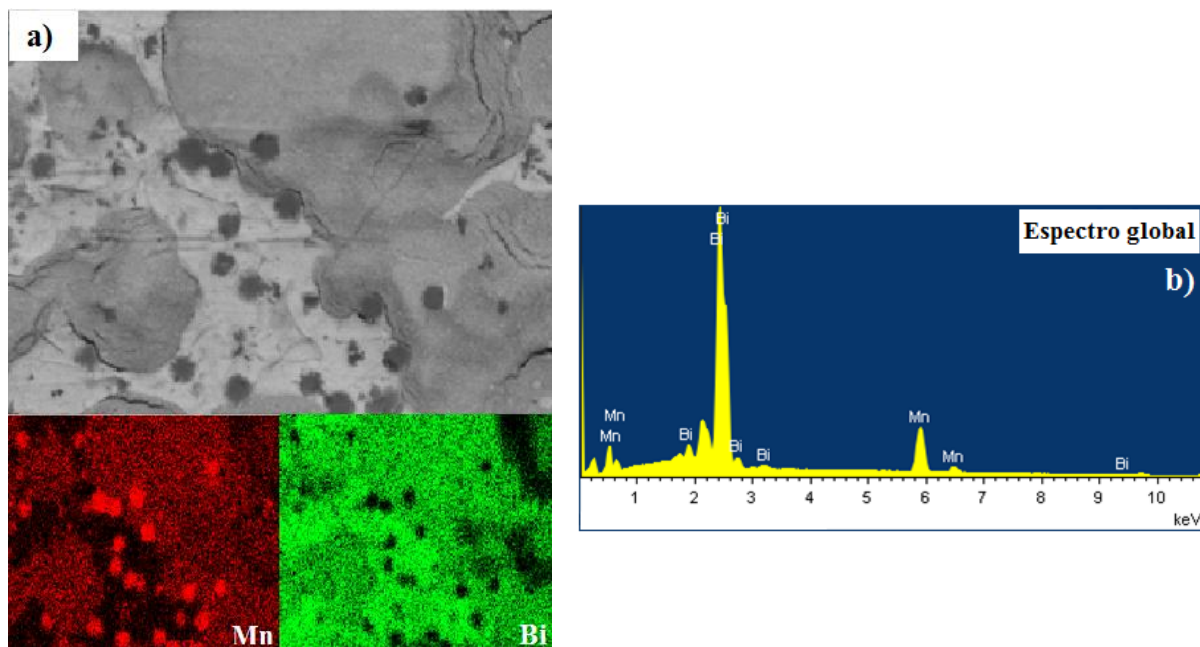
En la micrografía de la Fig. 4.34a, se observa la transformación que sufrió la microestructura posterior al tratamiento térmico (310 °C/24h). Análogamente la Fig. 4.34b indica que no todas las zonas de Bi se suprimieron, mientras que las zonas correspondientes a Mn permanecen en su mayoría en forma globular. A partir de la micrografía mostrada en la Fig. 4.34b se determinó el tamaño promedio de partículas de Mn, mediante el histograma de distribución con el programa ImageJ [137], junto con la Ec. 4.25, el cual resultó en un tamaño promedio de partícula promedio de 0.875  $\mu\text{m}$  (Fig. 4.34c). Estas partículas de Mn se encuentran inmersas en la matriz de la fase LTIP-MnBi junto con las áreas de Bi segregado. Esta transformación en la microestructura es a causa de la estabilización de la fase HTP a LTIP posterior al tratamiento térmico, la cual debe llevarse a cabo por debajo de los 340 °C para promover la difusión de Mn y Bi y en consecuencia, la formación de la fase MnBi [138].

Sin embargo, al igual que las cintas descritas en la sección anterior, la temperatura y tiempo del tratamiento térmico fue insuficiente para conseguir la supresión total del Bi segregado, a diferencia de las muestras obtenidas mediante succión en molde de cobre. Esto se debe a la alta rapidez de enfriamiento mediante en esta técnica. Dado que esta rapidez fue menor que en las cintas, se permitió un arreglo atómico un poco más ordenado, lo que evitó una mayor segregación por parte del Mn, pero principalmente de Bi. Esta segregación equivale a una mayor cantidad de Mn, la cual, no llega a ser suficiente para que, junto con el Bi se forme el intermetálico MnBi durante el tratamiento térmico. Por tanto, después del recocido, quedaron zonas segregadas de Bi y Mn dispersas en el material. De cualquier modo, se aprecia el crecimiento de las áreas con la fase MnBi, las cuales presentan dimensiones superiores a 30  $\mu\text{m}$ , así como una distribución más uniforme (Fig. 4.34b).



**Fig. 4.34.** a) Micrografía de SEM para microhilo MnBi recubierto de vidrio con tratamiento térmico a 310 °C por 24h, b) micrografía de imagen ampliada (Fig. anterior) c) histograma de distribución correspondiente a las partículas de Mn segregadas, cuyo tamaño promedio se determinó en  $0.875 \pm 0.8 \mu\text{m}$ .

En la Fig. 4.35a, se muestra el mapeo de análisis elemental para la muestra tratada térmicamente, donde se puede apreciar que, de acuerdo a los contrastes que se observan, la zona oscura pertenece al Mn (roja) y la zona gris clara al Bi (verde). Las regiones donde se sobreponen las tonalidades representan la formación del intermetálico MnBi. También se distinguen las áreas que indican mayor presencia de Mn o Bi. De igual manera se muestra en la Fig. 4.35b el espectro global de EDS, correspondiente al intermetálico MnBi que está presente en la aleación, con picos de ambos elementos Mn-Bi.

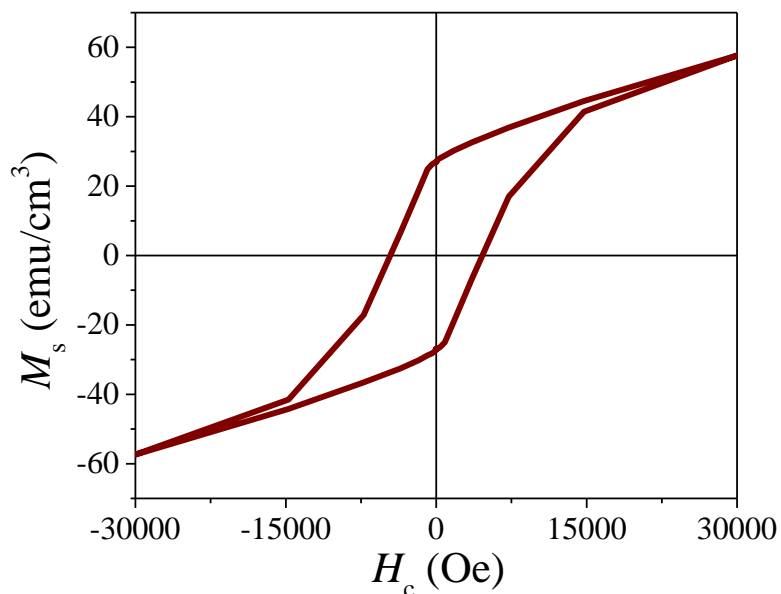


**Fig. 4.35.** a) Mapeo de análisis elemental para la aleación MnBi con tratamiento térmico a 310 °C por 24h, b) espectro global (EDS) correspondientes a la zona de la fase ferromagnética LTIP.

## 4.6 PROPIEDADES MAGNÉTICAS

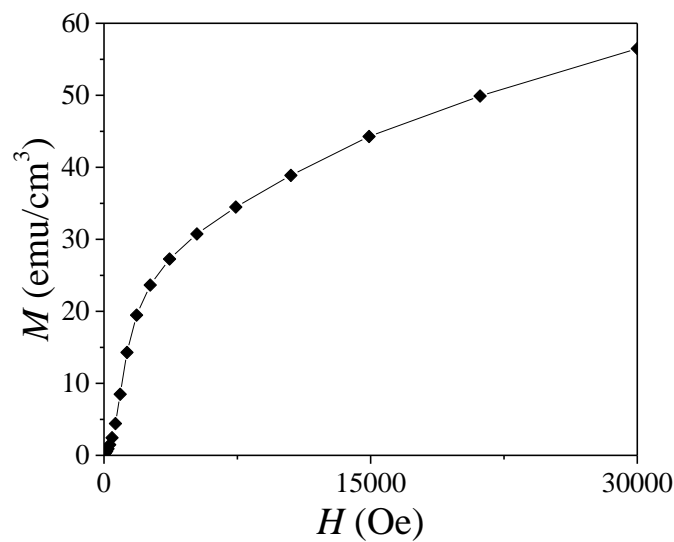
### 4.6.1. Curvas de magnetización (VSM)

En la Fig. 4.36 se puede observar el ciclo de histéresis del microhilo para la aleación LTIP en condición de colada, el cual se midió a temperatura ambiente con un campo máximo aplicado de 30 000 Oe. Esta muestra indica la presencia de una fase magnética dura con un  $H_c = 4610$  Oe y una magnetización de saturación  $M_s = 57.49$  emu/cm<sup>3</sup>.



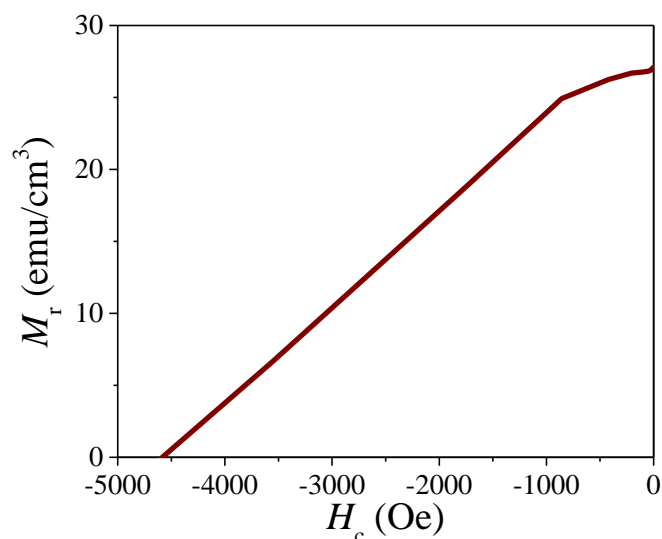
**Fig. 4.36.** Ciclo de histéresis para microhilo de la aleación MnBi en condición de colada.

En la Fig. 4.37 se ilustra la curva de magnetización inicial para el microhilo en condición de colada. El aumento rápido de  $M$  para  $H < 5000$  Oe sugiere que las paredes de dominio en las zonas LTIP-MnBi se desplazan con facilidad, lo que implica a su vez que el mecanismo dominante de coercitividad es la nucleación de dominios invertidos, como se discute con más detalle a continuación.



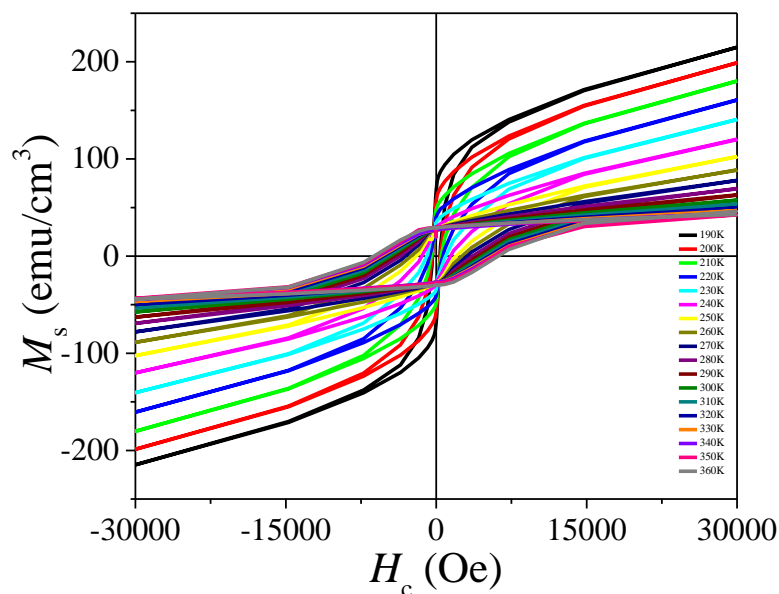
**Fig. 4.37.** Curva inicial de magnetización  $M$ - $H$  para el microhilo MnBi en condición de colada.

A partir del ciclo de histéresis se obtuvo la curva de desmagnetización a temperatura ambiente (Fig. 4.38) para la aleación bajo un campo aplicado de forma paralela en la dirección preferencial del microhilo. Se aprecia una magnetización de remanencia  $M_r = 27.29 \text{ emu/cm}^3$ . Los factores de los cuales depende el campo coercitivo (esfuerzos mecánicos internos, inclusiones o fases secundarias no magnéticas), y la considerable anisotropía magnetocristalina de la fase MnBi [139, 106], explican el desarrollo del campo coercitivo alto. Por su parte, la presencia de la fase no magnética de Bi repercute en el momento magnético total de la aleación, provocando un valor de  $M_s$  menor al esperado para la fase LTIP, el cual es de  $712 \text{ emu/cm}^3$  (80 emu/g).



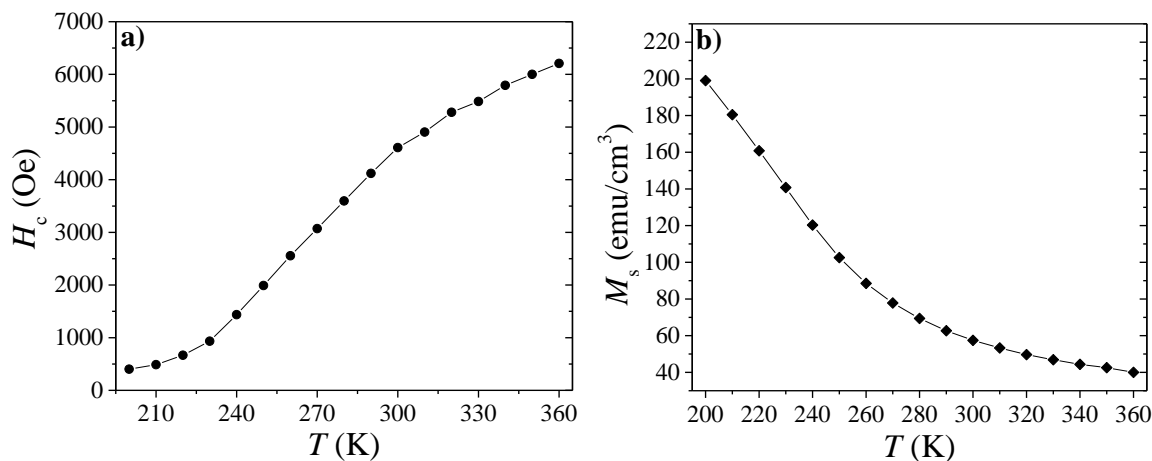
**Fig. 4.38.** Curva de desmagnetización  $M-H$  para microhilo de la aleación MnBi en condición de colada.

A continuación, se muestran las curvas medidas  $M-H$  a diferentes temperaturas en la Fig. 4.39, para el intervalo de 200 K - 360 K. Se aprecia visiblemente un incremento sucesivo en la coercitividad de la aleación en función de la temperatura hasta alcanzar un máximo de 6208 Oe a  $T = 360$  K. Dichos valores son considerablemente altos para el proceso mediante el cual se obtuvo la aleación (Taylor-Ulitovsky), debido a que dicho proceso suele emplearse para materiales magnéticos suaves (aleaciones amorfas o nanocristalinas).



**Fig. 4.39.** Curvas  $M(H)$  medidas en el intervalo de temperatura 200 - 360 K.

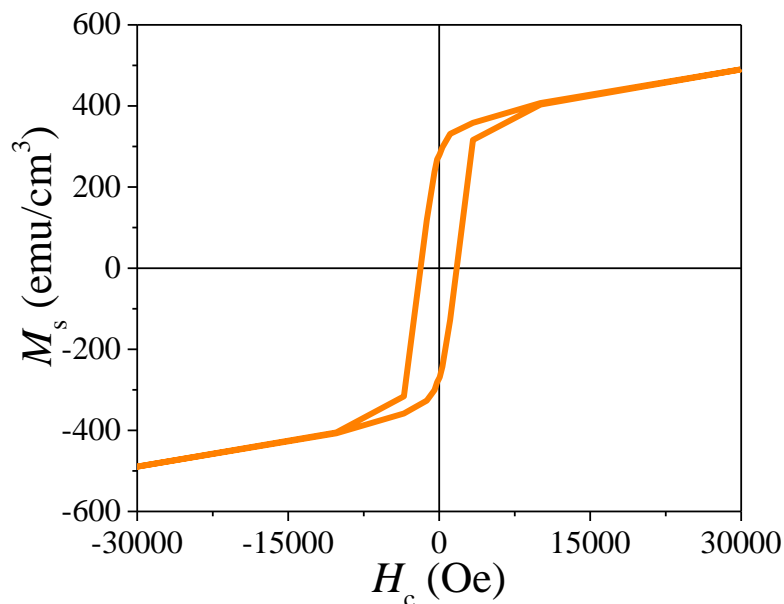
A partir de las curvas  $M-H$  (Fig. 4.39), se muestra la variación de la magnetización y del campo coercitivo obtenido en el intervalo de temperatura antes mencionado. Como se ilustra en la Fig. 4.40a, el campo coercitivo exhibe un comportamiento progresivo con el aumento de la temperatura, este mismo fenómeno se presenta con la anisotropía magnetocristalina en sistemas Mn-Bi [147], lo cual refleja el endurecimiento magnético de la aleación, aumentando el  $H_c$  hasta alcanzar el valor de 6208 Oe a 360 K. Como ya se explicó en las secciones previas, este comportamiento se explica en términos de la tendencia creciente de la constante de anisotropía magnetocristalina  $K_1$ . Por su parte, la  $M_s$  presenta un comportamiento inverso a  $H_c$ , es decir, conforme se calienta la muestra, decrece su magnetización. El valor máximo alcanzado por la  $M_s$  es de 199  $\text{emu}/\text{cm}^3$  a 200 K, Fig. 4.40b.



**Fig. 4.40.** Gráficas en función de la temperatura de la aleación MnBi en condición de colada para a) magnetización de saturación, b)  $M_s$  campo coercitivo  $H_c$ .

De acuerdo al mecanismo de coercitividad mediante nucleación de dominios inversos, utilizado para explicar el mecanismo de coercitividad en las aleaciones MnBi de las secciones previas, la obtención de valores altos de  $H_c$  para microhilos de MnBi es posible debido a que dicha nucleación ocurre en la interface entre la fase magnética MnBi y la fase secundaria no magnética de Bi, debido a que, en dichas interfaces existe una reducción significativa de la constante de anisotropía  $K_1$  que favorece la nucleación de dominios inversos. Retomando la ecuación de Kronmüller (Ec. 4.2) para estimar el  $H_c$  de la aleación LTIP-MnBi, se parte del campo mínimo de nucleación de  $H_N^{\min} = 15411$  Oe y se ajustaron los parámetros  $\alpha_K$  y  $N_{\text{eff}}$  como sigue:  $\alpha_K = 0.91$  y  $N_{\text{eff}} = 1.30$ , lo cual resulta en un  $H_c$  de 4600 Oe, lo que concuerda muy cercanamente con el valor experimental que se obtuvo a temperatura ambiente ( $H_c = 4610$  Oe). Este resultado es consistente con el mecanismo de nucleación de dominios inversos, al igual que lo fue en la colada por molde de cobre y solidificación ultra rápida, lo que permite proponerlo como el mecanismo de coercitividad preponderante en aleaciones MnBi.

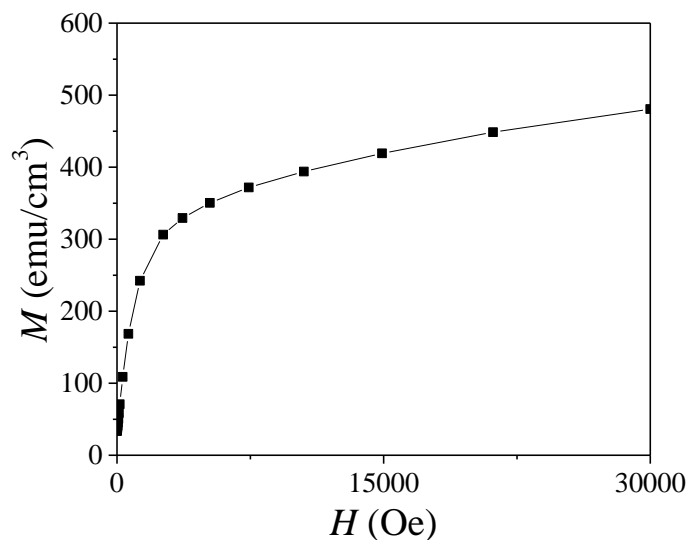
Por otra parte, el microhilo de MnBi que se sometió a tratamiento térmico presenta un considerable aumento en el valor de  $M_s$  (490 emu/cm<sup>3</sup>), como se muestra en el ciclo de histéresis de la Fig. 4.41, así como una disminución importante de  $H_c$  (1820 Oe). El aumento en la  $M_s$ , se atribuye a un aumento de la fase LTIP por parte de la muestra posterior al recocido a 310 °C por 24 h.



**Fig. 4.41.** Ciclo de histéresis para microhilo de la aleación MnBi con tratamiento térmico a 310 °C por 24h.

La Fig. 4.42 despliega la curva de magnetización inicial para el microhilo recocido 310 C por 24 h. A diferencia de las aleaciones recocidas anteriores (colada por succión y cintas), para valores bajos de  $H$  ( $<5000$  Oe), la  $M$  aumenta rápidamente con el cambio de  $H$  (es decir, el microhilo presenta una  $\chi_m$  alta), lo que a su vez sugiere que, en este caso, las paredes de dominio siguen siendo capaces de desplazarse con facilidad a través de las zonas de fase LTIP-MnBi. Por tanto, la nucleación de dominios invertidos se mantiene como mecanismo de coercitividad, como se discute con más detalle a continuación.





**Fig. 4.42.** Curva inicial de magnetización  $M$ - $H$  para el microhilo MnBi recocido a 310 C por 24 h.

El cambio que se aprecia en el  $H_c$  por parte del microhilo en la aleación MnBi posterior al tratamiento térmico a 310 °C por 24 h es indicativo de un ablandamiento magnético del material, aunque no tan marcado como en los casos anteriores.

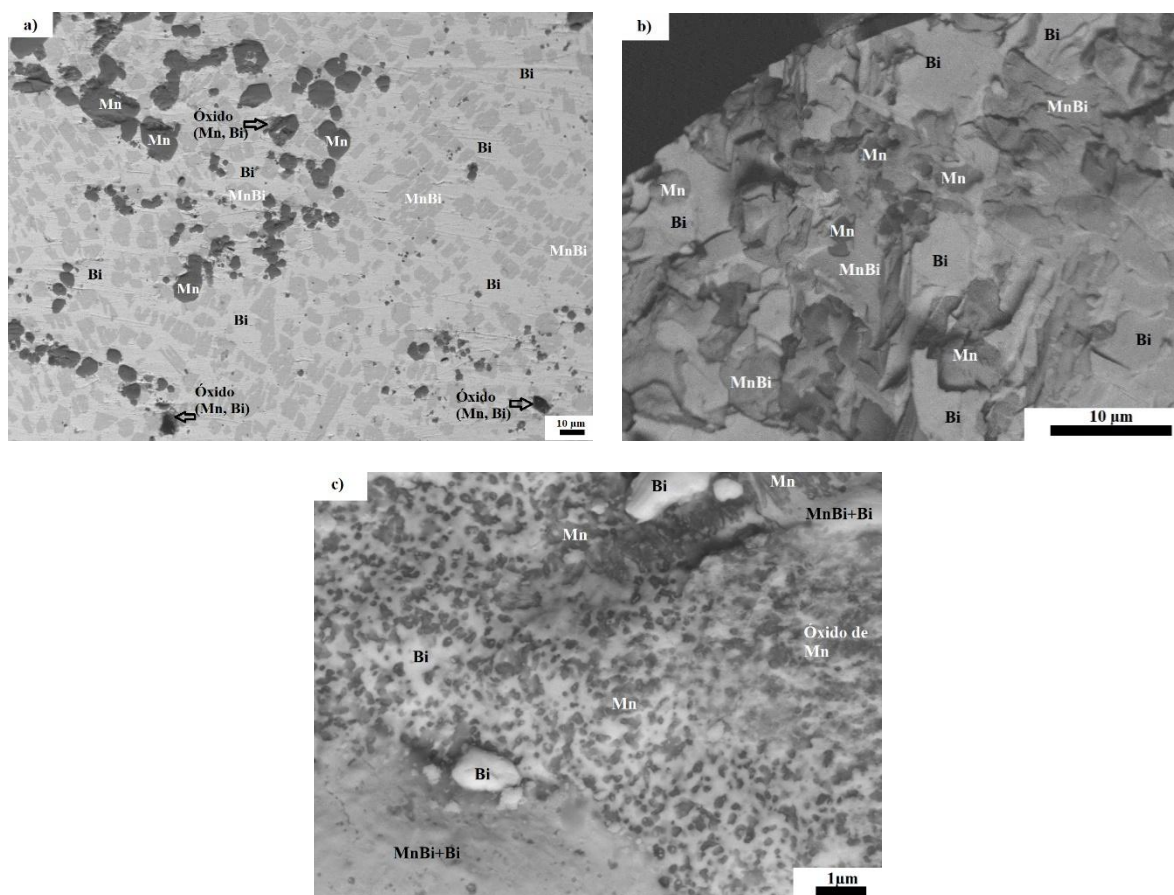
De acuerdo a las características microestructurales ya descritas para los microhilos con tratamiento térmico, las partículas redondeadas de Mn tienen un tamaño promedio de 0.875  $\mu\text{m}$ , por lo que la  $E_{c.4.4}$  para el campo de propagación  $H_p$  en el mecanismo de anclaje de pared (usando un radio de inclusión  $R_0 = 0.875 \mu\text{m}$ ) da un valor  $H_p = 397 \text{ Oe}$ , muy por debajo del  $H_c$  observado (de 1820 Oe, Fig. 4.41). Esto sugiere que, a pesar de la formación de dominios magnéticos en las zonas extendidas de fase MnBi, el anclaje de pared no es suficiente para justificar el campo coercitivo observado. Esto puede explicarse en términos de la cantidad de Bi segregado como fase intergranular, la cual es notoriamente mayor en comparación con las muestras anteriores, lo que hace que la nucleación de dominios inversos prevalezca como mecanismo dominante de coercividad. En este contexto, la ecuación de Kronmüller para el campo de nucleación  $H_N^{\text{min}} = 15411 \text{ Oe}$  y parámetros de ajuste  $\alpha_K = 0.59$  y  $N_{\text{eff}} = 1.0$  resulta en un  $H_c$  de 1827 Oe, muy próximo al  $H_c$  experimental.

Cabe destacar la originalidad de estos resultados en virtud de que no hay trabajos previos en la literatura especializada que reporten microhilos de MnBi con propiedades magnéticas duras.

## CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN GENERAL

### 5.1 MICROESTRUCTURA

En la Fig. 5.1 se pueden observar las micrografías para las aleaciones MnBi en condición de colada, obtenidas mediante los distintos procesos previamente descritos. Se puede observar que, en los tres casos, las fases presentes poseen una morfología semi esférica [136], la cual es típica en este tipo de aleaciones. La variación más evidente que se observa es la dimensión de las áreas pertenecientes a Bi, Mn y MnBi, la forma de la distribución de las interfaces está directamente relacionada con la rapidez de enfriamiento, debido a la gran diferencia entre los puntos de fusión de los elementos puros y a la solubilidad que presentan en estado líquido.



**Fig. 5.1.** Micrografías de SEM para las aleaciones MnBi en condición de colada: a) colado por succión en molde de Cu, b) proceso de Taylor-Ulitovsky y c) solidificación ultra rápida.

Los procesos de solidificación ultra rápida, Taylor-Ulitovsky y el de succión en molde de Cu, son capaces de alcanzar rapidez de enfriamiento muy altas, del orden de  $10^6$  K/s,  $10^5$  K/s y  $10^3$  K/s, respectivamente [15, 148]. Dichos procesos permitieron obtener diferentes geometrías de la aleación: cintas para el caso de la solidificación ultra rápida, microhilos recubiertos de vidrio (Taylor-Ulitovsky) y cilindros a través del colado en molde de cobre. Dentro de estos procesos existen diferencias en el principio de fundición que pueden favorecer a la formación de la fase ferromagnética (LTIP).

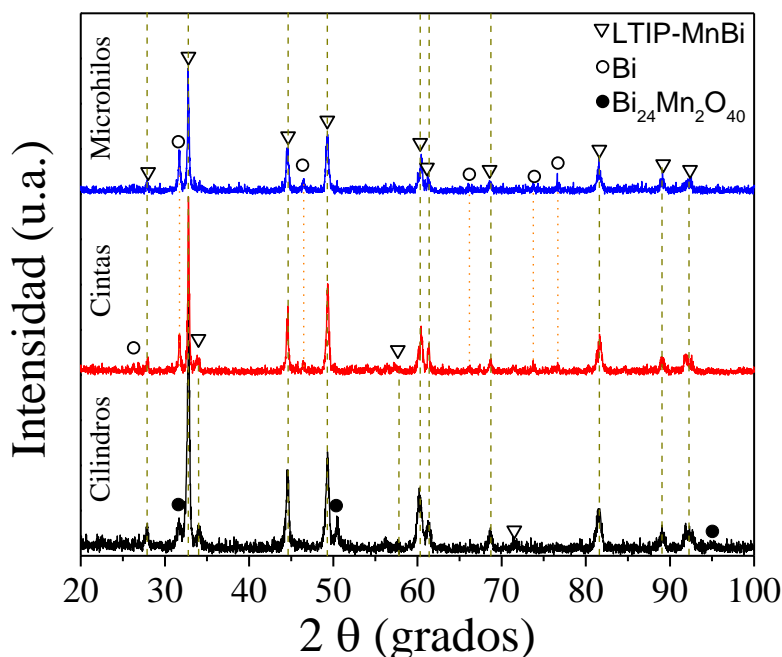
En el caso del colado por succión en molde de Cu, se utiliza un arco eléctrico en el cual, es muy difícil modular la temperatura para realizar una fundición más controlada para elementos con bajos puntos de fusión como en el caso del Bi. Por su parte, el proceso de solidificación ultra rápida y de Taylor-Ulitovsky emplea un inductor para llevar a cabo la fundición de los elementos, lo cual favorece a la difusión entre el Mn y Bi, lo que a su vez permite obtener una aleación más homogénea. Sin embargo, en los tres procesos la aleación resultante presenta zonas segregadas ricas en Bi. Esto se debe a que la precipitación de la fase ferromagnética LTIP-MnBi la acompaña la segregación de Bi, dado que la difusión es extremadamente lenta entre los elementos y a la presencia de reacciones peritéticas presentes en el diagrama de fases (Mn-Bi) [55-56].

El efecto de rapidez de enfriamiento en el equipo de solidificación ultra rápida (*melt-spinner*) provocó la precipitación por parte del Bi a partir del líquido sub enfriado y a su vez una mejor dispersión del Mn, lo que favoreció la formación del intermetálico MnBi. En contraste con las aleaciones obtenidas a través de succión en molde de Cu, donde la rapidez de enfriamiento es menor, lo que permitió una mejor difusión en el arreglo atómico, y por tanto, una mayor estabilidad termodinámica, pero aún con la presencia de fases segregadas pertenecientes a Mn y Bi debido a la presencia de Mn-Bi + zona de *liquidus* durante la reacción peritética. Para el caso de los microhilos la rapidez de enfriamiento es intermedia entre los dos casos previamente descritos. Si bien es una técnica capaz de alcanzar un alto coeficiente de enfriamiento, este es insuficiente para evitar la nucleación de cristales de Mn y Bi, pero la rapidez de enfriamiento es suficiente para favorecer la difusión entre los elementos, favoreciendo la formación de la fase LTIP-MnBi. Otra de las complejidades que presenta el sistema es la oxidación rápida que suele presentar la aleación, aunque en el caso de los microhilos, el recubrimiento de vidrio funciona como aislante para evitar la oxidación.

La diferencia en la rapidez de enfriamiento, así como la naturaleza de la geometría de las aleaciones obtenidas a través de los diversos procesos, explican el tamaño y distribución de las fases presentes, ya que se observa que entre más lento sea el enfriamiento (como en el caso de los cilindros) la segregación de Mn (en forma de inclusiones) es más notable (es decir, los cristales de Mn son más grandes, Fig. 5.1a). De igual manera, las zonas pertenecientes a la fase del intermetálico LTIP son más extensas. Por su parte, en los

microhilos hay una reducción del diámetro promedio en las inclusiones de Mn, así como en las regiones pertenecientes al intermetálico MnBi, pero con áreas de Bi más extensas, Fig. 5.1b. En el caso de las cintas el resultado fue una dispersión más homogénea con zonas ricas MnBi + Bi y con la presencia de partículas segregadas de Mn de tamaño nanométrico (Fig.5.1c), debido a la rapidez de enfriamiento tan alta, característica de la técnica usada. Esto favorece la formación de la fase deseada (MnBi) en mayor proporción. Cuando en esta técnica de solidificación ultra rápida se usan velocidades tangenciales por encima de 65 m/s, se logran rapidezces de enfriamiento mayores a  $10^7$  K/s, lo que permite la amorfización de la muestra [91] y, por tanto, la supresión de la fase LTIP. Esto permite suponer que existe una rapidez de enfriamiento crítica en la cual, la formación de la fase LTIP alcanza su máximo y, por tanto, un máximo en las propiedades magnéticas (campo coercitivo y magnetización de saturación).

Por su parte, para las aleaciones tratadas térmicamente (310 °C por 24 h en una cápsula de cuarzo con atmosfera de Ar para evitar la oxidación de la aleación), la Fig. 5.2 muestra los patrones de difracción de rayos X para cilindros (colados por succión), cintas (*melt-spinning*) y microhilos (Taylor-Ulitovsky). Cabe mencionar que la temperatura de tratamiento está asociada a la transformación peritética que sufre la aleación, por lo cual, el recocido se debe realizar por debajo de 340 °C. En el patrón de difracción se aprecia claramente la formación de la fase LTIP para las tres aleaciones como fase mayoritaria en los tres casos. No obstante, para el caso de los cilindros, existe la presencia de una fase secundaria, la cual, se trata del óxido  $\text{Bi}_{24}\text{Mn}_2\text{O}_{40}$ , resultado del proceso de pulir la muestra. Sin embargo, los picos característicos del intermetálico se aprecian más definidos y con mayor intensidad, lo que sugiere un aumento en la fracción de volumen del intermetálico. Por su parte, para cintas y microhilos, se observan también picos de una fase secundaria (en este caso Bi puro), los cuales son más intensos en el caso de los microhilos, en comparación con las cintas, lo que indica que hay más presencia de Bi segregado.



**Fig. 5.2.** Patrones de difracción de rayos X de las aleaciones MnBi posteriores al tratamiento térmico a 310 °C por 24 h.

La presencia de Bi puro segregado posterior al tratamiento térmico, demuestra que tanto el proceso de obtención, la geometría de la aleación, el tiempo y la temperatura son factores importantes para permitir una mejor difusión entre los elementos. Esto se manifiesta claramente en los cilindros de la aleación, los cuales presentaban en estado “*as-cast*” una microestructura muy heterogénea y durante el tratamiento térmico, el Bi residual fue suficiente para homogenizar la aleación junto con una fracción del Mn segregado, dando como resultado, la precipitación del intermetálico MnBi y segregando al Mn restante en solución sólida, Fig. 5.3a.

Por su parte, para el caso de las cintas, a pesar de que la técnica de solidificación propició una dispersión homogénea de Mn y Bi, no se consiguió una mayor formación de la fase LTIP, como era de esperar, debido a que en condición de colada la aleación contaba con áreas ricas de MnBi + Bi. Esta situación se puede adjudicar al estado metaestable de las cintas, el cual, repercutió en la difusión entre los elementos impidiendo una mayor formación de la fase ferromagnética, provocando la presencia de Mn y Bi remanente en la aleación, teniendo este último una presencia considerable en las interfaces de la aleación posterior al tratamiento térmico, como se observa en la Fig. 5.3b. Para el caso de los microhilos, la microestructura previa al recocido presentaba una buena difusión en la aleación, como en el caso de las cintas, promoviendo una menor cantidad de elementos segregados, como resultado en la diferencia de rapidez de enfriamiento. Sin embargo, el

Mn y Bi continúan presentes en la aleación posterior al tratamiento térmico, debido a que la cantidad de Mn previa al recocido no era la suficiente para formar (junto con el Bi), el intermetálico MnBi y así suprimir las fases secundarias. Al no suprimirse las fases secundarias, la aleación presenta zonas ricas en Bi con precipitados de Mn, las cuales se pueden apreciar en la Fig. 5.3c.

Para poder establecer una estimación del porcentaje de la fase MnBi y de los elementos segregados, se obtuvieron mediciones de EDS globales en las aleaciones. Los espectros correspondientes a cada una de las zonas localizadas se encuentran marcadas de acuerdo a la presencia de las fases Bi, Mn y MnBi en las Figs. 5.3a1) 5.3b1) y 5.3c1). Las intensidades de los picos que se aprecian para Bi y Mn varían para cada una de las Figuras.

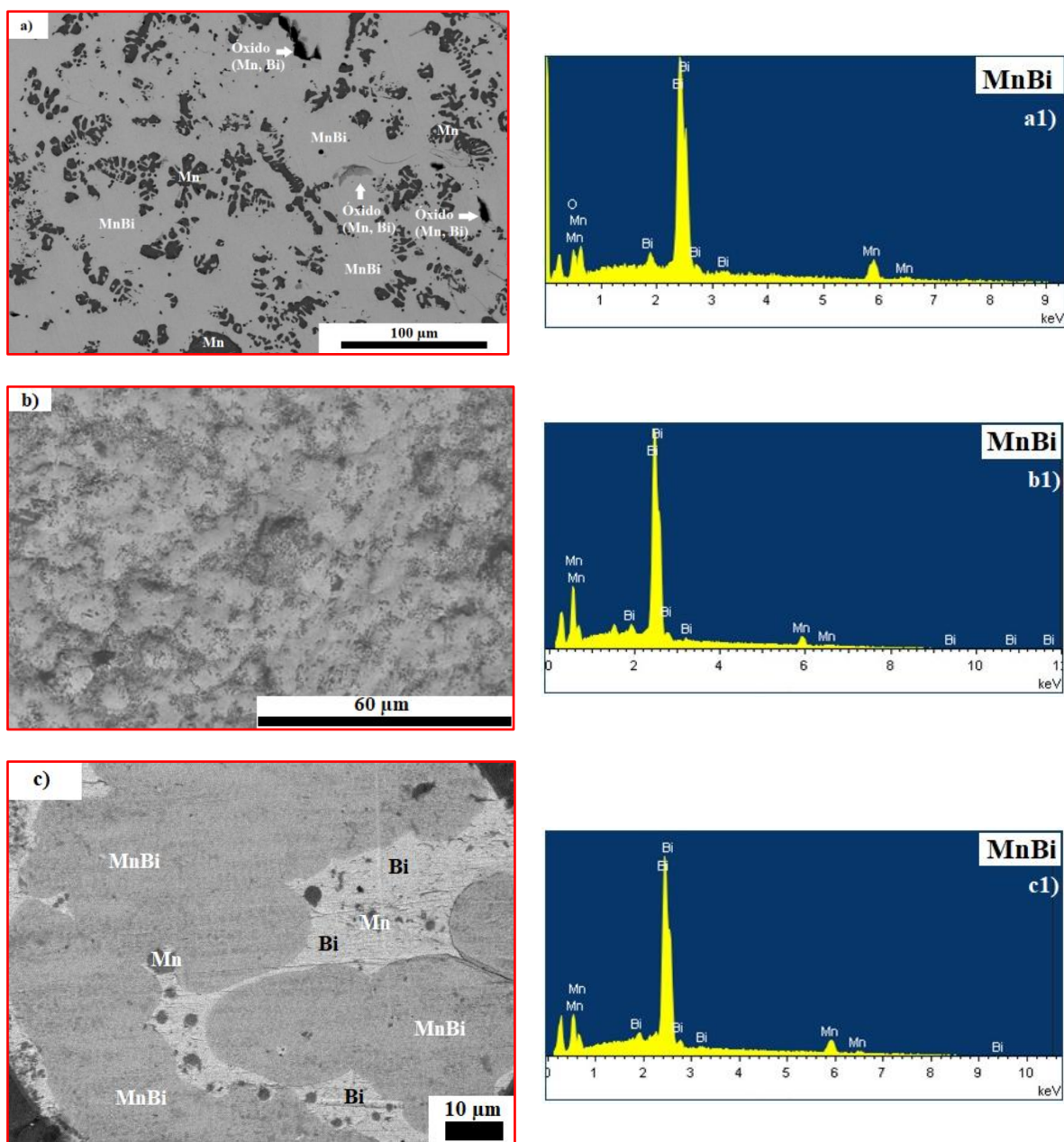
En el espectro a1) perteneciente a los cilindros, se observan picos intensos de Bi y picos pertenecientes al Mn que corresponden al intermetálico LTIP; el Mn que no logró incorporarse a la fase LTIP durante el recocido se encuentra distribuido de forma segregada a lo largo de la matriz del intermetálico, dando como resultado un valor en %at. de  $Mn_{52.16}Bi_{47.84}$ . Esta proporción Mn-Bi es cercana a la estequiometría original de la aleación ( $Mn_{50}Bi_{50}$ ) si se descarta la presencia del óxido. Por su parte, en el espectro a2) que corresponde a las cintas, se aprecia un mayor número de picos correspondientes a Bi, lo que es evidencia de mayor presencia de Bi residual en la aleación junto con la presencia de MnO. Mientras tanto, en el espectro que corresponde a los microhilos (c1) se pueden apreciar picos característicos de Mn y Bi, y, al igual que en las cintas, los picos de Bi son más intensos, lo que refleja mayor presencia de Bi que se precipito después de que se formó la fase MnBi. En la su micrografía de la Fig. 5.3c se observan claramente zonas ricas en Bi, mostrando interfaces existentes entre MnBi, Bi y Mn.

A continuación, se presenta en forma de tabla el porcentaje de los elementos constituyentes en las aleaciones MnBi con tratamiento térmico.

**Tabla 2.** Porcentaje de elementos constituyentes en las aleaciones MnBi.

Aleación (forma geométrica)	%at. Mn	%at. Bi
<b>Cilindro</b>	52.16	47.84
<b>Cinta</b>	42.88	57.12
<b>Microhilo</b>	39.7	60.3





**Fig. 5.3.** Micrografías de SEM para las aleaciones posteriores al tratamiento térmico a 310 °C por 24 h con su respectivo EDS: a) cilindros, b) cintas y c) microhilos.

Estos resultados sobre la obtención de aleaciones MnBi ponen de manifiesto la dificultad para obtener la fase LTIP como constituyente principal en este tipo de aleaciones. Asimismo, es posible concluir que existe un límite de velocidad de enfriamiento el cual se debe investigar a profundidad para así poder establecer las condiciones óptimas de procesamiento para la producción de una aleación más resistente a la oxidación y con mayor fracción de la fase intermetálica MnBi.

## 5.2. PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Para las aleaciones MnBi en condición de colada (“*as-cast*”), el modelo de nucleación indica que el proceso de desmagnetización (es decir, la inversión de la magnetización después de la saturación magnética) inicia en los defectos microestructurales del material (inclusiones, fronteras de grano, fases no magnéticas o de diferente ordenamiento magnético, así como en las interfaces entre estas estructuras y la fase magnética principal), en virtud de que en dichos defectos e interfaces ocurre una reducción significativa de las propiedades magnéticas intrínsecas (magnetización de saturación  $M_s$ , constante de intercambio  $A$  y en particular, de la constante de anisotropía  $K_1$ ). En este contexto, los parámetros de ajuste  $\alpha_K$ ,  $N_{\text{eff}}$  de la ecuación de Kronmüller incorporan la influencia de dichas imperfecciones en el proceso de nucleación y propagación de dominios inversos que dan origen a la resistencia del material contra la desmagnetización. Esta resistencia a la desmagnetización se cuantifica mediante el campo coercitivo  $H_c$ .

Específicamente,  $\alpha_K$  representa la reducción de  $K_1$  en la superficie de las regiones no magnéticas y  $N_{\text{eff}}$  es un factor de desmagnetización promedio, el cual describe los campos internos que influyen en la desmagnetización local de las estructuras magnéticas. Para las aleaciones MnBi estudiadas, las fases segregadas de Mn y Bi y su interface con las zonas de LTIP constituyen los principales defectos en los que inicia la nucleación de dominios inversos debido a la aplicación de campos externos  $-H$  posteriores a la saturación magnética del material. En la Tabla 3 siguiente se muestran los parámetros de ajuste de la Ecuación de Kronmüller, así como propiedades magnéticas de las aleaciones MnBi estudiadas.

**Tabla 3.** Parámetros de ajuste de la Ecuación de Kronmüller (campo de nucleación mínimo  $H_N^{\text{min}}$ ,  $\alpha_K$  y  $N_{\text{eff}}$ ) propiedades magnéticas (campo coercitivo,  $H_c$ , magnetización de remanencia,  $M_r$  y magnetización de saturación  $M_s$ ). Se incluye también longitud promedio de las zonas LTIP-MnBi,  $L^{\text{MnBi}}$  ( $\mu\text{m}$ ).

Aleación ( <i>as-cast</i> )	$H_N^{\text{min}}$ (Oe)	$\alpha_K$	$N_{\text{eff}}$	$H_c^{\text{teo}}$ (Oe)	$H_c^{\text{exp}}$ (Oe)	$M_r$ (emu/g)	$M_s$ (emu/g)	$L^{\text{MnBi}}$ ( $\mu\text{m}$ )
<b>Cilindro</b>	15411	0.93	1.47	3616	3600	1.1	2.7	2 – 6
<b>Microhilo</b>	15411	0.91	1.30	4600	4610	3.0	6.3	>10
<b>Cinta</b>	15411	0.86	1.05	5625	5600	3.6	6.2	1 – 3

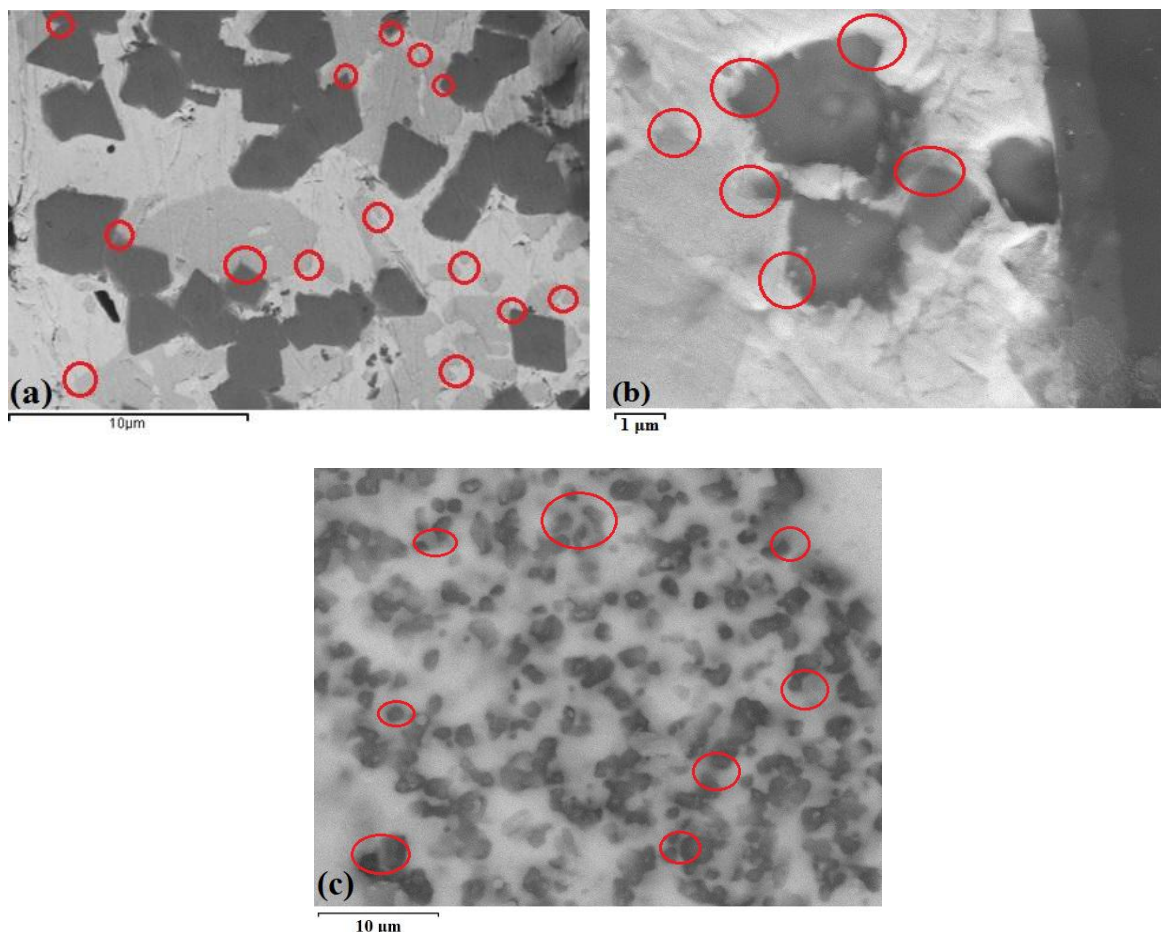


El campo de nucleación mínimo es el mismo para todas las aleaciones debido a que es una propiedad intrínseca de la fase magnética LTIP ( $H_N^{\min} = K_1/M_s$ ) y representa el menor campo de desmagnetización necesario para iniciar la nucleación de dominios inversos. De acuerdo a Kronmüller [106], el campo de nucleación depende del ángulo de desorientación de los granos, y alcanza un valor mínimo para granos desorientados hasta  $45^\circ$  respecto a la dirección del campo aplicado de saturación.  $H_N^{\min}$  representa el valor del campo coercitivo ideal en ausencia de defectos microestructurales, es decir, el campo coercitivo esperado en la fase MnBi sería de 15411 Oe, el cual es al menos cuatro veces mayor que cualquiera de los valores experimentales observados (de entre 3600 y 5600 Oe, Tabla 3). Esta discrepancia se conoce como “paradoja de Brown” [149].

En el contexto del modelo de nucleación, se ha discutido poco en la literatura especializada cuál de los parámetros microestructurales ( $\alpha_K$  o  $N_{\text{eff}}$ ) tiene mayor influencia en el desarrollo de campos coercitivos altos, es decir, si a) es más importante preservar las propiedades magnéticas intrínsecas a lo largo de la microestructura del material o bien b) se debe procurar que las estructuras magnéticas sean lo más homogéneas posibles en cuanto a su distribución de tamaño promedio y sobre todo, en su morfología. En el caso a) se busca lograr  $\alpha_K$  más cercano a 1.0 y, por tanto, mantener valores del producto  $\alpha_K H_N^{\min}$  altos para alcanzar  $H_c$  grandes. Esto se lograría mediante un control cuidadoso de la distribución de fases, sobre todo de aquellas no magnéticas y mediante la reducción de defectos. Para el caso b) el control de la morfología se refiere a evitar lo más posible la formación de bordes esquinados o punteados de las fases magnéticas, lo que determinaría el valor de  $N_{\text{eff}}$  (la formación de bordes redondeados implica valores bajos de  $N_{\text{eff}}$  y viceversa, la presencia de bordes equinados o punteados implica valores altos de  $N_{\text{eff}}$ ).

En este sentido, de acuerdo a la Tabla 3, es posible suponer que la morfología de la fase magnética es el factor preponderante en la consecución de valores altos de  $H_c$ , ya que la tendencia decreciente de  $N_{\text{eff}}$  corresponde a un incremento significativo de  $H_c$ . Esto implica que la microestructura de la fase magnética debe evolucionar de tal forma que se minimice la formación de ángulos o esquinas prominentes que produzcan campos de desmagnetización intensos, lo que resultaría en valores reducidos de  $N_{\text{eff}}$ .

Por su parte, el parámetro  $\alpha_K$  presenta una tendencia decreciente conforme  $H_c$  aumenta, lo que parecería inconsistente con el aumento en  $H_c$ , ya que, en principio, un  $\alpha_K$  mayor implica un factor  $\alpha_K H_N^{\min}$  mayor y por tanto, un  $H_c$  alto. Sin embargo, la prevalencia del factor  $N_{\text{eff}}M_s$ , modulado por valores decrecientes de  $N_{\text{eff}}$  es clara ya que al hacer la resta  $H_N^{\min} - N_{\text{eff}}M_s$  este último factor es el que tiene más influencia en lograr valores altos de  $H_c$ . Este planteamiento se verifica experimentalmente en la Fig. 5.4, en la que se muestran micrografías SEM que ilustran de manera cualitativa, la formación de la fase magnética LTIP con bordes progresivamente menos esquinados (es decir, más redondeados) en la secuencia succión-microhilos-cintas, lo que es consistente con la tendencia decreciente del parámetro  $N_{\text{eff}}$  que se reporta en la Tabla 3.



**Fig. 5.4.** Micrografías SEM mostrando detalles de la morfología de la interface LTIP y fases secundarias para aleaciones obtenidas por a) colado por succión b) técnica Taylor-Ulitovsky (microhilos) y c) técnica “*melt-spinning*” (cintas). Los círculos rojos señalan los bordes de las interfaces mencionadas y como van suavizándose progresivamente las esquinas puntiagudas que se observan en a) menos agudas en b) y escasas en c). En esta última micrografía se observan incluso granos de fase secundaria redondeados, sin esquinas.

Como se ha explicado anteriormente, la microestructura de las aleaciones MnBi, tiene un cometido muy importante en el desempeño magnético. Si bien, el  $H_c$  depende marcadamente de los defectos microestructurales y la  $M_s$  de la fracción volumétrica de la fase LTIP-MnBi, la anisotropía magnetocristalina  $K_1$  es una de las características más atractivas de estas aleaciones para su aplicación tecnológica en la operación a media y alta temperatura, debido a la dependencia creciente que presenta  $K_1$  en función de la temperatura ( $T$ ), lo que favorece el aumento del  $H_c$  conforme aumenta la  $T$  (en la ecuación de Kronmüller -Ec.4.2- se puede ver la dependencia directa  $H_c-K_1$ ).

Por su parte, el aumento gradual de la  $M_s$  cuando la temperatura disminuye está asociado a la disminución en la agitación térmica, lo cual favorece el alineamiento de los momentos magnéticos y por tanto, el aumento en  $M_s$ . El comportamiento de  $M_s$  y  $H_c$  para las

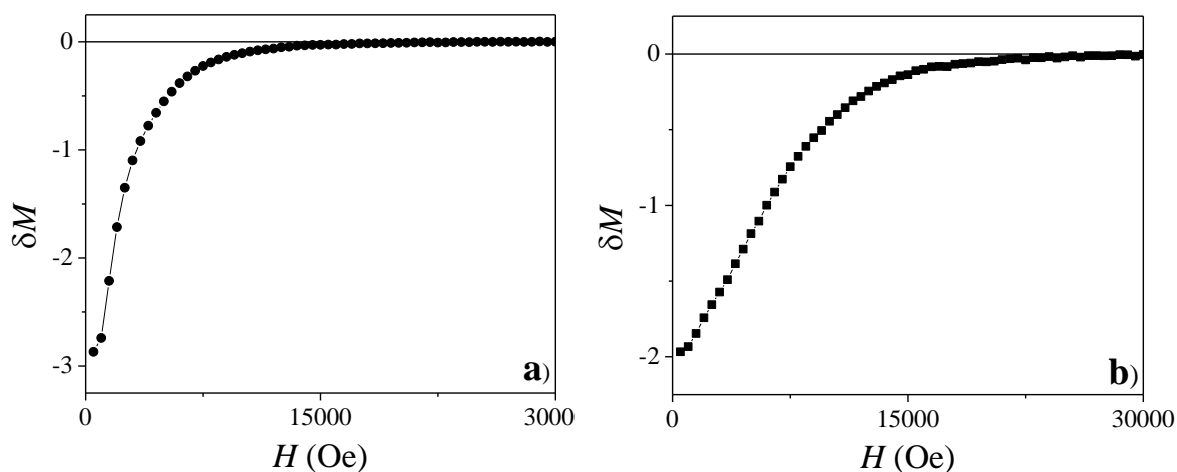
aleaciones MnBi en función de la  $T$  se pueden observar en la Tabla 4 para el caso de los cilindros, cintas y microhilos en condición de colada.

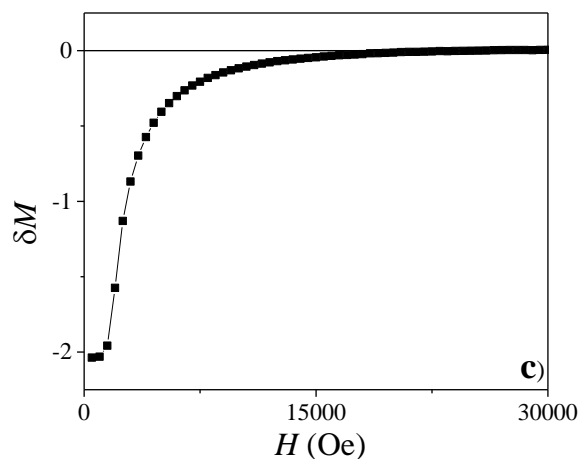
**Tabla 4.** Variación de  $M_s$  y  $H_c$  en función de la temperatura para aleaciones MnBi en condición de colada “*as-cast*”.

Aleación “ <i>as-cast</i> ”	$M_s$ a 200 K	$M_s$ a 300 K	$M_s$ a 360 K	$H_c$ a 200 K	$H_c$ a 300 K	$H_c$ a 360 K
<b>Cilindro</b>	7.1 emu/g	2.6 emu/g	2.1 emu/g	643 Oe	3571 Oe	4000 Oe
<b>Cinta</b>	7.7 emu/g	6.2 emu/g	5.5 emu/g	752 Oe	5590 Oe	10508 Oe
<b>Microhilo</b>	200 emu/cm <sup>3</sup>	57.4 emu/cm <sup>3</sup>	30 emu/cm <sup>3</sup>	400 Oe	4610 Oe	6208 Oe

Otro aspecto importante a señalar en estas aleaciones “*as-cast*” es el hecho de que, en todos los casos se detectó la presencia de Bi segregado como fase intergranular, lo cual debe promover la interacción de tipo dipolar entre las zonas magnéticas LTIP, en virtud de que dicha fase intergranular actúa como una barrera de separación entre dichas zonas.

Esta interacción de largo alcance se puede monitorear a través de curvas de Henkel. Las curvas de recoil y las curvas de Henkel asociadas para las tres aleaciones “*as-cast*” se muestran en la Figura siguiente, en la cual se observa que todas las gráficas presentan valores  $\delta M$  negativos para todos los valores de campo aplicado, lo cual confirma la presencia de la interacción dipolar entre las zonas LTIP [150-151].





**Fig. 5.5.** Curvas de Henkel  $\delta M$  para las aleaciones MnBi “*as-cast*” a) cilindros (colados por succión) b) microhilos (Taylor-Ulitovsky) c) cintas (*melt-spinning*).

Por su parte, para las aleaciones recocidas (sujetas a tratamiento térmico a 310 °C por 24 h), a pesar de lograr homogeneizar su microestructura con zonas LTIP más extensas (de entre 13 y 50  $\mu\text{m}$ , Tabla 3), respecto a las aleaciones *as-cast* (con zonas LTIP menores a 10  $\mu\text{m}$ , Tabla 2), las fases secundarias de Bi (segregada como fase intergranular) y Mn (como inclusiones dispersas entre la matriz LTIP) siguieron presentándose, como ya se describió en cada caso. En la Tabla 5 siguiente se muestra un resumen comparativo de propiedades magnéticas (campo coercitivo,  $H_c$  y magnetización de saturación,  $M_s$ ) y microestructurales (longitud promedio de zonas LTIP-MnBi,  $L^{\text{MnBi}}$ , radio de inclusiones de manganeso,  $R_0$  y contenido de Bismuto segregado) para las aleaciones recocidas MnBi.

**Tabla 5.** Propiedades magnéticas (campo coercitivo,  $H_c$  y magnetización de saturación,  $M_s$ ) y microestructurales (longitud promedio de zonas LTIP-MnBi,  $L^{\text{MnBi}}$ , radio de inclusiones de manganeso,  $R_0$  y contenido de Bismuto total) para las aleaciones MnBi sujetas a tratamiento térmico (310 °C por 24 h).

Aleación (recocida)	$H_c^{\text{exp}}$ (Oe)	$M_s$ (emu/g)	$L^{\text{MnBi}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_0$ ( $\mu\text{m}$ ) Mn	Bi (%at)
<b>Cilindro</b>	200	48	30 - 50	1.41	47.8
<b>Cinta</b>	1460	17	13 - 25	0.250	57.1
<b>Microhilo</b>	1820	54.2 (emu/cm <sup>3</sup> )	30 - 40	0.875	60.3

En el caso de las aleaciones obtenidas mediante colada por succión y las cintas obtenidas por *melt-spinning*, se observó como mecanismo de coercividad el anclaje de paredes de dominio magnético, para el cual, la Ec. 4.4 de campo de propagación  $H_p$  aplicada en cada caso, reprodujo muy de cerca el campo coercitivo observado. El aumento notorio en  $H_c$  puede justificarse claramente en términos de la disminución notoria del radio promedio de inclusiones de manganeso (Tabla 4) ya que el campo de propagación es inversamente proporcional a dicho radio (Ec. 4.4).

Por su parte, la marcada disminución en  $M_s$  puede atribuirse al marcado notorio del contenido de Bi segregado, el cual está cuantificado en la Tabla 2. Tomando en cuenta la naturaleza diamagnética del Bi, el mayor contenido de Bi segregado produce un efecto de “dilución” del momento magnético total de las aleaciones. Este contenido de Bi segregado también tiene una influencia importante en el comportamiento del  $H_c$  en el caso de los microhilos recocidos, para las cuales (a diferencia de las aleaciones en cinta y coladas por succión) el mecanismo de coercitividad se mantuvo como nucleación de dominios inversos, y el hecho de que sigan presentando Bi segregado favorece la interacción dipolar entre las zonas LTIP y por tanto, mayores valores de  $H_c$ .

---

## CONCLUSIONES

---

1. Es posible obtener aleaciones MnBi con la fase Low-Temperature Intermetallic Phase (LTIP) como fase mayoritaria mediante tres rutas de procesamiento de solidificación rápida: colado por succión en molde de cobre, solidificación ultra rápida y proceso de Taylor-Ulitovsky. De estas rutas, el colado por succión en molde de cobre y el proceso de Taylor-Ulitovsky, no han sido reportadas en la literatura especializada para este tipo de aleaciones.
2. A causa de la reacción peritética presente en el diagrama de fases para la aleación Mn-Bi, no es posible la formación de una microestructura homogénea conteniendo como fase única la LTIP, lo que refleja la dificultad de obtención mediante un procesamiento convencional. Sin embargo, los procesos empleados en el presente trabajo demostraron ser métodos eficaces en la obtención de una microestructura precursora de la fase LTIP.
3. La microestructura mostró una clara dependencia con la rapidez de enfriamiento, lo que repercutió en la dispersión de las fases Mn, Bi y LTIP-MnBi. El proceso de solidificación ultra rápida produjo la mejor dispersión de las fases; mientras que el colado en molde de Cu provocó la dispersión de fases menos favorable en la aleación.
4. Existe un límite de rapidez de enfriamiento el cual se debe investigar a profundidad, donde se pueda determinar las condiciones necesarias para producir un material con mayor resistencia a la oxidación y mayor porcentaje de la fase intermetálica deseada.
5. El campo coercitivo presentó una clara dependencia con la microestructura resultante de los diversos métodos de obtención, en particular, con la formación de áreas ricas en Bi que rodean a la fase ferromagnética LTIP. Este Bi segregado provocó un efecto de dilución en el momento magnético de la aleación, dando como resultado para todas las aleaciones estudiadas, un valor de  $M_s$  menor al reportado para la fase LTIP.
6. Los microhilos resultantes del proceso de Taylor-Ulitovsky mostraron un endurecimiento magnético notable caracterizado por valores de campo coercitivo de hasta 6208 Oe a 360 K, debido a la presencia mayoritaria de la fase LTIP. Este comportamiento magnético duro en microhilos recubiertos de vidrio no ha sido reportado en la literatura especializada.

7. Las medidas de termomagnetización revelaron un aumento significativo por parte de la  $M_s$  a baja temperatura, lo cual es consistente con un comportamiento ferromagnético típico. Por su parte, la coercitividad en todas las aleaciones estudiadas mostraron una tendencia creciente con el aumento de la temperatura, aproximándose a los 16000 Oe a 400 K en el caso de las cintas MnBi.
8. El tratamiento térmico a 310 °C por 24 h utilizado en todas las aleaciones estudiadas permitió estabilizar la fase LTIP, propiciando su formación como componente mayoritario de la microestructura, lo que a su vez produjo el incremento considerable de la  $M_s$  observado en todas las aleaciones recocidas.
9. En el marco del mecanismo de coercitividad para las aleaciones MnBi, destacaron claramente dos tipos de mecanismos: Para las aleaciones en condición de colada, la coercitividad fue controlada por la nucleación de dominios inversos, lo que explica los valores altos de  $H_c$  en términos de la inversión de la magnetización que ocurre entre la interface de la fase ferromagnética LTIP y las zonas adyacentes ricas en Bi. Por su parte, las aleaciones con tratamiento térmico mostraron una disminución sustancial en el  $H_c$ , lo que permitió proponer un cambio de mecanismo de coercitividad a anclaje de paredes de dominios magnéticos a causa de la formación de áreas extensas pertenecientes al intermetálico MnBi. Las paredes magnéticas se anclan en las inclusiones de Mn aún presentes en las aleaciones posteriores al recocido.

---

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1]. J. I. Betancourt, *Revista Mexicana de Física*, 48 (2002) 283-289.
- [2]. I. Betancourt and H. A. Davies, *Inter. Jour. of Mat. Eng. And Tec.* 1 (2009) 53-92.
- [3]. K. H. J. Buschow, *Permanent-Magnet Materials and their Applications*, Trans Tech Publications LTD, Switzerland (1998).
- [4]. J. Ping Liu, Eric Fullerton, Oliver Gutfleishch, David J. Sellmyer, *Nanoscale Magnetic Materials and Applications*, Springer (2009).
- [5]. Liu, Yi, Sellmyer, D.J., Shindo, *Handbook of Advanced Magnetic Materials Vol. 4, DAISUKE* (Eds.) (2006), LXX.
- [6]. J.M.D. Coey, *IEEE Trans. Magn.* 47 (2011) 4671.
- [7]. Oliver Gutfl eisch, Matthew A. Willard, Ekkes Brück, Christina H. Chen, S. G. Sankar, and J. Ping Liu, *Adv. Mater.* 23 (2011) 821-842.
- [8]. V. Ly, X. Wu, L. Smillie, T. Shoji, A. Kato, A. Manabe and K. Suzuki, *J. Alloys Compd.* 615 (2014) S285-S290.
- [9]. K. H. J. Buschow, A. S. Van der Goot, *J. Less-Common Met.* 14 (1968) 323.
- [10]. T. Iriyama, K. Kobayashi, N. Imaoka, T. Fukuda, H. Kato, Y. Nakagawa, *IEEE Trans. Magn.* 28 (1992) 2326.
- [11]. H. J. Williams, R. C. Sherwood and O. L. Boothby, *J. Appl. Phys.* 28 (1957) 445-447.
- [12]. V. V. Nguyen, T. X. Nguyen, *Physica B*, (2017) in press.
- [13]. J. Ping Liu, Eric Fullerton, Oliver Gutfleishch, David J. Sellmyer, *Nanoscale Magnetic Materials and Applications*, Springer (2009).
- [14]. Livingston, J.D. *Driving Force – The Natural Magic of Magnets*, Harvard University Press: Cambridge, Massachusetts, and London (1996).
- [15]. H. Kronmüller and S. Parkin, *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, Edit. Wiley (2007).



- [16]. E.P Wohlfarth and K.H.J. Buschow, Handbook of Magnetic Materials, Volume 4, Edit. North-Holland, Elsevier (1988).
- [17]. O’Handley, R.C. Modern Magnetic Materials – Principles and Applications, Edit. John Wiley & Sons: New York (2000).
- [18]. K. J. Strnat, Proc. IEEE, 78 (1990) 923-946.
- [19]. A. Cochardt, J. Appl. Phys., 37 (1966) 1112.
- [20]. G. Hoffer and K. Strnat, IEEE Trans. Magn. MAG-2 (1966) 487.
- [21]. K. Strnat and G. Hoffer, J. Olson, W. Ostertag and J. J. Becker, J. Appl. Phys. 38 (1967) 1001.
- [22]. D. K. Das, IEEE Trans. Magn. MAG-5 (1969) 214.
- [23]. A.E. Ray and K.J. Strnat, IEEE Trans. Magn. MAG-8 (1972) 516.
- [24]. T. Ojima, S. Tomizawa, T. Yoneyama and T. Hori, IEEE Trans. Magn. MAG-13 (1977) 1317.
- [25]. R. K. Mishra, G. Thomas, T. Yoneyama, et al. J. Appl. Phys. 52 (1981) 2517.
- [26]. M. Katter, J. Appl. Phys. 83 (1998) 6721.
- [27]. Y. Zhang, T. Tang, G.C. Hadjipanayis, et al. In Proceedings 16th International Workshop on RE Magnets and Their Applications, Kaneko, H., Homma, M. and Okada, M. (Eds.), Japan Institute of Metals, (2000) 169-177.
- [28]. H. Kaneko, M. Homma and K. Nakamura, AIP Proc, 5 (1971) 1088.
- [29]. E. Fazakas, L. K. Varga, F. Mazaleyrat, J. Alloy Comp. 434-435 (2007) 611-613.
- [30]. Zeng Q. Baker, Yan Z. C. J. Appl. Phys. 99 (2006) 08E902.
- [31]. R. W. McCallum, L. H. Lewis, R. Skomski, M. J. Kramer and I. E. Anderson, Annu. Rev. Mater. Res. 44 (2014) 451-477.
- [32]. Zhang and W. A. Soffa, Scripta Metall. 30 (1994) 683.

- [33]. H. Kaneko, M. Homma and K. Suzuki, *Trans. JIM*, 9 (1968) 124.
- [34]. M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matura, *J. Appl. Phys.* 55 (1984) 2083.
- [35]. M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, Y. Matura and K. Hiraga, *IEEE Trans. Magn.* MAG-20 (1984) 1584.
- [36]. J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee and F. E. Pinkerton, *J. Appl. Phys.*, 55 (1984) 2078.
- [37]. J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee and F. E. Pinkerton, *Appl. Phys. Lett.* 44 (1984) 148.
- [38]. N. C. Koon and B. N. Das, *Appl. Phys. Lett.* 39 (1981) 840.
- [39]. J. F. Herbst, J. J. Croat, F. E. Pinkerton and W. B. Yelon, *Phys. Rev. B*, 29 (1984) 4176.
- [40]. E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, *Phil. Trans. Roy. Soc.* 240 (1948) 599.
- [41]. H. A Davies, *J. Magn. Magn. Mat.* 11 (1996) 157-158.
- [42]. J. Cui, J. P. Choi, G. Li, E. Polikarpov, J. Darsell, N. Overman, M. Olszta, et al. *J. Phys.: Condens. Matter*, 26 (2014) 064212.
- [43]. J. Cui, J. P. Choi, G. Li, E. Polikarpov, J. Darsell, M. J. Kramer, N. A. Zarkevich, et al. *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 17A743.
- [44]. Nithya R. Cristopher, Nidhi Sing, Shiva Kumar Singh, Bhaser Gahtori, S. K. Mishra, A. Dhar, V. P. S. Awana, *J. Supercond. Nov. Magn.* 26 (2013) 3161-3165.
- [45]. P. Kharel, V. R. Shah, X. Z. Li, W. Y. Zhang, R. Skomski, J. E. Shield, D. J. Sellmyer, (2013) arXiv:1301.6782.
- [46]. F. Yin and N. Gu, *J. Mater. Sci. Technol.* 335 (1996) 12.
- [47]. K. Koyama, T. Onogi, Y. Mitsui, Y. Nakamori, S. Orim, K. Watanabe, *Mater. Trans.* 48 (2007) 2414.
- [48]. P. Kharel, R. Skomski, R. D. Kirby, D. J. Sellmyer, *J. Appl. Phys.* 107 (2010)

09E303.

[49]. H. Okamoto. Bi-Mn phase diagram. Alloy phase diagrams materials. Park OH ASM International, (1990).

[50]. Narayan Poudyal and J. Ping Liu, J. Phys. D: Appl. Phys. 46 (2013) 043001.

[51]. J. M. D. Coey, Scr. Mater. 67 (2012) 524.

[52]. T. Chen and W. E. Stutius, IEEE Trans. Magn. MAG-10, (1974) 581-586.

[53]. H. Yoshida, T. Shima, T. Takahashi and H. Fujimori, Mater. Trans. JIM, 40 (1999) 455-458.

[54]. K. Isogai, M. Matsuura, N. Tezuca and S. Sugimoto, Mater. Trans. JIM, 54 (2013) 1673-1677.

[55]. T. Saito, R. Nishimura, D. Nishio-Hamane, J. Magn. Mater. 349 (2014) 9-14.

[56]. D. T. Zhang, S. Cao, M. Yue, W. Q. Liu, J. X. Zhang and Y. Qiang, J. Appl. Phys. 109 (2011) 07A722.

[57]. D. T. Zhang, W. T. Geng, M. Yue, W. Q. Liu, J. X. Zhang, J. A. Sundararajan, Y. Qiang, J. Magn. Mater. 324 (2012) 1887-1890.

[58]. Y. L. Ma, X. B. Liu, K. Gandha, N. V. Vuong, Y. B. Yang, J. B. Yang, et al. J. Appl. Phys. 115 (2014) 17A755.

[59]. Phi-Khan Nguyen, Sungho Jin and Ami E. Berkowitz, J. Appl. Phys. 115 (2014) 17A756.

[60]. N.V. Rama Rao, G.C. Hadjipanayis, J. Alloys Compd. 616 (2014) 319-322.

[61]. X. Guo, X. Chen, Z. Altounian, J. O. Strom-Olsen, Phys. Rev. B 46 (1992) 14578.

[62]. J. B. Yang, W. B. Yelon, W. J. James, Q. Cai, S. Roy and N. Ali, J. Appl. Phys. 91 (2002) 7866.

[63]. E. F. Keneller and R. Hawig, IEEE Trans. Magn. 27 (1991) 3588.

[64]. Y. Q. Li, M. Yue, J. H. Zuo, D. T. Zhang, W. Q. Liu, J. X. Zhang, Z. H. Guo and W.

- Li, IEEE Trans. Magn. 49 (2013) 3391.
- [65]. Q. Li, M. Yue, J. H. Zuo, D. T. Zhang, W. Q. Liu, J. X. Zhang, Z. H. Guo and W. Li, J. Magn. 18 (2013) 245-249.
- [66]. S. Cao, M. Yue, Y. X. Yang, D. T. Zhang, et al. J. Appl. Phys. 109 (2011) 07A740.
- [67]. D. T. Zhang, W. T. Geng, M. Yue, W. Q. Liu, Q. M. Lu, J. X. Zhang, Z. H. Guo, W. Li, J. A. Sundarajan and Y. Qiang., J. Appl. Phys. 115 (2014) 17A746.
- [68]. Y. B. Yang, J. Z. Wei, X. L. Peng, Y. H. Xia, X. G. Chen, R. Wu, H. L. Du, J. Z. Han, C. S. Wang, Y. C. Yang and J. B. Yang, J. Appl. Phys. 115 (2014) 17A721.
- [69]. M. Kishimoto and K. Wakai, J. Appl. Phys. 48 (1977) 4640.
- [70]. K. Suzuki, X. Wu, V. Ly, T. Shoji, A. Kato and A. Manabe, J. Appl. Phys. 111, (2012) 07E303.
- [71]. H. Kronmüller, Phys. Status Solid B 144 (1987) 385.
- [72]. X. Guo, X. Chen, Z. Altounian, J. O. Strom-Olsen, Phys. Rev. B 46 (1992) 14578.
- [73]. J. B. Yang, K. Kamaraju, W. B. Yelon, W. J. James, Q. Cai, A. Bollero, App. Phys. Lett., 79 (2001) 1846.
- [74]. Y. Chen, G. Gregori, A. Leineweber, F. Qu, C. Chen, T. Tietze, H. Kronmüller, G. Schütz, E. Goering, Scr. Mater. 107 (2015) 131-135.
- [75]. W. Xie, E. Polikarpov, J. P. Choi, M. E. Bowden, K. Sun, J. Cui. J. Alloys Compd. 680 (2016) 1-5.
- [76]. Y. L. Ma, X. B. Liu, V.V. Nguyen, N. Poudyal, M. Yue, J. P. Liu. J. Magn. Mater. 411 (2016) 116-119.
- [77]. Y. Yang, Q. Wu, Y. C. Hu, P. Y. Zhang, and H. L. Ge, J. Magn. 21(2016) 235-238.
- [78]. X. Xu, Y. K. Hong, J. Park, W. Lee, A. M. Lane, J. Cui. J. Solid State Chem. 231(2015)108-113.
- [79]. C. Curcio, E. S. Olivetti, L. Martino, M. Kupferling, V. Basso. Phys Procedia, 75 (2015) 1230-2137.

- [80]. N. V. Rama Rao, A. M. Gabay and G. C. Hadjipanayis. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46 (2013) 062001.
- [81]. N. V. Rama Rao, G.C. Hadjipanayis. *J. Alloys Compd.* 629 (2015) 80–83.
- [82]. Y. Mitsui, K. Abematsu, R. Y. Umetsu, K. Takahashi, K. Koyama. *J. Magn. Magn. Mater.* 400 (2016) 304–306.
- [83]. X. F. Xiao, P. Z. Si, H. Feng, Q. L. Ye, S. J. Yu, H. L. Ge, and J. J. Liu. *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 17A752.
- [84]. S. K. Sharma, H. R. Prakash, and S. Ram. *AIP Conf. Proc.* 1728 (2016) 020657.
- [85]. J. Cui, J. P. Choi, E. Polikarpov, M. Bowden, W. Xie, G. Li, Z. Nie, N. Zarkevich, M. Kramer, D. Johnson, *Acta Mater.* 79 (2014) 374-381.
- [86]. J. B. Yang, W. B. Yelon, W. J. James, Q. Cai, M. Kornecki, S. Roy, N. Ali and Ph l'Heritier. *J. Phys.: Condens. Matter.* 14 (2002) 6509–6519.
- [87]. X. Lia, Z. Rena, Y. Fautrelle. *J. Cryst. Growth*, 299 (2007) 41–47.
- [88]. C. Lou, Q. Wang, T. Liu, N. Wei, C. Wanga, J. He. *J. Alloys Compd.* 505 (2010) 96–100.
- [89]. Y. Liu, J. Zhang, Z. Ren, S. Cao, X. Zhang, G. Jia, X. Li, K. Deng, J. Zhang. *Curr. Appl. Phys.* 7 (2007) 555–560.
- [90]. S. Kavita, U. M. R. Seelam, D. Prabhu, R. Gopalan. *J. Magn. Magn. Mater.* 377 (2015) 485–489.
- [91]. Y. B. Yang, X. G. Chen, R. Wu, J. Z. Wei, X. B. Ma, J. Z. Han, H. L. Du, S. Q. Liu, C. S. Wang, Y. C. Yang, Y. Zhang, and J. B. Yang. *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 07E312.
- [92]. P. Kharel, V.R. Shah, R. Skomski, J. E. Shield and D. J. Sellmyer. *IEEE Trans. Magn.* 49 (2013) 3318-3321.
- [93]. K. Kang, L. H. Lewis, and A. R. Moodenbaugh. *J. Appl. Phys.* 97 (2005)10K302.
- [94]. Q. Dai, M. A. Warsi, J. Q. Xiao, and Shenqiang Ren, *Nano research*, 9 (2016) 3222-3228.

- [95]. J. Shen, H. Cui, X. Huang, M. Gong, W. Qin, A. Kirkemide, J. Cui and S. Ren, RSC Adv. 5 (2015) 5567-5570.
- [96]. Y. Mitsui, R. Y. Umetsu, K. Koyama, K. Watanabe. J. Alloys Compd. 615 (2014) 131–134.
- [97]. N. V. Rama Rao, A. M. Gabay, X. Hu, G. C. Hadjipanayis. J. Alloys Compd. 586 (2014) 349–352.
- [98]. T. Hozumi, P. LeClair, G. Mankey, C. Mewes, H. Sepehri-Amin, K. Hono and T. Suzuki. J. Appl. Phys. 115 (2014) 17A737.
- [99]. S. Kim, H. Moon, H. Jung, S. M. Kim, H. S. Lee, H. Choi-Yim, W. Lee. J. Alloys Cmpd. 708 (2017) 1245-1249.
- [100]. K. Kanari, C. Sarafidis, M. Gjoka, D. Niarchos, O. Kalogirou. J. Magn. Magn. Mater. 426 (2017) 691-697.
- [101]. S. Muralidhar, J. Grafe, Y. C. Chen, M. Etter, G. Gregori, S. Ener, S. Sawatzki, K. Hono, O. Gutfleisch, H. Kronmüller, G. Schutz and E. J. Goering. Phys. Rev. B. 95 (2017) 024413.
- [102]. W. F. Brown, Rev. Mod. Phys, 17 (1945) 15.
- [103]. Y. Liu et.al., Handbook of advanced magnetic materials vol.1 Springer, USA (2006).
- [104]. H. Kronmüller, K.D. Durst, M. Sawaga, J. Magn. Magn. Mater. 74 (1988) 291.
- [105]. G. Martinek, H. Kronmüller, J. Magn. Magn. Mater. 86 (1990) 177.
- [106]. H. Kronmüller and M. Fähnle, Micromagnetism and the Microstructure of Ferromagnetic solids, Cambridge University Press, UK, (2003).
- [107]. M. Seeger, D. Kohler, H. Kronmüller, J. Magn. Magn. Mater. 130 (1994) 165.
- [108]. J. Bauer, M. Seeger, H. Kronmüller, J. Magn. Magn. Mater. 139 (1995) 323.
- [109]. J. Bauer, M. Seeger, A. Zern, H. Kronmüller, J. Appl. Phys. 80 (1996) 1667.
- [110]. D. Givord, P. Tenaud, T. Viadieu, IEEE Trans. Magn. 24 (1988) 1921.

- [111]. K. H. J. Buschow & F. R. De Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, Ed. Kluwer Academic Publisher, (1983).
- [112]. N.A Spaldin, *Magnetic Materials Fundamental and Applications*, Ed. Cambridge segunda edición (2011).
- [113]. M. A. Wahab. *Solid States Physics Structure and Properties of Materials*, segunda edición (2005).
- [114]. Chin-Wen Chen, *Magnetism and Magnetic of Soft Magnetic Materials*, North-Holland Publishing Company (1997).
- [115]. R. Valenzuela, *Magnetic Ceramics*, Ed. Cambridge, primera edición (1994).
- [116]. B.D Culity, *Introduction to Magnetic Materials*, Ed. Wiley segunda edición (1999).
- [117]. J. P. Jakubovics, *Magnetism and Magnetic Materials*, Ed. Cambridge segunda edición (1994).
- [118]. A.P Guimaraes, *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*, Ed. Wiley - Interscience Publication (1998).
- [119]. R. Skomski, J. M. D. Coey: *Permanent Magnetism*, Institute of Physics, London, (1999).
- [120]. J. M. D Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Ed. Cambridge (2010).
- [121]. N. A. Spalding, *Magnetic Materials*, Segunda edición (2010).
- [122]. S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*, Ed. Oxford Science Publications (1997).
- [123]. G. Bertotti, *Hysteresis in magnetism for physicist, Materials Scientist and Engineers*, Academic Press. Inc. (1998).
- [124]. J. Garcia Otero, M. Pato, J. Rivas, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 73-76.
- [125]. C. S. Lakshmi, R. W. Smith, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 465-471.
- [126]. C. P. Marin, M. L. Lopéz, M. L. Veiga, *Cristaloquímica de materiales: de la estructura a las propiedades de los sólidos inorgánicos*, Síntesis, (2007).

- [127]. M. G. Rodríguez, “La difracción de los rayos X”, Alhambra, España (1962).
- [128]. P. Bosch, V.H. Lara, “Difracción y fluorescencia de rayos X”, Ed. Terracota, primera edición (2010).
- [129]. V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij, Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials, Edit. Springer, (2005).
- [130]. J.I. Goldstein, H. Yakowitz, Practical Scanning Electron Microscopy: Electron and Ion Microprobe Analysis. New York: Plenum Press (1977).
- [131]. Sawyer, Linda C., and Fundamentals of Microscopy David T. Grubb. "Fundamentals of Microscopy." Polymer Microscopy. London. Chapman & Hall, (1996).
- [132]. S. Tumanski. Handbook of magnetic measurements, CRCR press, Taylor & Francis group, (2011).
- [133]. J. W. Dodd and K. H. Tonge. Thermal methods, Edit. John Wiley and Sons, Primera edición, (1987).
- [134]. V. Basso, E. S. Olivetti, L. Martino, M. Küpferling, Int. J. Refr. 37 (2014) 266-272.
- [135]. F. Yin and N. Gu, J. Mater. Sci. Technol. 12 (1996) 335-341.
- [136]. B. Ciszewski, J. Kozubowski, T. Patej and J. Sadowski, Memories Scientifique Rev. Metallurg. 69 (1972) 159.
- [137]. C. A. Schneider, W. S. Rasband, K. W. Eliceiri, Nat. Methods, 9 (2012) 671-675.
- [138]. W. K. Unger and M. Slotz, J. Appl. Phys. 42 (1971) 1085-1089.
- [139]. P. Dekker, P. W. Jedeloo and S. Middelhoek, IEEE Trans. Magn. 8, (1972) 591-594.
- [140]. H. Kronmüller: Micromagnetic Background in Hard Magnetic Materials. In Supermagnets, Hard Magnetic Materials, Eds. Long, G.J., Grandjean, F., pp. 461. Kluwer, Dordrecht, (1991).
- [141]. X.C. Kou, H. Kronmüller, D. Givord, M. F. Rossignol. Phys. Rev. B 50 (1994) 3849.
- [142]. D. Jiles. Chapman and Hall, Introduction to magnetism and magnetic materials, First edition (1991).



- [143]. R. G. Pirich, D. J. Larson, G. Busch, *AIAA Journal* 19 (1981) 589.
- [144]. E. Ogris, H. Luchinger, P. J. Uggowitzer. 8th International Conference. Aluminium alloys. *Mater. Sci. Forum* (2002) 149-154.
- [145]. H. Sepheri-Amin, T. Ohkubo, K. Hono, *Acta Mater.* 61 (2013) 1982.
- [146]. M. Yue, J. X. Zhang, Y. F. Xiao, *IEEE Trans. Magn.* 39 (2003) 3551.
- [147]. V. P. Antropov, V. N. Antonov, L. V. Bekenov, A. Kutepov, G. Kotliar, *Phys Rev B* 90 (2014) 054404.
- [148]. W. Klement, R. H. Willens, P. Duwez, *Nature.* 187 (1960) 869-870.
- [149]. R. Skomsky, J. M. D. Coey, *Scrip Mater.* 112 (2016) 3-8.
- [150]. V. V. Nguyen and T. X. Nguyen. *J. Electron. Mater.* 46 (2017) 3333-3340.
- [151]. J. Park, Y. K. Hong, W. Lee, S. G. Kim, C. Rong, N. Poudyal, J. P. Liu and C. J. Choi. *Sci. Rep. UK.* 7 (2017) 1-5.

---

## ANEXO A. ARTÍCULO PUBLICADO Y CONSTANCIAS DE PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS INTERNACIONALES.

---

- ✓ **J. Zamora**, I. Betancourt and I. A. Figueroa, J. Supercond. Nov. Magn. (2017) in press.
- ✓ XXVI International Materials Research Congress IMRC, Cancún Qro, México. Agosto 2017. *Magnetic Properties of MnBi-based microwires obtained by quenching and drawing technique*. **J. Zamora**, A. Jiménez, I. Betancourt, R. P. del Real and M. Vázquez (Poster).
- ✓ XXV International Materials Research Congress IMRC, Cancún Qro, México. Agosto 2016. *Microstructural and magnetic characterization of melt-spun MnBi intermetallic compound*. **J. Zamora**, I. Betancourt and I. A. Figueroa (Poster).
- ✓ 15° Congreso de Metalurgia y Materiales CONAMET/SAM 2015, Concepción, Chile. Noviembre 2015. *Propiedades magnéticas y microestructurales de aleaciones MnBi obtenidas mediante colada por succión en molde de cobre*. **J. Zamora**, I. Betancourt, I. A. Figueroa (Oral).
- ✓ VIII Congreso Internacional de Materiales CIM 2015, Paipa-Boyacá, Colombia. Octubre 2015. *Magnetic properties of MnBi alloys prepared by copper-mold casting*. **J. Zamora**, I. Betancourt and I. A. Figueroa (Oral).
- ✓ 6th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials NANOMAT 2015. Cancún Qro, México. Agosto 2015. *Synthesis and magnetic characterization of MnBi alloys obtained by suction casting*. **J. Zamora**, I. Betancourt and I. A. Figueroa (Poster).

# *Switching of Coercivity Process in MnBi Alloys*

**J. Zamora, I. Betancourt & I. A. Figueroa**

**Journal of Superconductivity and  
Novel Magnetism**  
Incorporating Novel Magnetism

ISSN 1557-1939

J Supercond Nov Magn  
DOI 10.1007/s10948-017-4240-0



**Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science+Business Media, LLC. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at [link.springer.com](http://link.springer.com)".**

# Switching of Coercivity Process in MnBi Alloys

J. Zamora<sup>1</sup> · I. Betancourt<sup>1</sup> · I. A. Figueroa<sup>1</sup>

Received: 23 June 2017 / Accepted: 28 June 2017  
© Springer Science+Business Media, LLC 2017

**Abstract** MnBi-based alloys represent an interesting choice for developing rare earth-free permanent magnets due to the high magnetocrystalline anisotropy of their characteristic low-temperature intermetallic phase (LTIP) with hexagonal structure. In this work, we discuss the switching of coercivity mechanism in MnBi alloys by modulation of their phase distribution and microstructure. As-cast MnBi alloys obtained by suction-casting technique exhibited LTIP interspersed within Bi- and Mn-rich areas. A noticeable coercivity field of 282 kA/m was observed. The coercivity mechanism for this alloy was explained in terms of the nucleation of reverse domains after saturation, by means of the Kronmüller equation, which incorporates the detrimental effect of microstructure defects through fitting parameters associated to reduced intrinsic magnetic properties at grain size boundaries, interfaces, and local demagnetizing fields. Subsequent annealing at 583 K for 24 h produced a marked reduction of coercivity (down to 16 kA/m), reflecting a switching of coercivity process from nucleation to pinning of domain walls. The key microstructural feature determining this variation is the formation/suppression of Bi-rich areas, which promotes the nucleation and growth of the initial MnBi intermetallic phase.

**Keywords** Hard magnetic properties · High coercivity · Permanent magnets

✉ I. Betancourt  
israelb@unam.mx

<sup>1</sup> Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos,  
Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad  
Nacional Autónoma de México, 04510 D.F. Mexico, Mexico

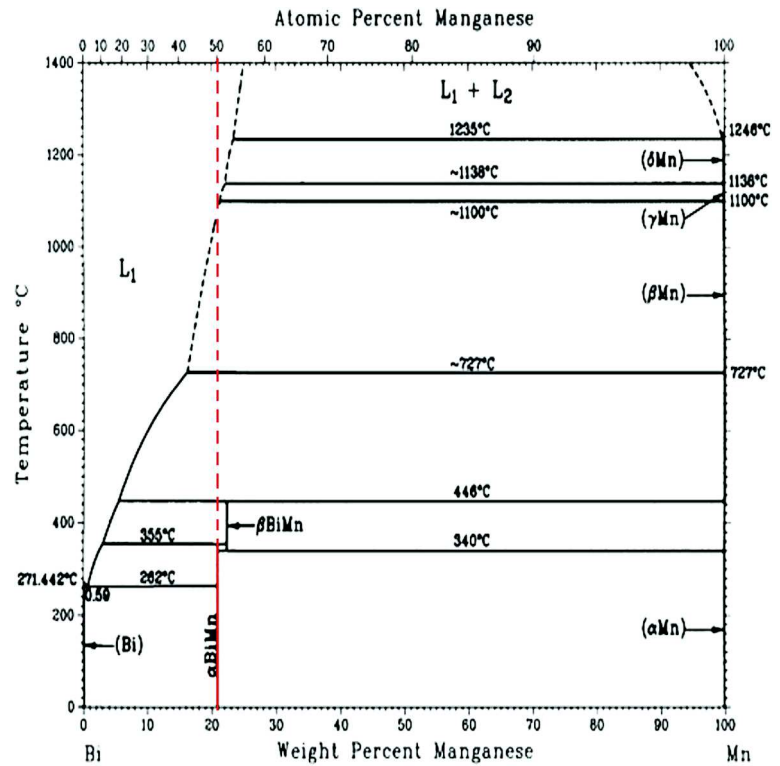
## 1 Introduction

The search for new permanent magnets with rare earth-free compositions has elicited a renewed interest due to the possibility for obtaining high-performance magnets at competitive cost relative to the well-known neodymium-iron-boron supermagnets. In particular, MnBi-based alloys represent an interesting option for developing permanent magnets due to their characteristic low-temperature intermetallic phase (LTIP) possessing ferromagnetic ordering with Curie temperature around 620 K and an NiAs-type hexagonal structure with spatial group  $P6_3/mmc$ . LTIP presents an attractive uniaxial magnetocrystalline anisotropy characterized by an anisotropy constant ( $K_1$ ) of  $0.90 \times 10^6$  J/m<sup>3</sup> and a saturation magnetization ( $\mu_0 M_s$ ) of 0.73 T, which compares very well with other types of hard magnetic materials, such as hard ferrites and rare earth-iron-boron alloys with off-stoichiometric compositions [1, 2]. In addition, MnBi alloys have positive temperature coefficient of coercivity [3–6], which renders these alloys as suitable magnetic materials to obtain permanent magnets able to operate at high temperatures, and hence, with great potential for a variety of applications including wind turbine, electric vehicle, magnetic transmission machines, and microelectro-mechanical systems [7]. Unfortunately, obtaining a single-phase LTIP-MnBi alloy is difficult, because its formation occurs through a peritectic reaction, and thus, the formation of secondary phases is not easy to avoid, according to the phase diagram shown in Fig. 1 [8].

Thermodynamically, at the peritectic point, the transforming phases, i.e., liquid and Mn, will form the Mn–Bi phase. As the diffusion process for this alloy is extremely slow (at low temperatures) [9], the full formation of such intermetallic phase is normally not achieved, that is why the



**Fig. 1** Phase diagram for Mn–Bi alloy system. The line in red indicates the peritectic formation of the LTIP MnBi (adapted from [8])



Mn or Bi phases are normally observed within the structure. Nevertheless, it has been reported that the formation of the LTIP is feasible by rapid cooling from liquid temperature to below 628 K [10]. Above this temperature, a structural transition occurs from NiAs type to a distorted hexagonal Ni<sub>2</sub>In type, changing the magnetic phase transition to a high paramagnetic temperature phase (HTP) [10, 11]. However, the first peritectic decomposition is located at 628 K, MnBi → Mn<sub>1.08</sub>Bi + Bi-rich liquid and a subsequent phase decomposition takes place at 719 K, according to the following reaction: Mn<sub>1.08</sub>Bi → Mn + Bi-rich liquid [11, 12]. Additionally, there is a eutectic reaction at 535 K, L → Bi + αMnBi, which causes a decrease in the operating temperature. When the HTP is rapidly cooled, a metastable state identified as ferromagnetic high-temperature phase (QHTP) with a Curie temperature of 440 K is obtained [12]. Several methods have been reported for obtaining the LTIP, such as arc melting, powder metallurgy, melt spinning, and induction furnace [10, 13–20], for which coercivity values within the range 4.0–955 kA/m were attained, together with saturation magnetization variation between 0.1 and 0.7 T. For these methods, a subsequent heat treatment is required to achieve a complete phase formation [1]. On the other hand, in ref. [21], it is reported a different preparation approach based on metal-redox method to synthesize single-domain MnBi nanoparticles stable in air, with average size below 300 nm, for which remarkable coercive fields as high as 1193 kA/m were achieved, together with saturation magnetization of 0.48 T.

An important aspect for developing high-performance permanent magnets is the proper understanding of the coercivity mechanism governing the magnetic hardening of the material. In this sense, the main approaches for describing the coercivity ( $H_c$ ) of magnetic materials are the nucleation-controlled process and pinning of magnetic domain walls. For the first case, the development of high  $H_c$  values relies on the nucleation field  $H_N$  necessary for the onset of magnetization reversal, which occurs at the interface of non-magnetic grains, defects, or significant misalignment between magnetic grains [22]. On the other hand, pinning of magnetic domain walls depends on the size and morphology of the phases present within the material's microstructure. The critical length  $L_{crit}$  for the formation of magnetic domains is given by [22] the following:

$$L_{crit} = \frac{72}{\mu_0 M_s^2} \sqrt{AK_1} \tag{1}$$

where  $A$  corresponds to the exchange constant of the material. If the magnetic phase has a characteristic length  $L > L_{crit}$ , magnetic domains will appear as part of the magnetic structure in order to decrease the overall magnetostatic energy of the material. The concomitant formation of magnetic domain walls will promote a coercivity mechanism by means of their pinning at the defects of the materials' microstructure, such as inclusions, secondary non-magnetic phases, vacancies, grain boundaries or interfaces, for which the intrinsic magnetic properties (such as  $K_1$ ,  $A$ , or  $M_s$ ) are usually reduced or even vanished.

In this work, we report and discuss the phase constitution and its influence on the coercivity mechanism of MnBi alloys obtained by a suction casting technique, a preparation route not reported yet for this type of alloys.

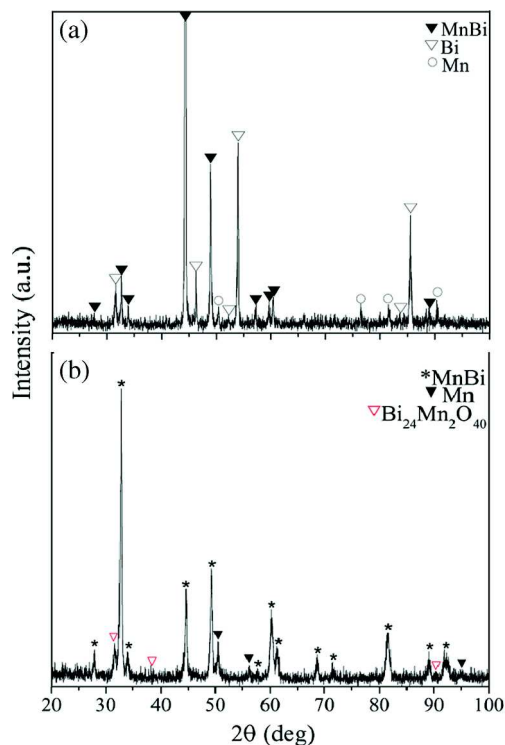
## 2 Experimental Techniques

Initial ingots of Bi–Mn master alloy were obtained by means of arc melting of elemental constituents in a titanium-gettered inert atmosphere. The samples were remelted at least five times to ensure chemical uniformity. From the master ingots, cylindrical rods were prepared by the suction casting technique with the following dimensions: 3-mm diameter and a length of 30 mm. After that, the cylindrical rods were annealed at 583 K for 24 h in argon-filled sealed quartz tubes and subsequently quenched in water. Phase distribution was determined by x-ray diffraction (XRD) using a Siemens D5000 diffractometer with Co–K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.7903$ ). Microstructural analysis was performed by a field-emission scanning electron microscopy (SEM) in a JEOL 7600F equipment. Magnetic measurements were carried out by using a vibrating sample magnetometer (VSM) LDJ 9600 with a maximum applied field of 1193 kA/m. Curie temperature was determined by using magnetic thermogravimetric analysis (MTGA) in a TA Q500 thermobalance with a heating rate of 10 K/min, coupled with a permanent magnet.

## 3 Results

### 3.1 Phase Distribution Analysis and Microstructure

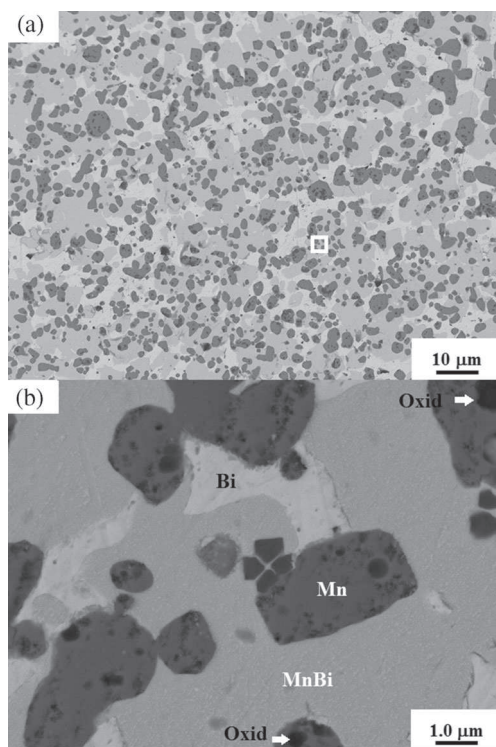
Figure 2a shows the XRD pattern corresponding to the as-cast alloy obtained by suction casting. The diffractogram revealed the presence of elementary Bi, Mn, and the LTIP-MnBi, according to the ICDD files [00-044-1246], [01-089-2412], and [03-065-8733], respectively. From the main peaks, the experimental unit cell parameters for the LTIP-MnBi were determined as  $a = 4.305$  Å and  $c = 6.128$  Å, yielding a unit cell volume  $V = 98.37$  Å<sup>3</sup>. These results are consistent with those reported in the ICDD PDF #03-065-8733 ( $a = 4.305$  Å,  $c = 6.118$  Å, and  $V = 98.19$  Å<sup>3</sup>). The precipitation of the secondary phases can be attributed to the fact that, during the cooling process, Bi tends to nucleate from sub-cooled liquid before the formation of the peritectic phase LTIP-MnBi [16, 17], whereas the segregation of Mn is favored by the presence of Mn–Bi + liquid area during the peritectic reaction. The presence of secondary phases such as elemental Bi and Mn has been also reported in others works such as in [17, 23, 24].



**Fig. 2** XRD pattern for **a** as-cast MnBi alloy and **b** MnBi alloy annealed at 583 K for 24 h

Figure 2b shows the XRD pattern of the alloy after the heat treatment at 583 K for 24 h. This figure clearly shows that all the diffraction peaks of segregated Bi disappeared and that LTIP-MnBi phase remains as the main structural component of the heat-treated alloy. Minor secondary (Bi, Mn)-oxide phase was also identified, which reflects the susceptibility of the LTIP-MnBi to oxygen presence. After heat treatment, the amount of the intermetallic MnBi phase increased due to the mixing of the remaining Bi atoms with Mn to form LTIP. Nevertheless, once the Bi was depleted, the remaining portion of pure Mn was heterogeneously segregated in the form of  $\alpha$ -Mn.

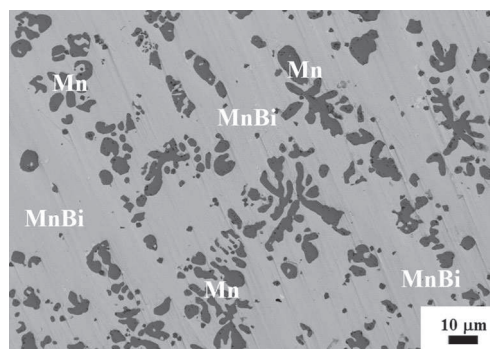
Figure 3 exhibits an SEM micrograph for the MnBi as-cast alloy. Within this figure, three regions are clearly visible (Fig. 3a): black zones dispersed over a dominant light gray region, together with dark gray areas. Energy-dispersive spectroscopy (EDS) composition analysis showed that such regions corresponded to pure Mn, pure Bi, and to the LTIP-MnBi, respectively (Fig. 3b). This MnBi phase is observed throughout the sample with undissolved Mn particles embedded in a diamagnetic Bi-rich matrix. Clearly, the cooling rate of the suction-casting process is not fast enough to prevent Mn from precipitating as segregated phase. The MnBi areas showed variable sizes, i.e., with lengths between 2.0 and 6.0  $\mu\text{m}$ , whereas the Mn and Bi zones displayed lengths between 5.0 and 3.0  $\mu\text{m}$ , respectively. Few inclusions with darkest contrast within Mn zones



**Fig. 3** **a** SEM micrographs for the as-cast MnBi alloy obtained by suction-casting technique showing LTIP-MnBi zones together with the segregated Mn and Bi phases. **b** Amplified image from the highlighted white square

(Fig. 3b) correspond to the (Mn, Bi)-oxide. According to the phase diagram (Fig. 1), the Mn is in a liquid phase for temperatures above 1373 K and, for cooling below the eutectic temperature 565 K, the alloy will contain a minor amount of segregated Bi promoting the formation of LTIP-MnBi. However, as the MnBi melt begins to cool down from the liquid to the peritectic temperature 628 K, the segregation of Mn occurs concomitantly, which in turn favors its precipitation together with Bi and MnBi intermetallic phases. Once the peritectic temperature is reached, the MnBi phase begins to solidify surrounded by the Bi-rich phase.

In contrast, the microstructure of the annealed sample (Fig. 4) indicated that pure Bi zones were suppressed, whereas numerous round-like grains of manganese are still present, having an average length of  $1.41 \pm 0.6 \mu\text{m}$ , embedded within a majority LTIP-MnBi areas. Annealing temperature below 613 K promotes the diffusion of more Mn atoms into bismuth lattice sites and hence, facilitating the precipitation of MnBi phase [25]. Such MnBi areas exhibited a noticeable growth, with uniformly distributed lengths ranging from 30 to 50  $\mu\text{m}$ , as observed in Fig. 4. Some few (Bi, Mn)-oxide areas were also identified, which are also consistent with the XRD analysis. The formation of oxide phases can be attributed to a small amount of remaining oxygen



**Fig. 4** SEM micrograph for the MnBi alloy annealed alloy at 583 K for 24 h. LTIP is the predominant phase. A reduced amount of round-like grains of Mn phase (with an average grain size of  $1.41 \pm 0.6 \mu\text{m}$ ) is observed embedded within MnBi matrix

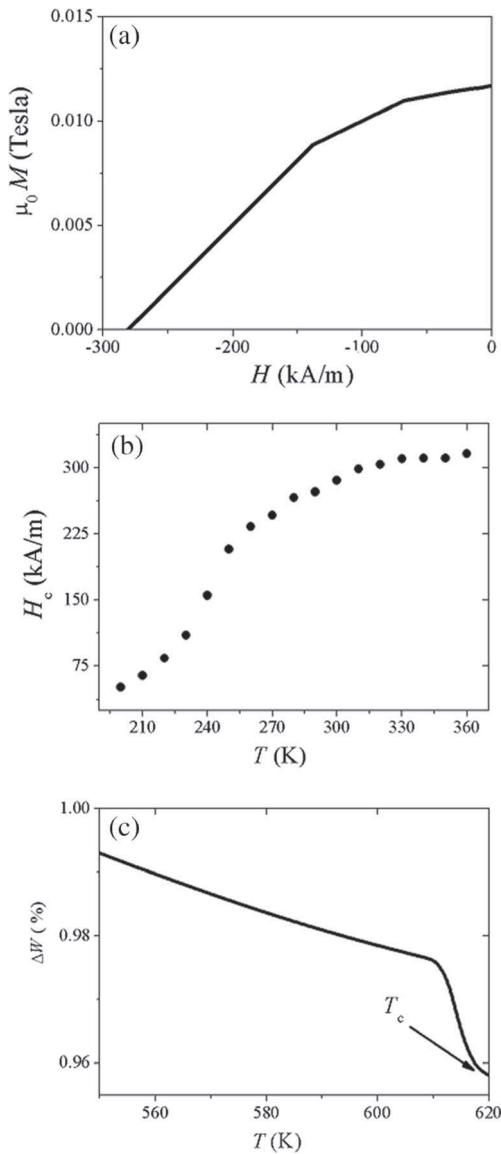
within the casting chamber, which can react with the Mn and Bi atoms during annealing.

### 3.2 Magnetic Properties

Second quadrant of the hysteresis curve (demagnetizing section) measured at room temperature for the MnBi as-cast alloy is shown in Fig 5a. This sample exhibited hard magnetic behavior characterized by a noticeable coercive field ( $H_c$ ) of 282 kA/m and a remanence magnetization of 0.01 T. Saturation magnetization ( $\mu_0 M_s$ ) was of 0.03 T. The coercive field, being an extrinsic magnetic property, depends markedly on microstructural features (grain size, point defects, grain boundaries, inclusions, internal stresses, non-magnetic phases) as well as intrinsic properties such as magnetocrystalline anisotropy [22]. The presence of non-magnetic Bi-rich zones interspersed between the magnetic MnBi phase causes a dilution effect on the magnetic moment of the alloy sample, leading to the rather low  $\mu_0 M_s$  observed. Figure 5b exhibits the coercivity  $H_c$  as a function of temperature  $T$  within the interval 200–360 K, for which the characteristic increasing behavior (magnetic hardening) with increasing temperature of the LTIP is manifested. Figure 5c displays the thermogravimetric (MTGA) curve showing the weight variation  $\Delta W$  as a function of temperature for same alloy. The step-like form of the plot is indicative of the magnetic order-disorder transition at the Curie temperature,  $T_c$ , which was located at 617 K. This  $T_c$  value is consistent with the reported transition of the LTIP [2, 7].

Within the frame of the nucleation-controlled mechanism for coercivity, it is possible to explain the development of high  $H_c$  values in terms of the nucleation field  $H_N$  necessary for the onset of magnetization reversal, which occurs at the interface of non-magnetic grains, defects, or significant misalignment between magnetic grains. For our as-cast MnBi alloys, the onset of magnetization occurs at the interface





**Fig. 5** Magnetic properties for the as-cast MnBi alloy obtained by suction-casting: **a** demagnetizing  $M$ – $H$  curve, **b** Coercivity field  $H_c$  as a function of temperature, **c** MTGA curve showing Curie transition at 617 K

between magnetic LTIP phase and non-magnetic Bi surrounding areas since, at such interfaces, the reduction of the magnetocrystalline constant  $K_1$  facilitates the nucleation of reversed domains. According to Kronmüller and Fähnle [22], in order to incorporate the detrimental influence of microstructural defects in real materials (point defects, grain boundaries, non-magnetic phases) the proper equation for  $H_c$  is given by

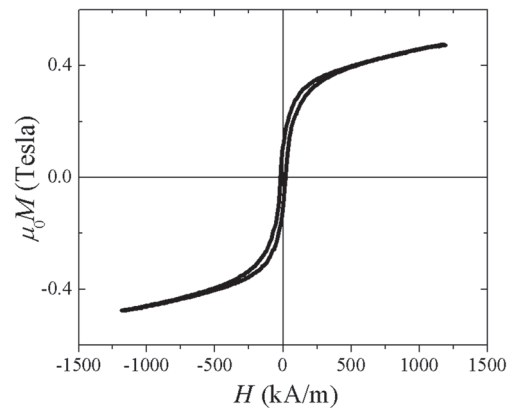
$$H_c = H_N^{\min} \alpha_K - N_{\text{eff}}(\mu_0 M_s) \quad (2)$$

where  $H_N^{\min}$  represents the minimum nucleation field ( $H_N^{\min} = K_1/M_s$ ),  $\alpha_K$  is a microstructural parameter representing

the reduction of  $K_1$  at the surface interfaces with non-magnetic regions, and  $N_{\text{eff}}$  is an average effective demagnetization factor describing the internal stray fields acting on the grains. This equation for coercivity has been proved successfully in sintered Nd–Fe–B-based magnets [26, 27], whose microstructural characteristics are equivalent to our as-cast MnBi alloys. Since both  $\alpha_K$  and  $N_{\text{eff}}$  parameters are non-temperature-dependent, it is feasible to use them as fitting factors in (2). Taking into account that the reported variation of  $\alpha_K$  and  $N_{\text{eff}}$  parameters for hard magnetic alloys with equivalent microstructure is between 0.89–0.93 and 1.0–5.0, respectively [27], we use  $\alpha_K = 0.91$  and  $N_{\text{eff}} = 1.45$  to obtain  $H_c = 279$  kA/m, which is very close to the experimental result for our as-cast MnBi alloy. Kronmüller equation also sheds light on the increasing behavior of  $H_c$ , since  $K_1$  rapidly increases with increasing temperature [2, 28], which in turn determines a growing  $H_N^{\min}(T)$  response and hence, an augmenting  $H_c$  with rising temperature.

Subsequent annealing of the as-cast alloy produced a marked decrease for  $H_c$  (down to 16 kA/m), alongside a noticeable enhancement of  $\mu_0 M_s$  (up to 0.47 T), as illustrated in Fig. 6 by the corresponding  $M$ – $H$  curve. The increment of  $M_s$  can be ascribed to the significant rise of the volume fraction of ferromagnetic LTIP.

This adjustment of magnetic properties is indicative of a significant change of coercivity mechanism causing a magnetic softening of the alloy. Specifically, the reduction of  $H_c$  can be attributed to the formation of extensive ferromagnetic LTIP areas (with typical lengths varying between 30 and 50  $\mu\text{m}$ , see Fig. 4), favoring the formation of magnetic domain walls, which in turn, switches the coercivity mechanism from nucleation to pinning process, and hence, to lower  $H_c$  values. The formation of magnetic domains for MnBi structures with lengths  $L^{\text{MnBi}} > 30$   $\mu\text{m}$  is feasible since its critical length (given by (1)) is  $L_{\text{crit}}^{\text{MnBi}} = 0.864$   $\mu\text{m}$  (considering the exchange constant of MnBi alloys as  $A = 2.86 \times 10^{-11}$  J/m [22]), which clearly implies  $L^{\text{MnBi}} \gg$



**Fig. 6**  $M$ – $H$  curve for the annealed MnBi alloy at 583 K for 24 h

$L_{\text{crit}}^{\text{MnBi}}$ . Upon the formation of magnetic domains, the remaining Mn grains act as inclusions promoting the pinning of the domain walls. For pinning mechanism, the propagation field  $H_p$  associated to the coercivity of the material can be calculated as follows [29]:

$$H_p = \frac{\gamma_w}{\mu_0 M_s R_0} \quad (3)$$

where  $\gamma_w$  stands for the energy of the domain wall and  $R_0$  corresponds to the radius of the inclusion. By using  $\gamma_w = 4\sqrt{AK_1} = 2.03 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$  and  $R_0 = 1.41 \mu\text{m}$  (corresponding to the average value of the Mn grains of  $1.41 \mu\text{m} \pm 0.6$ ), we obtain  $H_p = H_c = 19.7 \text{ kA/m}$ , which is very close to the experimental coercivity observed for our annealed MnBi alloy.

## 4 Conclusions

The coercivity mechanism of MnBi alloys can be modulated by phase constitution and microstructural features, in particular, through the formation/suppression of Bi-rich zones surrounding the ferromagnetic LTIP, which in turn determines the alloy coercivity variation from 282 to 16 kA/m. The coercivity mechanism switched from nucleation controlled magnetization reversal mode for the as-cast alloy, to pinning process promoted by the formation Mn-based inclusions embedded within extensive LTIP areas.

**Acknowledgments** I. Betancourt acknowledges financial support from research project UNAM-PAPIIT IN103216. J. Zamora is grateful for the scholarship received from UNAM-PAPIIT IN103216 and CONACyT-Mexico. Special thanks are given to Adriana Tejada and Josue Romero (IIM-UNAM) for their valuable technical assistance.

## References

- Guo, X., Chen, X., Altounian, Z., Strom-Olsen, J.O.: Magnetic properties of MnBi prepared by rapid solidification. *Phys. Rev. B* **46**, 14578–14582 (1992)
- Chen, T., Sturius, W.R.: The phase transformation and physical properties of the MnBi and Mn<sub>1.08</sub>Bi compounds. *IEEE. Trans. Magn.* **10**, 581–586 (1974)
- Williams, H.J., Sherwood, R.C., Boothby, O.L.: Magnetostriction and magnetic anisotropy of MnBi. *J. Appl. Phys.* **28**, 445–447 (1957)
- Guo, X., Chen, X., Altounian, Z., Olsen, J.O.S.: Temperature dependence of coercivity in MnBi. *J. Appl. Phys.* **73**, 6275–6277 (1993)
- Ping Liu, J., Fullerton, E., Gutfleisch, O., Sellmyer, D.J. *Nanoscale Magnetic Materials and Applications*, 1st edn. Springer, US (2009)
- Liu, Y., Sellmyer, D.J. Shindo: *Handbook of Advanced Magnetic Materials*, 1st edn., vol. 1. Springer, US (2006)
- Coey, J.M.D.: Hard magnetic materials: perspective. *IEEE Trans. Magn.* **47**, 4671–4681 (2011)
- Okamoto, H.: Bi-mn phase diagram. *Alloy phase diagrams*. Materials Park OH: ASM International (1990)
- Andresen, A.F.: The magnetic and crystallographic properties of MnBi studied by neutron diffraction. *Acta. Chem. Scand.* **21**, 1543–1554 (1967)
- Nithya, R., Singh, N., Singh, S.K., Gahtori, B., Mishra, S.K., Dhar, A., Awana, V.P.S.: Appreciable magnetic moment and energy density in single-step normal route synthesized MnBi. *J. Supercond. Nov. Magn.* **26**, 3161–3165 (2013)
- Yin, F., Gu, N.: Sintering formation of low temperature phase MnBi and its disordering in mechanical milling. *J. Mater. Sci. Technol.* **12**, 335–341 (1996)
- Koyama, K., Onogi, T., Mitsui, Y., Nakamori, Y., Orim, S., Watanabe, K.: Magnetic phase transition of MnBi under high magnetic fields and high temperature. *Mater. Trans.* **48**, 2414–2418 (2007)
- Kharel, P., Skomski, R., Kirby, R.D., Sellmyer, D.J.: Structural, magnetic and magneto-transport properties of Pt-alloyed MnBi thin films. *J. Appl. Phys.* **107**, 09E303 (2010)
- Yoshida, H., Shima, T., Takahashi, T., Fujimori, H.: Preparation of highly pure MnBi intermetallic compounds by arc-melting. *Mater. Trans. JIM* **40**, 455–458 (1999)
- Isogai, K., Matsuura, M., Tezuka, N., Sugimoto, S.: Magnetic properties of MnBi fine particles fabricated using hydrogen plasma metal reaction. *Mater. Trans. JIM* **54**, 1673–1677 (2013)
- Saito, T., Nishimura, R., Nishio-Hamane, D.: Magnetic properties of Mn-Bi melt-spun ribbons. *J. Magn. Magn. Mater.* **349**, 9–14 (2014)
- Zhang, D.T., Cao, S., Yue, M., Liu, W.Q., Zhang, J.X., Qiang, Y.: Structural and magnetic properties of bulk MnBi permanent magnets. *J. Appl. Phys.* **109**, 07A722 (2011)
- Zhang, D.T., Geng, W.T., Yue, M., Liu, W.Q., Zhang, J.X., Sundararajan, J.A., Qiang, Y.: Crystal structure and magnetic properties of Mn<sub>x</sub>Bi<sub>100-x</sub> ( $x = 48, 50, 55$  and  $60$ ) compounds. *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 1887–1890 (2012)
- Nguyen, P.K., Jin, S., Berkowitz, A.E.: Unexpected magnetic domain behavior in LTP-mnbi. *IEEE Trans. Magn.* **49**, 3387–3390 (2013)
- Nguyen, P.K., Jin, S., Berkowitz, A.E.: Mnbi particles with high energy density made by spark erosion. *J. Appl. Phys.* **115**, 17A756 (2014)
- Kirkemünde, A., Shen, J., Gong, M., Cui, J., Ren, S.: Metal-redox synthesis of MnBi hard magnetic nanoparticles. *Chem. Mater.* **27**, 4677–4681 (2015)
- Kronmüller, H., Fähnle, M.: *Micromagnetism and the Microstructure of Ferromagnetic Solids*. Cambridge University Press, Cambridge (2003)
- Kavita, S., Seelam, U.M.R., Prabhu, D., Gopalan, R.: On the temperature dependent magnetic properties of as-spun Mn-Bi ribbons. *J. Magn. Magn. Mater.* **377**, 485–489 (2015)
- Basso, V., Olivetti, E.S., Martino, L., Kupferling, M.: Entropy change and kinetic effects at the magnetostructural phase transition of MnBi. *Int. J. Refrig.* **37**, 266–272 (2014)
- Unger, W.K., Slotz, M.: Growth of MnBi films on mica. *J. Appl. Phys.* **42**, 1085–1089 (1971)
- Kronmüller, H.: Micromagnetic background in hard magnetic materials. In: Long, G.J., Grandjean, F. (eds.) *Supermagnets, hard magnetic materials*, p. 461. Kluwer, Dordrecht (1991)
- Kou, X.C., Kronmüller, H., Givord, D., Rossignol, M.F.: Coercivity of sintered Pr<sub>17</sub>Fe<sub>75</sub>B<sub>8</sub> and Pr<sub>17</sub>Fe<sub>53</sub>B<sub>30</sub> permanent magnets. *Phys. Rev. B* **50**, 3849 (1994)
- Curcio, C., Olivetti, E.S., Martino, L., Kupferling, M., Basso, V.: Study of the temperature dependence of coercivity in MnBi. *Phys. Procedia* **75**, 1230–1237 (2015)
- Skomski, R., Coey, J.M.D.: *Permanent Magnetism*. Institute of Physics, London (1999)



August 2017

**TO WHOM IT MAY CONCERN**

P r e s e n t

This is to certify that *Jonathan Zamora Mendieta, Alejandro Jiménez, José Israel Betancourt Reyes, Rafael Perez del Real, Manuel Vázquez Villalabeitia* presented the contribution: **MAGNETIC PROPERTIES OF MnBi- BASED MICROWIRES OBTAINED BY QUENCHING AND DRAWING TECHNIQUE**, in the Structural and Chemical Characterization of Metals and Alloys Symposium at the XXVI International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 20th to 25th, 2017.

Sincerely,



*Claudia Gutiérrez-Wing*  
President





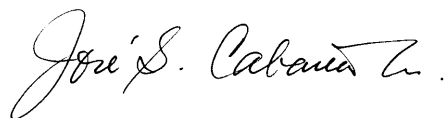
August 2016

**TO WHOM IT MAY CONCERN**

P r e s e n t

This is to certify that *Jonathan Zamora Mendieta, Jose Israel Betancourt Reyes, Ignacio Alejandro Figueroa Vargas* presented the contribution: **MICROSTRUCTURAL AND MAGNETIC CHARACTERIZATION OF MELT-SPUN MnBi INTERMETALLIC COMPOUND**, in the Structural and Chemical Characterization of Metals and Alloys Symposium at the XXV International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 14th to 19th, 2016.

Sincerely,



José Gerardo Cabañas Moreno  
President





**CONAMET/SAM/2015**

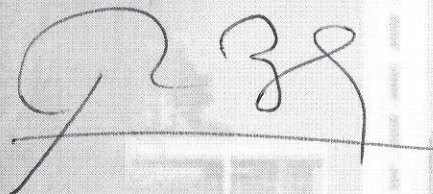
**15º CONGRESO INTERNACIONAL DE METALURGIA Y MATERIALES**

Concepción 17-20 Noviembre 2015

## CERTIFICADO DE ASISTENCIA

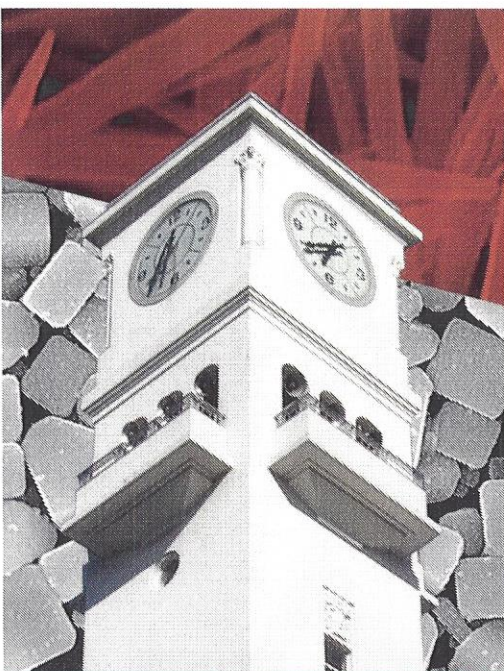
**Jonathan Zamora Mendieta**

Ha participado como **PONENTE** en el  
15º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales,  
Celebrado en la Ciudad de Concepción-Chile del 17 al  
20 de Noviembre de 2015



**Raúl Benavente García**

Presidente Comité Organizador  
Conamet/Sam/2015



www.materiales.udec.cl



Universidad de Concepción  
Chile



Departamento de  
Ingeniería de Materiales



Sociedad chilena de  
Metalurgia y Materiales



Asociación Argentina  
De Materiales





CONGRESO INTERNACIONAL DE  
**MATERIALES**

2 0 1 5

PAIPA HOTEL CENTRO DE CONVENCIONES  
OCTUBRE 28 - 30 DE 2015

**CERTIFICA QUE:**

**JONATHAN  
ZAMORA MENDIETA**

**PAS. G13987144**

**PARTICIPÓ EN CALIDAD DE:**

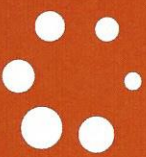
**PONENTE**

**EN EL VIII CONGRESO INTERNACIONAL DE MATERIALES - CIM 2015  
REALIZADO DEL 28 AL 30 DE OCTUBRE EN PAIPA HOTEL CENTRO DE CONVENCIONES,  
PAIPA, BOYACÁ - COLOMBIA**

**ESTA CERTIFICACIÓN SE EXPIDE A LOS TREINTA (30) DÍAS DEL MES DE OCTUBRE DE 2015**

**CARLOS MAURICIO MORENO TÉLLEZ**  
COMITÉ ORGANIZADOR CIM 2015





# NANOMAT 2015

6th Latin American Conference  
on Metastable and Nanostructured Materials  
August 19-20, 2015, Cancún, Q.R., México

## Organizers

*Robert Vargas*

Jorge Roberto Vargas García

*Daniel Rodríguez Leiva*

Daniel Rodrigo Leiva

*José Federico Chávez Alcalá*

José Federico Chávez Alcalá

The Organizing Committee of the 6th Latin American  
Conference on Metastable and Nanostructured Materials,  
(NANOMAT 2015) acknowledges to

**Jonathan Zamora Mendieta,**  
**Jose Israel Betancourt Reyes and Ignacio Alejandro Figueroa Vargas**

for the  
POSTER PRESENTATION

**SYNTHESIS AND MAGNETIC CHARACTERIZATION  
OF MN-BI ALLOYS OBTAINED BY SUCTION CASTING.**

**XXXIV** INTERNATIONAL  
MATERIALS RESEARCH  
CONGRESS 2015





August 2015

**TO WHOM IT MAY CONCERN**

P r e s e n t

This is to certify that *Jonathan Zamora Mendieta, Jose Israel Betancourt Reyes, Ignacio Alejandro Figueroa Vargas* presented the contribution: **SYNTHESIS AND MAGNETIC CHARACTERIZATION OF Mn-Bi ALLOYS OBTAINED BY SUCTION CASTING**, in the 6th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials Symposium at the XXIV International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 16th to 20th, 2015.

Sincerely,



José Gerardo Cabañas Moreno  
President

