



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.  
FACULTAD DE QUÍMICA.**

Estudio microestructural y magnético de la aleación  $Mn_{50}Bi_{50}$ .

**Tesis.**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO.**

**PRESENTA:**

**Jesus Yair Ramirez Villalobos.**



**Ciudad Universitaria, CDMX, 2022**



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.

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: ATLATENCO TLAPANCO EUSEBIO CANDIDO.

**VOCAL:** Profesora: OJEDA RAMIREZ BALBINA.

**SECRETARIO:** Profesor: ZAMORA MENDIETA JONATHAN.

**1er. SUPLENTE:** Profesor: RAMIREZ HERRERA JOSE MANUEL.

**2° SUPLENTE:** Profesora: NUÑEZ VELAZQUEZ TANIA GEORGINA.

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

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES.**

## **ASESOR DEL TEMA:**

**JONATHAN ZAMORA MENDIETA.**

## **SUSTENTANTE:**

**JESUS YAIR RAMIREZ VILLALOBOS.**

## Agradecimientos.

Doy gracias a la Universidad Nacional Autónoma de México, por brindarme todas las oportunidades para desarrollarme como estudiante.

Agradezco al Dr. Jonathan Zamora Mendieta por su apoyo en la elaboración de esta tesis, sin el nada de esto sería posible.

Al igual quiero expresar mi gratitud con a los técnicos del Instituto de Investigaciones en Materiales por brindarme su ayuda durante la experimentación del presente trabajo, sin orden en particular los menciono a continuación: Carlos Flores, Francisca García, Adriana Tejeda, Josué Romero, Eriseth Reyes, Eliezer Hernández, Lourdes Bazán y Gabriel Lara.

# Índice.

## Contenido

Índice.....	4
Índice de figuras y tablas.....	6
Resumen.....	9
1.-Marco teórico.....	10
1.1.- Historia de los imanes.....	10
1.2.- Introducción al comportamiento Magnético.....	11
1.3.- Diamagnetismo, Paramagnetismo y Ferromagnetismo.....	13
1.4.-Dominio Magnético.....	15
1.5.- Paredes de dominio.....	16
1.6.- Anisotropía Magnética.....	16
1.7.- Ciclo de Histéresis.....	18
1.8.-Materiales Ferromagnéticos duros y suaves.....	20
1.9.- Sistema AlNiCoFe (ANILCO).....	20
1.10.- Ferritas duras.....	21
1.11.- Sistema SmCo.....	22
1.12.-Sistema NdFeB.....	22
1.13.-Sistema MnBi.....	23
2.- Hipótesis.....	26
3.-Objetivo general.....	26
3.1.-Objetivos Particulares.....	26
4.-Procedimiento experimental.....	27
4.1.-Fundición por arco eléctrico.....	27
4.2.-Florescencia de rayos X (FRX).....	29
4.3.-Tratamiento térmico.....	30
4.4.-Difracción de rayos X (DRX).....	30
4.5.-Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	31
4.6.- Análisis termogravimétrico magnético (mTGA).....	32
4.7.- Magnetometría de muestra vibrante (VSM).....	33
5.-Resultados y análisis.....	33
5.1.-Fluorescencia de rayos x en los lingotes por fundición de arco eléctrico (FRX).....	34

5.2.-Fluorescencia de rayos x en los cilindros por succión en molde de cobre (FRX). .....	34
5.3.-Difracción de rayos X del lingote obtenido por fundición de arco eléctrico (DRX). .....	35
5.4.-Difracción de rayos X del lingote obtenido por succión en molde de cobre (DRX). .....	36
5.5.-Microscopia electrónica de barrido del lingote obtenido por fundición de arco eléctrico (SEM). .....	38
5.6.-Microscopia electrónica de barrido del cilindro obtenido por succión en molde de cobre (SEM). .....	44
5.7.- Análisis termogravimétrico magnético del lingote obtenido por fundición en horno de arco eléctrico (mTGA). .....	49
5.8.- Análisis termogravimétrico magnético del cilindro obtenido succión en molde de cobre (mTGA). .....	50
5.9.- Curvas de magnetización del lingote obtenido por fundición en arco electrico (VSM). .....	51
5.10.- Curvas de magnetización del cilindro obtenido por succión en molde de cobre (VSM). ...	54
6.-Conclusiones. ....	59
7.-Bibliografía. ....	60

## Índice de figuras y tablas.

Figura 1. Evolución de los imanes desde 1917. Adaptado de [1].....	11
Figura 2. dependencia de la temperatura contra el inverso de la susceptibilidad magnética ( $1/\chi$ ) en un material diamagnético. Adaptado de [6]. .....	13
Figura 3. dependencia de la temperatura contra el inverso de la susceptibilidad magnética ( $1/\chi$ ) en un material paramagnético (ley de Curie). Adaptado de [6] .....	14
Figura 4. Dependencia de la temperatura de la magnetización $M$ de un material ferromagnético, al inverso de la susceptibilidad ( $1/\chi$ ), y dependencia de la magnetización sobre un campo aplicado. Adaptado de [6].....	14
Figura 5. Eje normal al bloque. Adaptado de [8]. .....	15
Figura 6. Disminución de la energía magnetostática por el aumento de los dominios. Adaptado de [9]. .....	15
Figura 7. Estructura de Bloch, vector de magnetización en dirección x. Adaptado de [8]. .....	16
Figura 8. Estructura de Néel. Adaptado de [9].....	16
Figura 9. Curvas de fácil y difícil magnetización de algunos compuestos importantes en la ingeniería, la intersección de las 2 curvas representa $H_a$ . Adaptado de [12].....	17
Figura 10. Ciclo de histéresis. (a) Magnetización de saturación, (b) Magnetización de remanencia, (c) Campo coercitivo y La curva inicial de magnetización se presenta desde el origen hasta el punto (a). Adaptado de [15]. .....	19
Figura 11. Representación de la estructura cristalina y magnética de las hexoferritas tipo M. Las esferas negras representan metales de tierras alcalinas (Br y Sr). Los cristales poliédricos blancos representan los 5 sitios cristalográficos y las flechas representan el spin. Adaptado de [20]. .....	21
Figura 12. Estructura cristalina del compuesto $\text{SmCo}_5$ . Adaptado de [23]. .....	22
Figura 13. Estructura cristalina del sistema $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Adaptado de [25]. .....	23
Figura 14a. Diagrama Bi-Mn en porcentaje atómico. Adaptado de [27]. .....	24
Figura 14b. Estructura cristalina fase LTP-MnBi y HTP-MnBi. Adaptado de [29].....	25
Tabla 1. Propiedades magnéticas obtenidas por diferentes autores. .....	25
Figura 15. Horno de arco eléctrico utilizado .....	27
Figura 16a. Lingote de MnBi obtenido por arco eléctrico.....	28
Figura 16b. Cilindro o tubo obtenido por fundición de arco eléctrico y succión en molde de cobre (visto de manera horizontal). .....	28
Figura 16c. Cilindro o tubo obtenido por fundición de arco eléctrico y succión en molde de cobre (visto de manera vertical). .....	29
Figura 17. Pistola de FRX modelo S1 Titan 600. ....	29
Figura 18. Difractómetro D5000. ....	31
Figura 19. Microscopio electrónico de barrido SEM.....	32

Figura 20. Magnetómetro de la marca Quantum Design modelo MPMS3 .....	33
Tabla 2a. Composición química del lingote sin tratamiento térmico representada en porcentaje en peso.....	34
Tabla 2b. Composición química del lingote con tratamiento térmico (8 h a 300 °C) representada en porcentaje en peso.....	34
Tabla 3a. Composición química del cilindro sin tratamiento térmico representada en porcentaje en peso .....	35
Tabla 3b. Composición química del cilindro con tratamiento térmico representada en porcentaje en peso.....	35
Figura 21 (a) Difractograma de la aleación MnBi sin tratamiento térmico. (b). Difractograma de la aleación MnBi con tratamiento térmico a 300 °C por 8 h. ....	36
Figura 22 (a). Difractograma de la aleación MnBi en forma cilíndrica sin tratamiento térmico. (b) Difractograma de la aleación MnBi en forma cilíndrica con tratamiento térmico a 300 °C por 8 h. 37	
Figura 23. Fotografía SEM de (a) Lingote de la aleación MnBi sin tratamiento térmico visto a 1000X con presencia de Mn (zona oscura), Bi (zona blanca) y MnBi (zona gris), (b) lingote visto a 200X..	39
Figura 24. Mapeo de los elementos Mn y Bi en la aleación sin tratamiento térmico (Figura 23 (a) y (b)). .....	39
Figura 25. EDS puntual del lingote sin tratamiento térmico.....	40
Figura 26. Espectros de los EDS puntuales correspondientes a la figura 25.....	40
Figura 27. Fotografía SEM (a) Lingote de la aleación MnBi con tratamiento térmico (300 °C por 8 h) visto a 1000X con presencia de Mn (Puntos oscuros), Bi (zona blanca), MnBi (zona gris). (b) Lingote visto a 200X. ....	41
Figura 28. Mapeo de los elementos Bi y Mn en la aleación sin tratamiento térmico (Figura 27 (a)). .....	41
Figura 29. EDS puntual del lingote con tratamiento térmico.....	42
Figura 30. Espectros de los EDS puntuales correspondientes a la figura 29.....	43
Figura 31. Fotografía SEM de (a) tubo de la aleación MnBi sin tratamiento térmico visto a 1000X con presencia de Mn (zona oscura), Bi (zona blanca) y MnBi (zona gris), (b) tubo visto a 200X.....	44
Figura 32. Mapeo de los elementos Bi y Mn en la aleación sin tratamiento térmico (Figura 31 (a)). .....	45
Figura 33. EDS puntual del cilindro sin tratamiento térmico.....	45
Figura 34. Espectros de los EDS puntuales correspondientes a la figura 33.....	46
Figura 35. Fotografía SEM de (a) cilindro de la aleación MnBi con tratamiento térmico (300 °C a 8 h) visto a 1000X con presencia de Mn (zona oscura), Bi (zona blanca) y MnBi (zona gris), (b) cilindro visto a 200X. ....	46
Figura 36. Mapeo de los elementos Bi y Mn en la aleación sin tratamiento térmico (Figura 35 (a)). .....	47

Figura 37. EDS puntual del cilindro con tratamiento térmico.....	48
Figura 38. Espectros de los EDS puntuales correspondientes a la figura 37.....	48
Figura 39. Curva MTGA mostrando la transición de Curie a 359.6 °C para la aleación MnBi con tratamiento térmico.....	49
Figura 40. Curva MTGA mostrando la transición de Curie a 357.84 °C para la aleación en forma de tubo MnBi con tratamiento térmico. ....	50
Figura 41. Curvas de magnetización del lingote sin tratamiento térmico. ....	51
Figura 42. Curvas de magnetización del lingote con tratamiento térmico.....	52
Figura 43. Comportamiento magnético en función de la temperatura, en el lingote de fundición. 53	
Figura 44. Comportamiento magnético en función de la temperatura, en el lingote con tratamiento térmico. ....	54
Figura 45. Curvas de magnetización a diferentes temperaturas de la pieza cilíndrica.....	55
Figura 46. Curvas de magnetización a diferentes temperaturas de la pieza cilíndrica con tratamiento térmico.....	56
Figura 47. Comportamiento magnético en función de la temperatura, en el cilindro sin tratamiento térmico. ....	57
Figura 48. Comportamiento magnético en función de la temperatura, en el cilindro con tratamiento térmico.....	58

## Resumen

El uso de imanes permanentes basados en tierras raras como lo son los Nd-Fe-B y  $\text{SmCo}_5$  se han vuelto indispensables en el desarrollo tecnológico y en su uso cotidiano, debido a sus amplias aplicaciones en diferentes rubros como: discos duros, motores, bocinas, generadores eléctricos de energía eólica, entre otros. Sin embargo, las tierras raras al ser un producto de la minería su producción genera una alta contaminación del suelo y aire; debido a su alta explotación, este recurso aumenta su valor y su escasez, por lo que el mercado en 2017 estaba valuado en 27.15 mil millones de dólares y se espera que en 2023 incremente a 45.13 mil millones de dólares.

A causa de los efectos de los imanes con contenido de tierras raras, se han generado nuevas líneas de investigación para buscar materiales ferromagnéticos duros libres de tierras raras, capaces de sustituir a este tipo de materiales, entre ellos se encuentra la fase LTP- $\text{Mn}_{50}\text{Bi}_{50}$  (Low Temperature Phase, por sus siglas en inglés y el 50 representa el porcentaje atómico de cada especie), la cual presenta propiedades magnéticas atractivas como lo es su campo coercitivo que aumenta con respecto al incremento de la temperatura. La obtención de esta fase se puede lograr a través de una fundición controlada, sin embargo, la alta segregación de fases (Mn y Bi puro) impide una alta tasa de generación de la fase deseada; por lo que el uso de procesos subsecuentes como tratamientos térmicos y procesos pulvimetalúrgicos favorecen la difusión de los elementos segregados, dando lugar a un mayor porcentaje del compuesto intermetálico  $\text{Mn}_{50}\text{Bi}_{50}$ .

En el presente trabajo se analizan y argumentan las propiedades microestructurales y magnéticas de la aleación  $\text{Mn}_{50}\text{Bi}_{50}$  en condición de colada, así como su transformación microestructural y su respuesta magnética al ser sometida a un tratamiento térmico a 300 °C durante 8 horas.

## 1.-Marco teórico.

### 1.1.- Historia de los imanes.

El primer imán conocido y utilizado por los humanos, fueron los minerales de hierro, tales como la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Al ser una mineral de yacimiento era común encontrar otros tipos de metales dentro de los minerales, en varios casos era común tener una cantidad de titanio lo que aumentaba la coercitividad y mantenía la magnetización por un mayor tiempo [1].

Los valores magnéticos de la magnetita son bajos a comparación de los actuales, teniendo un campo coercitivo de 50 Oe y un producto máximo de energía menor a 1 MGOe [1], sin embargo, su uso permitió la creación de brújulas en china alrededor del 1096 D.C y fue el precursor para la creación de más instrumentos magnéticos. Por otro lado, los historiadores creen que este comportamiento magnético descubierto se compartió con los europeos e islámicos, mediante el comercio con china, no obstante, el uso de este sistema tuvo variantes debido a la cultura, pues los europeos utilizaban la brújula de compas con 24 posiciones mientras los chinos usaban 16 posiciones [1].

El primer imán parmente fue descubierto hasta el siglo XX, en el año de 1917 fue inventado el acero KS por Takagi Honda; lo que permitió el inicio de una revolución en los sistemas magnéticos. El acero tenía una composición de: Fe, Co, 1.53% Cr y 0.4–0.8%C, además el valor del producto de energía máximo  $(BH)_{\text{max}}$  era de  $7.6 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ . Posteriormente en 1931, Mishima descubrió otra aleación base hierro, la cual fue llamada acero MK, la diferencia con el sistema KS es la composición química, la cual es de: Fe, 25%Ni, 13%Al, 4%Cu. Este cambio permitió el incremento del producto de energía máxima a  $9.2 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$  [2].

Los descubrimientos de Takagi y Mishima sentaron las bases de los materiales magnéticos modernos. Esto permitió una nueva área de estudio que ha buscado incrementar las propiedades magnéticas, como lo son el producto de energía máximo  $(BH)_{\text{max}}$ , el campo coercitivo  $(H_c)$  y la magnetización de saturación  $(M_s)$ , prueba de esto es la Figura 1, ya que, desde el descubrimiento de los aceros KS y MS, se han incrementado el producto de energía máxima de los materiales magnéticos para las aplicaciones ingenieriles, como los son los discos duros, sistemas de distribución de electricidad o motores.

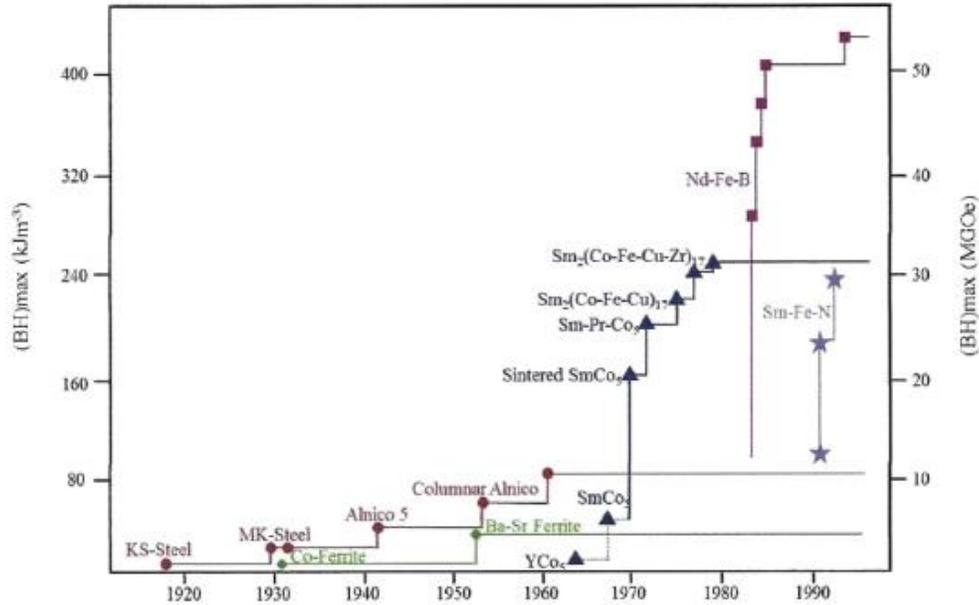


Figura 1. Evolución de los imanes desde 1917. Adaptado de [1]

## 1.2.- Introducción al comportamiento Magnético.

Se puede definir a un material magnético como aquel que presenta un campo magnético generado por sí mismo y produciendo una respuesta de atracción o repulsión en presencia de otros materiales; las líneas de campo magnético se producen en el polo norte y con dirección al polo sur. Estas líneas de campo magnético (flujo magnético  $\phi$ ) atraviesan un área de trabajo ( $A_T$ ), a esta acción se le llama inducción magnética ( $B$ ) [3] y se puede expresar de la siguiente forma:

$$B = \frac{\Phi}{A_T} \quad \text{ec. (1)}$$

El estado magnético de un material depende del vector de magnetización ( $M$ ), donde [4] la magnitud del vector de magnetización es igual al momento magnético por unidad de volumen del material. Esto quiere decir que el campo magnético total depende del campo magnético de la sustancia en la que se encuentra, así como del campo magnético al cual se somete (campo magnético externo).

Se considera que la suma de la inducción magnética aplicada ( $B_o$ ) y la inducción magnética de un material ( $B_m$ ); da como resultado la inducción magnética total ( $B$ ).

$$B = B_m + B_o \quad \text{ec. (2)}$$

Otra forma de expresar  $B_m$ , es la siguiente:

$$B_m = \mu_0 M \quad \text{ec. (3)}$$

Por lo tanto, al sustituir la ec. (3) en la ec. (2) obtenemos:

$$B = B_0 + \mu_0 M \quad \text{ec. (4)}$$

La relación entre  $B$  y la introducción del campo aplicado ( $H$ ) nos indica que se trata de una propiedad del material, la cual está dada por:

$$H = \left(\frac{B}{\mu_0}\right) - M \quad \text{ec. (5)}$$

O bien, se puede interpretar como el hecho que la magnetización  $M$  representa la contribución a la inducción magnética  $B$ , la cual se produce dentro del material, debido a la magnetización que está presente en el mismo. Es por ello que la inducción magnética  $B$  está dada por la contribución del campo aplicado  $H$  y la magnetización  $M$

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

Para comprender la ecuación 5, se debe tener en cuenta que si partimos de un espacio cerrado con un toroide a través del cual circula una corriente ( $I$ ) eléctrica y si este se encuentra en vacío entonces  $M=0$  y  $B=B_0=\mu_0$ , por lo tanto, se puede representar como  $B_0=n\mu_0 I$ , donde  $n$  es el número de espiras por longitud en el toroide; la combinación entre la ec. (5) y la expresión  $B_0=n\mu_0 I$  resulta en lo siguiente:

$$H = \frac{B_0}{\mu_0} = \frac{\mu_0 n I}{\mu_0} = n I \quad \text{ec. (6)}$$

Entonces quiere decir que la intensidad del campo magnético depende del número de espiras y de la corriente que circula a través del toroide [4].

Al relacionar el material con el que se trabaja y con la susceptibilidad magnética del material ( $\chi$ ) podemos hacer la siguiente representación:

$$\mu_m = \mu_0(1 + \chi) \quad \text{ec. (7)}$$

Si se trabaja en un medio donde no exista vacío la ec. (7) se simplifica a la expresión como:

$$B = \mu_m H \quad \text{ec. (8)}$$

### 1.3.- Diamagnetismo, Paramagnetismo y Ferromagnetismo.

Los materiales magnéticos se pueden clasificar de acuerdo a su susceptibilidad magnética, la cual se describe a continuación.

En el diamagnetismo las capas de los electrones están llenas y no es posible orientarlos, por lo que no hay una susceptibilidad a los campos magnéticos [5]. Este tipo de materiales tiene una susceptibilidad magnética pequeña y negativa ( $\chi = -10^{-5}$  a  $-10^{-6}$ ). Además, el comportamiento con respecto a la temperatura y el inverso de la susceptibilidad magnética, es constante como se aprecia en la Figura 2. Otra forma de identificar este tipo de materiales, es si la permeabilidad del material es menor a la permeabilidad del vacío ( $\mu_m < \mu_0$ ).

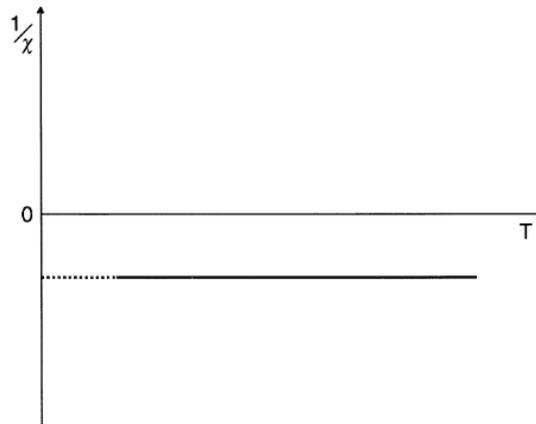


Figura 2. dependencia de la temperatura contra el inverso de la susceptibilidad magnética ( $1/\chi$ ) en un material diamagnético. Adaptado de [6].

Por otra parte, en los materiales paramagnéticos hay por lo menos un electrón desapareado y momentos magnéticos resultantes por átomo, los cuales están orientados de manera aleatoria, pero al aplicar un campo magnético los dipolos se orientan a la dirección del campo [7]. La susceptibilidad magnética en el paramagnetismo es pequeña pero positiva ( $\chi = +10^{-3}$  a  $+10^{-5}$ ). Al igual, el comportamiento de la temperatura con el inverso de la susceptibilidad magnética es directamente proporcional, véase Figura 3, y es conocida como ley de Curie. También se puede identificar este tipo de materiales si la permeabilidad magnética es mayor a la permeabilidad del vacío ( $\mu_m > \mu_0$ ).

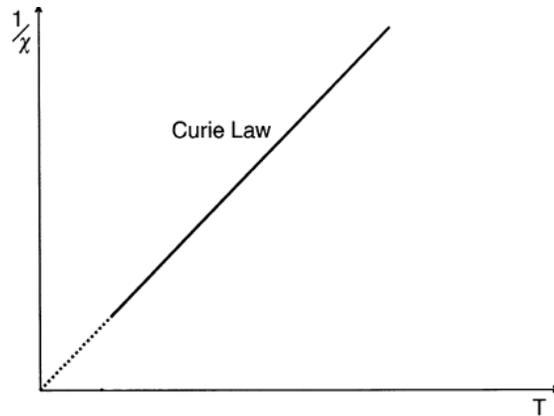


Figura 3. dependencia de la temperatura contra el inverso de la susceptibilidad magnética ( $1/\chi$ ) en un material paramagnético (ley de Curie). Adaptado de [6]

Finalmente, los materiales ferromagnéticos tienen capas semillenas de electrones y presentan una magnetización espontanea [5]. Sin embargo, al someter a estos materiales a un aumento de temperatura, la agitación térmica se vuelve dominante hasta llegar al punto donde la interacción de intercambio se hace nula, provocando un cambio de comportamiento de estado ferromagnético a un paramagnético. A esta temperatura crítica se le conoce como Temperatura de Curie ( $T_c$ ). La susceptibilidad magnética en estos materiales es iguales o superiores a 1 ( $\chi \geq 1$ ), de igual manera, si la permeabilidad del material es mucho mayor que a la permeabilidad del vacío ( $\mu_m \gg \mu_0$ ) se trata de un material ferromagnético.

Por otra parte, los materiales ferromagnéticos al incrementar su temperatura, la agitación térmica se vuelve esencial en su comportamiento, debido a que se ven afectadas las interacciones de intercambio, provocando que el material pase a tener un comportamiento paramagnético y esta temperatura critica es la temperatura de Curie ( $T_c$ ). ver Figura 4.

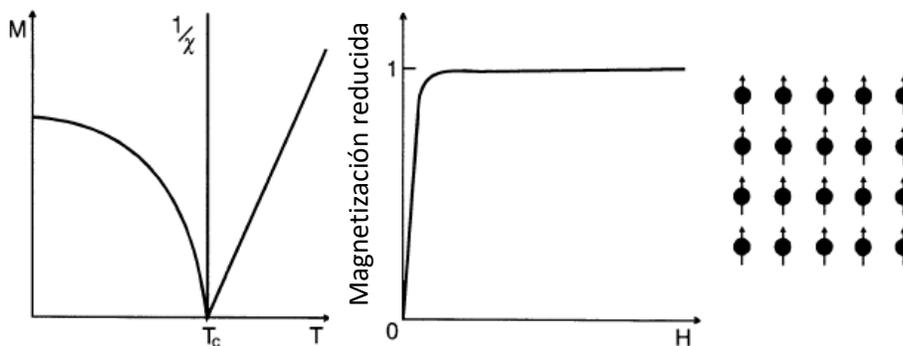


Figura 4. Dependencia de la temperatura de la magnetización  $M$  de un material ferromagnético, al inverso de la susceptibilidad ( $1/\chi$ ), y dependencia de la magnetización sobre un campo aplicado. Adaptado de [6].

#### 1.4.-Dominio Magnético.

El dominio magnético de una estructura cristalina ferromagnética es gobernado por el principio de mínima energía, en donde contribuyen la energía total de la pared, la energía total de magnetización debido al campo magnético externo y por último la energía de magnetización por las pérdidas del dominio [8]. En otras palabras, el dominio magnético son regiones donde los dipolos magnéticos son paralelos entre sí [9].

En la ausencia de un campo magnético externo, es posible apreciar en la Figura 5 que la estructura del dominio está conformada de tiras alternas al vector de magnetización ( $M$ ), ya sea de forma paralela o antiparalela a la pieza afectada. De manera directa se afecta la energía magnetostática disminuyéndola y para reducir la energía magnetostática a cero es necesario un patrón del dominio que no permita polos magnéticos en la superficie del bloque, cerrando los dominios como se muestra en la Figura 6.

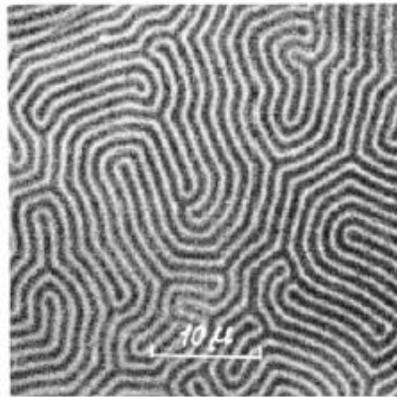


Figura 5. Eje normal al bloque. Adaptado de [8].

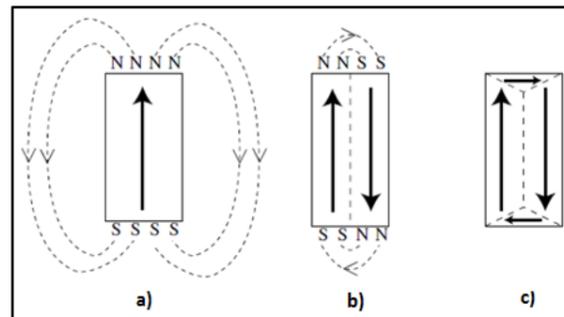


Figura 6. Disminución de la energía magnetostática por el aumento de los dominios. Adaptado de [9].

### 1.5.- Paredes de dominio.

Las paredes de dominio son la interacción entre las energías magnéticas que gobiernan la respuesta magnética del sistema incluyendo la histéresis y el equilibrio de la estructura magnética, por lo cual, dependiendo de las interacciones presentes en el sistema, se pueden formar dos diferentes tipos de paredes de dominio [10]; las paredes de Bloch (Figura 7) y las paredes de Néel (Figura 8). En una pared de Bloch el vector de magnetización gira perpendicular al eje de la pared. Mientras en una pared de Néel el vector de magnetización permanece de forma paralela a un plano normal de la pared [8].

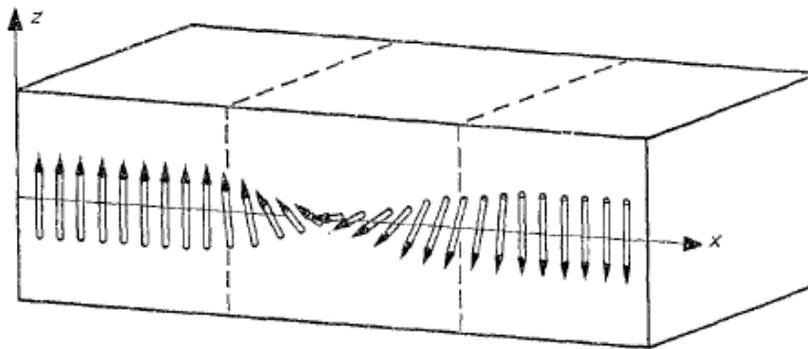


Figura 7. Estructura de Bloch, vector de magnetización en dirección x. Adaptado de [8].

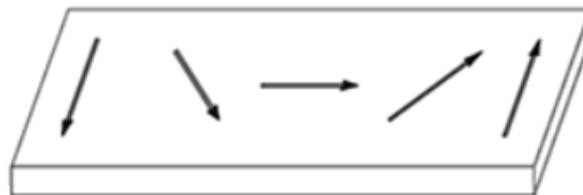


Figura 8. Estructura de Néel. Adaptado de [9].

### 1.6.- Anisotropía Magnética.

La llamada anisotropía magnética es una referencia de la dependencia de las propiedades magnéticas con la dirección de medida, por lo que la anisotropía puede ser intrínseca del material debido a una redistribución de la densidad del electrón del espín polarizado y las características que la afectan son la estructura cristalina del material, la geometría del material, su densidad y/o la superficie [11].

Los diferentes tipos de anisotropía son los siguientes:

## Anisotropía magnetocristalina.

El momento magnético tiende a ser preferente a algunas direcciones cristalográficas, esto es llamado como ejes de fácil magnetización. Para rotar los ejes de fácil magnetización se requiere de un campo externo que mueva el momento magnético de los ejes fáciles a las direcciones difíciles y esto es conocido como el campo de anisotropía ( $H_a$ ) [12], véase Figura 9. Por lo tanto, los sistemas cristalinos tienen diferentes direcciones de fácil magnetización, en el caso de los sistemas cúbicos están sobre las familias de direcciones  $\langle 100 \rangle$  o  $\langle 111 \rangle$  y en los sistemas hexagonales se encuentra sobre la dirección  $[0001]$ .

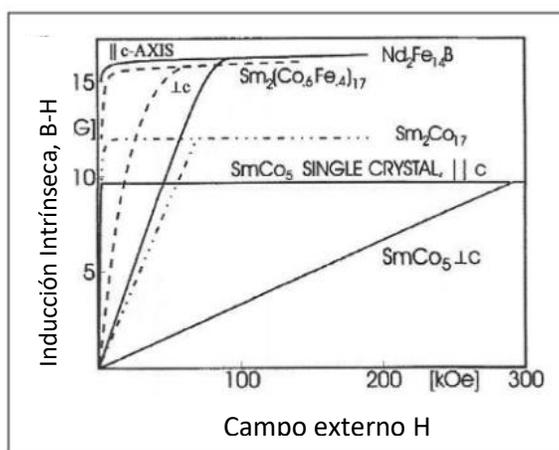


Figura 9. Curvas de fácil y difícil magnetización de algunos compuestos importantes en la ingeniería, la intersección de las 2 curvas representa  $H_a$ . Adaptado de [12].

Por otro lado, La anisotropía está altamente relacionada a la estructura cristalina del material; en el caso de tener un sistema de menor simetría en comparación a una estructura cubica, como lo es el sistema hexagonal o tetragonal, la anisotropía se vuelve un poco mayor como en el caso de las tierras raras. Mientras tanto, si el sistema es cubico como las aleaciones ferrosas (con alta simetría), la anisotropía es menor [12].

Por otro parte, no se puede calcular la anisotropía magnetocristalina en compuestos R-TM (rare-transition metal por sus siglas en inglés) porque es necesario tener un mejor entendimiento de las bandas de electrones al igual que sobre el spin, sin embargo, la energía de anisotropía en cristales uniaxiales puede ser expresada como en la ec. (9).

$$E_a = K_1 \text{sen}^2(\theta) + K_2 \text{sen}^4(\theta) \dots \quad \text{ec. (9)}$$

Donde el valor de  $K_1$  y  $K_2$  es constante y  $\Theta$  es el ángulo entre el campo aplicado y los ejes de fácil magnetización. Mientras la relación entre las constantes de anisotropía y el campo de anisotropía es expresada en la ec. (10).

$$H_a = \frac{2K_1}{M_{spon}(\frac{M_s}{M_{spon}})} + \frac{4K_2}{M_{spon}(\frac{M_s}{M_{spon}})} \quad \text{ec. (10)}$$

Donde  $M_{spon}$  es la magnetización espontánea y  $M_s$  es la magnetización de saturación.

### **Anisotropía Inducida.**

Este tipo de anisotropía tiene una característica especial pues no es propia del material, sino que al hacer un tratamiento previo como un tratamiento térmico se puede direccionar al material.

- **Recocido Magnético.**  
Al realizar un tratamiento térmico con enfriamiento específico en presencia de un campo magnético [13], es posible generar que un material presente anisotropía magnética, debido a que se crea un campo de fácil magnetización paralelo al campo magnético aplicado, esto para materiales metálicos.
- **Anisotropía inducida por esfuerzo.**  
Se puede obtener anisotropía magnética con deformaciones en frío o en caliente, en el caso de realizar una deformación en caliente el material necesita de un enfriamiento específico que permita la aparición de fases magnéticas con granos orientados; por otro lado, se puede generar anisotropía por laminado en frío, debido a que se deforma en una orientación preferencial, lo que puede generar anisotropía [14].

#### 1.7.- Ciclo de Histéresis.

La forma más común de determinar las propiedades magnéticas macroscópicas de un material con un comportamiento magnético es mediante la curva de histéresis, ver Figura 10.

La histéresis es vista como el retraso de la magnetización respecto a la intensidad magnética. Donde con el uso del principio de histéresis es posible obtener el ciclo de histéresis [3]. El ciclo se obtiene aplicando un campo magnético externo ( $H$ ) y registrando el cambio de la magnetización ( $M$ ) o de la inducción magnética ( $B$ ), a lo largo de la dirección del campo [15]. Un ciclo de histéresis típico puede mostrarse como en la Figura 10

Los ciclos de histéresis son una representación gráfica de los tres principales mecanismos que muestran el comportamiento magnético a lo largo del ciclo de

trabajo al someterse a un campo externo variante. Dichos mecanismos son: la magnetización de saturación ( $M_s$ ), la magnetización de remanencia ( $M_r$ ), el campo coercitivo ( $H_c$ ) y el producto Máximo de energía ( $(BH)_{\max}$ ), los cuales se detallan a continuación:

**Magnetización de Saturación:** La saturación es el reflejo del máximo momento magnético por unidad de volumen en un material magnético [16], quiere decir, que todos los momentos magnéticos se encuentran alineados en dirección del campo magnético aplicado.

**Magnetización de Remanencia:** La remanencia representa la magnetización obtenida después de aplicar un campo magnético al material, para posteriormente removerlo [15]. Es la cantidad natural para que un material sea espontáneamente magnetizado en la ausencia de acciones externas.

**Coercitividad:** Es la energía necesaria para llevar la magnetización del material al valor de cero a través de un campo de desmagnetización  $H$  aplicado posterior a la saturación [15]. Quiere decir que el campo coercitivo es la energía necesaria para desmagnetizar el material con un campo de desmagnetización  $H$ .

**Producto de energía máxima:** Es el valor que nos indica la capacidad de un material para producir un campo magnético, el cual aumenta con el aumento del producto de energía máxima  $(BH)_{\max}$ .

Las secciones que componen al ciclo de histéresis se pueden observar en la Figura 10.

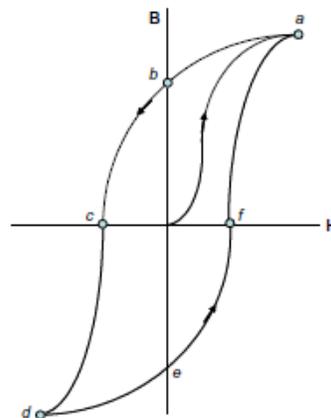


Figura 10. Ciclo de histéresis. (a) Magnetización de saturación, (b) Magnetización de remanencia, (c) Campo coercitivo y La curva inicial de magnetización se presenta desde el origen hasta el punto (a). Adaptado de [15].

## 1.8.-Materiales Ferromagnéticos duros y suaves.

Para definir el comportamiento de un material ferromagnético y determinar si se trata de un material ferromagnético duro o suave es necesario interpretar su ciclo de histéresis, con base a la coercitividad que presenta el material en dicho ciclo de, permitiéndonos definir a los materiales duros como aquellos que se caracterizan por tener un ciclo amplio (alta coercitividad), mientras los materiales blandos presentan un ciclo estrecho ( $H_c < 100$  Oe) [17].

Los materiales ferromagnéticos suaves son aquellos que fácilmente pueden ser magnetizados y desmagnetizados, al igual que muestran alto valores de magnetización de saturación, baja coercitividad (ciclo de histéresis estrecho) y alta permeabilidad magnética. Por otra parte, Los materiales duros son difíciles de magnetizar y desmagnetizar, su coercitividad es alta ( $> 1000$  Oe) y posee valores intermedios en su magnetización de saturación [17].

De acuerdo con Inoue y colaboradores [18], los materiales ferromagnéticos blandos más empleados se pueden clasificar como:

- Hierro puro Fe y aleaciones Fe-C.
- Aleaciones Fe-Si.
- Aleaciones Fe-Si-Al.
- Aleaciones Fe-Co y Fe-Ni.
- Ferritas blandas.

## 1.9.- Sistema AlNiCoFe (ANILCO).

El sistema AlNiCoFe fue desarrollado en 1931 por Mishina con su fórmula Alnico 3 y Alnico 4. La cual presenta altos valores respecto a la magnetita y a las diferentes aleaciones de hierro que se tenían, obteniendo valores de 490 Oe en su campo coercitivo ( $H_c$ ), 1.4 MGOe de producto  $(BH)_{max}$  y una temperatura de Curie ( $T_c$ ) 780 °C, esto para el Alnico 3, mientras tanto para el Alnico 4 presentó un campo coercitivo ( $H_c$ ) de 700 Oe y un producto  $(BH)_{max}$  de 1.4 MGOe y una temperatura de Curie ( $T_c$ ) de 800 °C [19].

### 1.10.- Ferritas duras.

Las Hexoferritas o mejor conocidas como ferritas duras fueron descubiertas como materiales magnéticos en 1952 por Van Oosterhout y colaboradores [20]. Esta familia de compuestos está conformada por óxidos terciarios y cuaternarios de hierro, los cuales tienen una estructura hexagonal con una amplia dimensión en la dirección  $c$  (23.08 – 84.11 Å), ver Figura 11. Dentro de la variedad de ferritas hexagonales, las de mayor importancia son las llamadas hexoferritas tipo M que se definen con la fórmula  $MFe_{12}O_{19}$ , donde M es igual a  $Ba^{2+}$  o  $Sr^{2+}$  [20].

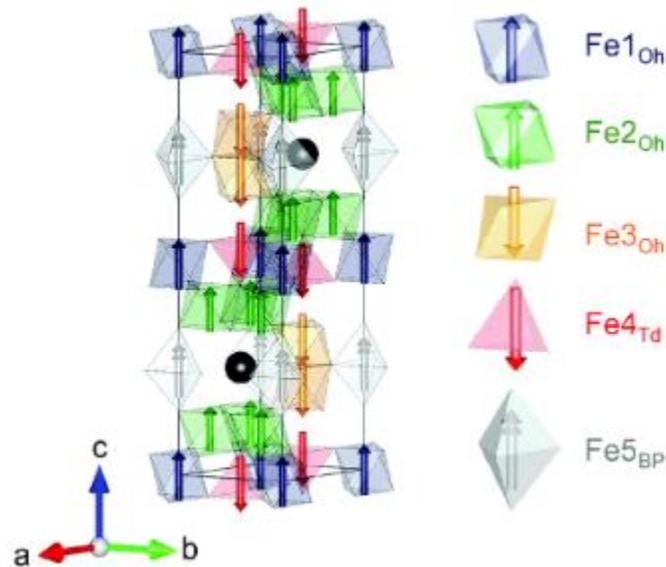


Figura 11. Representación de la estructura cristalina y magnética de las hexoferritas tipo M. Las esferas negras representan metales de tierras alcalinas (Ba y Sr). Los cristales poliédricos blancos representan los 5 sitios cristalográficos y las flechas representan el spin. Adaptado de [20].

Los materiales como el  $BaFe_{12}O_{19}$  presenta propiedades magnéticas buenas, pues tiene una magnetización de saturación ( $M_s$ ) de 72 Am<sup>2</sup>/Kg, un campo coercitivo ( $H_c$ ) de 0.48 T y una temperatura de Curie ( $T_c$ ) de 467 °C, mientras el  $SrFe_{12}O_{19}$  tiene una magnetización de saturación ( $M_s$ ) de 74.5 Am<sup>2</sup>/Kg, un campo coercitivo ( $H_c$ ) de 0.48 T y una temperatura de Curie ( $T_c$ ) de 473 °C [20].

### 1.11.- Sistema SmCo.

El sistema SmCo es catalogado dentro de las tierras raras y en este se encuentran las aleaciones  $\text{SmCo}_5$  y  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ , los cuales fueron desarrollados en 1960 y 1970 respectivamente; ambas con un gran carácter magnético.

La aleación  $\text{SmCo}_5$  fue elaborada por la técnica de sinterización en estado líquido, lo que permitió una alta densidad y una completa estabilidad para poder ser utilizada. Presenta un producto de energía máxima  $((BH)_{\max})$  de 24 MGOe y puede tener entre 12 a 23 kOe de campo coercitivo ( $H_c$ ) dependiendo del método de fabricación y calidad de polvo. Por otro lado, su estructura cristalina es hexagonal con parámetros de red  $a = 5 \text{ \AA}$  y  $c = 4 \text{ \AA}$ , véase Figura 12, [21-22].

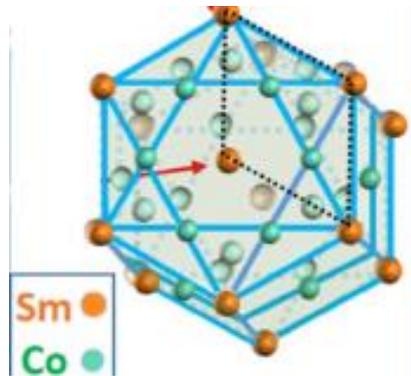


Figura 12. Estructura cristalina del compuesto  $\text{SmCo}_5$ . Adaptado de [23].

De igual manera, la aleación  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  es obtenida por sinterización convencional con un tamaño de partícula menor a  $100 \mu\text{m}$  y cuenta con una estructura cristalina romboédrica. En sus propiedades magnéticas tienen valores de 36 MGOe de  $(BH)_{\max}$ , un campo coercitivo ( $H_c$ ) entre 8 y 12 KOe y una magnetización de saturación ( $M_s$ ) de 14 KOe [21].

### 1.12.-Sistema NdFeB.

El sistema NdFeB es considerado como uno de los precursores más potentes como material ferromagnético duro, desde su descubrimiento en 1983 se han obtenido excelentes propiedades magnéticas con un valor del producto de energía máxima  $((BH)_{\max})$  de 30 MGOe [24], con una temperatura de Curie ( $T_c$ ) de 595 K y una magnetización de saturación ( $M_s$ ) de 1.61 T [9]; gracias a estas características se han desarrollado aplicaciones tales como: medios de almacenamiento digital (discos duros), motores, generadores de energía eléctrica, entre otros. Sin embargo, este sistema presenta una desventaja, pues al aumentar la temperatura de trabajo, disminuye su campo coercitivo, lo que limita su potencial.

La estructura cristalina del sistema  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  es del tipo tetragonal (grupo espacial  $P4_2/mnm$ ), Figura 13. Las posiciones cristalográficas de la celda unitaria y los momentos magnéticos son determinados por difracción de neutrones [25]. En la estructura cristalina, se encuentran seis sitios de hierro que son cristalográficamente diferentes, dos posiciones diferentes de tierras raras y uno de boro. Todos los átomos de Nd y B con solo cuatro átomos de Fe alrededor de un total de 56, los cuales residen en los planos espejo  $z = 0$  y  $z = \frac{1}{2}$ .

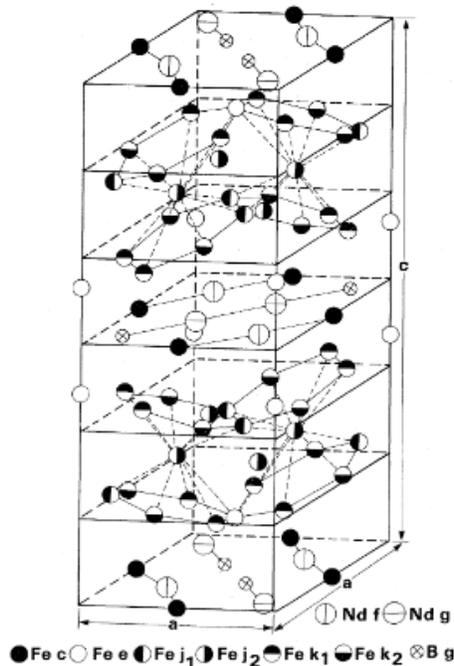


Figura 13. Estructura cristalina del sistema  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Adaptado de [25].

### 1.13.-Sistema MnBi.

El sistema MnBi es un sistema binario, este sistema presenta una fase LTP (Low Temperature Phase, por sus siglas en inglés) véase figura 14a. Este tipo de fase se trata de un compuesto Intermetálico  $\text{Mn}_{50}\text{Bi}_{50}$ , por lo que presenta una gran complejidad fabricar una aleación monofásica de MnBi, el principal problema que se presenta es la diferencia entre los puntos de fusión de cada metal base, Mn 1235 °C y Bi 271 °C, lo que provoca una alta volatilización del Mn, además de su afinidad a oxidarse. El principal reto es conseguir la mayor cantidad de LTP por métodos como fundición en horno de arco eléctrico o sinterización de los elementos puros en estado sólido, pues es complicado obtener una aleación monofásica debido a la baja difusión entre Bi y Mn, como lo indica Miyazaki y colaboradores [26] ellos llevaron a cabo una sinterización elemental a 523 K, la difusión fue tan lenta que a 12 h solo consiguieron el 1.78% en peso de la fase MnBi. Mientras en el proceso de

fundición, la baja difusión se debe a que durante el enfriamiento el Mn se vuelve sólido y se generan zonas líquidas ricas en Bi, por lo que no se produce una formación adecuada entre las especies.

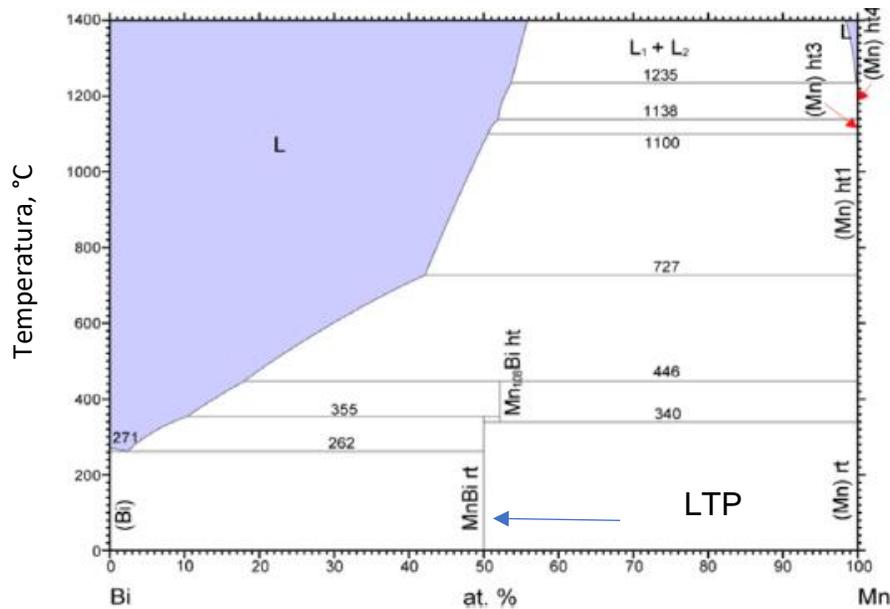


Figura 14a. Diagrama Bi-Mn en porcentaje atómico. Adaptado de [27].

La aleación MnBi tiene múltiples características tales como: una magnetización de saturación ( $M_s$ ) de 8.5 kG (0.85 T), teóricamente puede producir 18 MGOe (144 kJ/m<sup>3</sup>), una temperatura de Curie ( $T_c$ ) de 357 °C (630 K) y a altas temperaturas su campo coercitivo  $H_c$  es mayor a de los imanes Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B [28], al igual, la aleación muestra una alta anisotropía magnética uniaxial con un valor de 10<sup>7</sup> erg/cm<sup>3</sup> [28]-[29].

La fase LTP-MnBi tiene una estructura cristalina tipo hexagonal del tipo NiAs, la celda unitaria presenta dimensiones de  $a = 4.30 \text{ \AA}$  y  $c = 6.12 \text{ \AA}$ , véase Figura 14b. A 360 °C sucede la transformación de fase de estado ferromagnético a antiferromagnético [29]. La estructura cristalina de la fase LTP-MnBi tiene una geometría que se interpreta de la siguiente forma: el Bi forma un arreglo HCP y los átomos de Mn ocupan todos los espacios octaédricos formados por la fase del Bi, pero en el caso de sufrir una transformación estructural (HTP-MnBi, fase de alta temperatura paramagnética), el Mn ocupa lugares de bipirámide triangular.

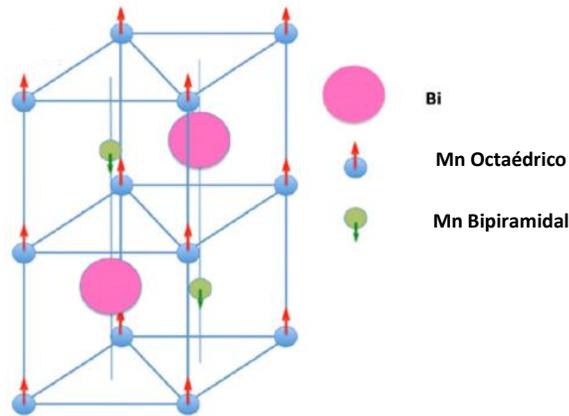


Figura 14b. Estructura cristalina fase LTP-MnBi y HTP-MnBi. Adaptado de [29].

Tabla 1. Propiedades magnéticas obtenidas por diferentes autores.

Composición	Método de obtención	Campo coercitivo	Magnetización de saturación	Tratamiento térmico	$(BH)_{max}$	Ref.
Mn <sub>55</sub> Bi <sub>45</sub>	Fundición	3 KOe	74 emu/g	528 K a 10 K/min y manteniéndolo por 8 h, después 625 k a 10 K/min por 5 h	/	[27]
Mn <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub>	Arco eléctrico y molienda	13.12 KOe	74.6 emu/g	563 K por 24 h	11.9 MGOe	[30]
Mn <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub>	Arco eléctrico	4.4 KOe	48 emu/g	300 °C por 8 h	8.4 MGOe	[31]
Mn <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub>	Arco eléctrico y molienda	14.03 KOe	55.1 emu/g	573 K por 25 h	/	[32]
Mn <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub>	Arco eléctrico	10 KOe	66 emu/g	tres ciclos de tratamiento térmico a 300 °C por 20 h	/	[33]
Mn <sub>47</sub> Bi <sub>50</sub> Cr <sub>3</sub>	Melt spinning	11.9 KOe	54.2 emu/g	/	5.3 MGOe	[34]

## 2.- Hipótesis.

El uso de un proceso de solidificación rápida influye directamente en la obtención de la fase de baja temperatura (LTP)  $Mn_{50}Bi_{50}$ , lo que permite una mejor respuesta magnética sobre el material.

## 3.-Objetivo general.

Determinar condiciones de procesamiento para la obtención monofásica del compuesto intermetálico  $Mn_{50}Bi_{50}$  mediante procesos de solidificación rápida.

### 3.1.-Objetivos Particulares.

- Determinar la composición química de la muestra mediante FRX.
- Determinar las fases presentes antes y después del tratamiento térmico aplicado con DRX.
- Analizar las fases presentes mediante el uso de SEM.
- Determinar la temperatura de transición mediante mTGA.
- Analizar el comportamiento magnético mediante VSM.

## 4.-Procedimiento experimental.

### 4.1.-Fundición por arco eléctrico.

El principio de este método es en el uso del arco eléctrico (Figura 15), el cual consiste pasar una diferencia de potencial a dos electrodos en una atmosfera inerte, el cual forma una descarga eléctrica que permite elevar temperaturas y así lograr fundir los metales

Se llevo a cabo la fabricación de lingotes iniciales (Figura 16a) a partir de los elementos constituyentes con alta pureza (99% de pureza). Se realizaron los cálculos necesarios para el sistema  $Mn_{50}Bi_{50}$ . Con una relación 1:1 atómica, en el caso de esta experimentación se hicieron cargas para 2 lingotes de 3 g (2. 3755 g Bi y 0.6244 g Mn+5% en peso), tomando en cuenta un exceso de Mn por perdida de oxidación y volatilización. La fundición se realizó mediante horno de arco eléctrico, en donde la cámara de fundición se purgo 3 veces con argón para eliminar la presencia de oxígeno remanente, a una presión de  $1.4 \times 10^{-3}$  Torr. Se utilizó titanio como material de sacrificio, con la función de absorber el oxígeno remanente en la cámara del horno previo a la fundición. El lingote se refundió 4 veces para asegurar la homogeneidad química del lingote.



Figura 15. Horno de arco eléctrico utilizado



Figura 16a. Lingote de MnBi obtenido por arco eléctrico

Para la técnica de succión en molde cobre es necesario cambiar la platina para colocar el aditamento donde fluye agua para el enfriamiento con la geometría cilíndrica, este permite enfriar hasta  $10^3$  K/s, también se utiliza una atmosfera controlada de argón. Para iniciar el proceso se parte del lingote obtenido por la fundición, el cual se refunde dentro de la cámara hasta llegar a cierta fluidez, cuando la aleación está totalmente líquida, el material es succionado hacia el sistema de enfriamiento, el resultado puede verse en las Figuras 16b y 16c.



Figura 16b. Cilindro o tubo obtenido por fundición de arco eléctrico y succión en molde de cobre (visto de manera horizontal).



Figura 16c. Cilindro o tubo obtenido por fundición de arco eléctrico y succión en molde de cobre (visto de manera vertical).

#### 4.2.-Florescencia de rayos X (FRX).

El principio de esta técnica consiste en el uso de rayos X que son impactados en una zona de una muestra, los electrones generados impactan a los electrones que se encuentran en las capas interiores lo que excita al electrón y lo mueve de la capa, después este electrón regresa a su capa y libera energía, esta energía emitida es detectada por el sistema de detección del equipo y nos indica la presencia del átomo.

Se utiliza esta técnica para determinar la composición química puntual, el equipo con el que se realizó la caracterización fue a través de una pistola modelo S1 Titan 600, ver Figura 17, cabe mencionar que es una prueba no destructiva.



Figura 17. Pistola de FRX modelo S1 Titan 600.

#### 4.3.-Tratamiento térmico.

Las piezas que se sometieron al tratamiento térmico se encapsularon en un tubo de cuarzo con  $\frac{3}{4}$  de atmosfera de argón, posteriormente se colocaron en la mufla de calentamiento a 300 °C por 8 h. Una vez cumplido el tiempo, se temple la muestra, en un medio de agua con hielo.

#### 4.4.-Difracción de rayos X (DRX).

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 de 10 nm a 0.1 nm, con una sustancia cristalina.

La difracción de rayos X tiene 2 interacciones, primero se produce una desviación de los fotones del haz incidente sin haber perdida de energía y el segundo es el choque de los fotones al incidir en el blanco, provocando que los electrones internos se desprendan y que los electrones de capas externas ocupen sus lugares; la frecuencia de los electrones corresponde a la diferencia energética entre 2 niveles energéticos [35].

Este proceso se rige bajo la ley de Bragg ( $n\lambda = 2d\text{sen}(\theta)$ ), donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es la distancia entre los planos cristalinos y  $\theta$ , es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión; la ley hace una relación entre la longitud de onda y el ángulo difracción de los rayos, que permite relacionarlos con las distancias de una estructura cristalina.

Para realizar la medición mediante esta técnica es necesario generar una zona plana (para el caso de materiales en bulto) y que la pieza en cuestión tenga la suficiente área para una lectura (largo y ancho de cualquier tamaño y el espesor no debe pasar de 1 cm). Las mediciones se realizaron en el difractómetro D5000 de la marca SIEMENS (ver Figura 18), con un ángulo de incidencia de 15° hasta los 100° con una duración de 1 h 53 min. El voltaje de trabajo fue de 34 KV y 20 mA; el equipo utiliza una lampara de Cu que emite rayos  $K\alpha$  con una  $\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$



Figura 18. Difractómetro D5000.

#### 4.5.-Microscopio electrónico de barrido (SEM).

El principio de la técnica de SEM consiste en la aceleración de electrones, producido por una diferencia de potencial, el haz de electrones barre la superficie e interactúa con los átomos de la muestra, la cual emite electrones retrodispersados, electrones secundarios y rayos X [36].

Los electrones secundarios son producidos por el haz de luz que pasan cerca de los núcleos de los átomos de la muestra, proporcionando la energía a los electrones internos para escapar de su órbita, además los electrones secundarios proporcionan información de la morfología superficial de la muestra. Por otro lado, los electrones retrodispersados tienen una mayor energía, lo que provoca que salgan de una mayor profundidad de la muestra y permitan generar imágenes con diferente contraste dependiendo de la composición química [36].

La técnica de EDS (espectroscopia de energía dispersiva de rayos X) funciona con el principio de emisión de rayos X, donde se excita a un electrón de la capa interior y posteriormente este es ocupado por alguno de los electrones de los orbitales externos; debido a que el electrón de la capa externa se mueve a la capa interna, se genera un rayo X; el rayo X generado tendrá cierta longitud de onda que es característica de cada elemento [37].

Para realizar la microscopia es necesario hacer primeramente el procedimiento metalográfico, con la finalidad de que las piezas estén pulidas. Para el presente estudio las piezas se montaron en resina. Se desbastaron a partir de lija 800 hasta 2000; se desbasto la parte trasera de la pieza para descubrir una zona metálica de la pieza; para tener un flujo continuo de electrones. El pulido se realizó con pasta de diamante y como lubricante se utilizó gasolina blanca para evitar la formación de óxidos, no fue necesario atacar la pieza para revelar la microestructura del material.

Para realizar la caracterización microestructural, se utilizó un microscopio (Marca JEOL) para tomar las micrografías, las condiciones fueron a 15 KeV (Alta energía), con 1000X y 200X, mientras la técnica de EDS se realizó en el mismo aparato con las mismas condiciones, en zonas puntuales y globales para determinar la presencia de Mn y Bi.



Figura 19. Microscopio electrónico de barrido SEM.

#### 4.6.- Análisis termogravimétrico magnético (mTGA).

Este análisis consiste en el uso de un equipo con una termobalanza en atmósfera controlada, que registra la masa de una muestra al cambiar la temperatura; el proceso está en función de la temperatura donde se va incrementado de forma lineal junto con el tiempo.

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  $T = T_c$ .

Para el ensayo se necesitan muestras de los diferentes procesos que se realizaron, en este caso lo único que se requiere, es respetar el tamaño del porta muestras del

equipo. Las mediciones se realizaron en un intervalo de 100 °C a 400 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Se utilizó una termobalanza TA Q500HR.

#### 4.7.- Magnetometría de muestra vibrante (VSM).

El magnetómetro de Muestra vibrante opera bajo la ley de inducción de Faraday, indicando que un cambio magnético produce un cambio eléctrico y en general esta técnica nos permite entender el comportamiento magnético de un material. La técnica opera colocando una muestra en el equipo, donde se está en un campo magnético constante, lo que permitirá alinear los espines magnéticos individuales y el momento dipolar magnético de la muestra crea un campo alrededor de la misma [38].

La caracterización magnética se realizó en una Magnetómetro de muestra vibrante de la marca Quantum Design modelo MPMS3, aplicando un campo de 20,000 Oe.



Figura 20. Magnetómetro de la marca Quantum Design modelo MPMS3.

## 5.-Resultados y análisis.

Los siguientes resultados fueron obtenidos mediante las diferentes técnicas de caracterización descritas previamente.

#### 5.1.-Fluorescencia de rayos x en los lingotes por fundición de arco eléctrico (FRX).

En la tabla 2a (lingote sin tratamiento térmico) se presenta el porcentaje en peso de los elementos constituyentes de la aleación de trabajo y se comparan con respecto a la tabla 2b (lingote con tratamiento térmico), el efecto de trabajo bajo un tratamiento térmico no se ve reflejado de manera clara por medio de esta técnica, ya que, los resultados obtenidos no muestran un cambio sustancial en la composición final de la pieza, sin embargo, la aleación fabricada no se encuentra en la composición del compuesto intermetálico  $Mn_{50}Bi_{50}$ ; es necesario que la aleación contenga 20.8 % en peso de Mn y 79.2 % en peso de Bi, significa que la aleación se encuentra en la zona hiperperitectica y que tendrá una mayor cantidad de Mn remanente, ver Figura 9a.

Tabla 2a. Composición química del lingote sin tratamiento térmico representada en porcentaje en peso.

Elementos	Porcentaje en peso
Bi	72.03
Mn	27.97

Tabla 2b. Composición química del lingote con tratamiento térmico (8 h a 300 °C) representada en porcentaje en peso.

Elementos	Porcentaje en peso
Bi	72.82
Mn	27.18

#### 5.2.-Fluorescencia de rayos x en los cilindros por succión en molde de cobre (FRX).

La FRX en los cilindros o tubos de la tabla 3a (sin tratamiento térmico) y 3b (con tratamiento térmico), muestran el mismo efecto descrito anteriormente, sin embargo, ambas muestras tienen un porcentaje en peso menor de Mn al ya obtenido en el lingote; dejando aproximadamente 18% de Mn en las piezas a causa de realizar el proceso de fundición por succión en molde de cobre, donde se debe refundir el lingote, esto origina que el lingote esté en estado líquido provocando que

se volatilice parte de la aleación por las altas temperaturas, afectando al Mn en mayor medida.

Tabla 3a. Composición química del cilindro sin tratamiento térmico representada en porcentaje en peso.

Elementos	Porcentaje en peso
Bi	81.73
Mn	18.27

Tabla 3b. Composición química del cilindro con tratamiento térmico representada en porcentaje en peso.

Elementos	Porcentaje en peso
Bi	81.970
Mn	18.030

### 5.3.-Difracción de rayos X del lingote obtenido por fundición de arco eléctrico (DRX).

Las fichas cristalográficas que se emplearon para determinación las fases presentes (Mn, Bi, y MnBi) son las siguientes: [00-032-0637] para el Mn, [00-005-0519] para el Bi y para el MnBi se utilizaron dos patrones diferentes, sin tratamiento térmico [03-065-8733] y con tratamiento térmico [03-065-8614].

En el caso de la fase MnBi la celda unitaria teórica tiene un volumen de  $97.99 \text{ \AA}^3$  ( $a = 4.3 \text{ \AA}$  y  $c = 6.12 \text{ \AA}$ ). La fase de MnBi sin tratamiento térmico muestran un volumen de celda unitaria de  $98.22 \text{ \AA}^3$  ( $a = 4.3029 \text{ \AA}$  y  $c = 6.126 \text{ \AA}$ ), mientras que la fase de MnBi con tratamiento térmico, muestra una contracción en el volumen ( $96.92 \text{ \AA}^3$ ) ( $a = 4.28 \text{ \AA}$  y  $c = 6.1097 \text{ \AA}$ ).

En la Figura 21 (a) se observa el difractograma para la pieza en condición de colada, el cual, presenta reflexiones de Bi y Mn segregado, aunque en menor proporción en este último, del mismo modo se pueden apreciar picos característicos pertenecientes a la fase de interés, LTP-MnBi, pero en menor proporción. Estas fases presentes son congruentes con lo reportado para las aleaciones MnBi obtenidas por fundición en horno de arco eléctrico [31], como resultado de la baja difusión entre las especies.

Por otra parte, la Figura 21 (b) presenta el patrón de rayos X para la muestra tratada térmicamente, donde se aprecia el efecto del tratamiento precipitando una mayor

fracción de la fase MnBi al promover la difusión entre los elementos segregados, no obstante, una pequeña fracción de Bi continúa presente, como se observa en el difractograma.

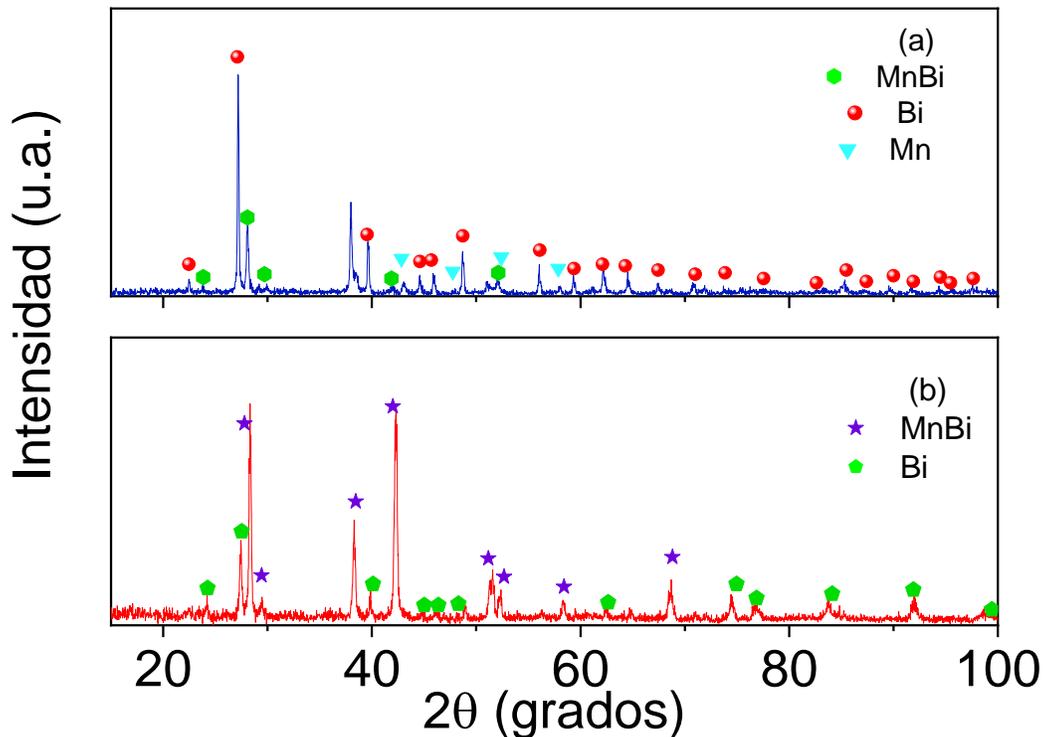


Figura 21 (a) Difractograma de la aleación MnBi sin tratamiento térmico. (b). Difractograma de la aleación MnBi con tratamiento térmico a 300 °C por 8 h.

#### 5.4.-Difracción de rayos X del lingote obtenido por succión en molde de cobre (DRX).

El difractograma de la pieza cilíndrica, ver Figura 22 (a), presenta reflexiones de Bi y Mn segregado, aunque en menor proporción en este último, del mismo modo se puede apreciar la presencia de picos característicos de LTP-MnBi.

En cambio, el patrón de difracción de rayos X de la pieza cilíndrica tratada térmicamente, el cual se observa en la Figura 22 (b), presenta una mayor cantidad de picos de la fase LTP-MnBi, lo que habla de un aumento en la fase de estudio y por consiguiente una disminución de las fases segregadas, aunque, continúa presente una pequeña fracción de Bi segregado.

Con base a la composición obtenida por fluorescencia de rayos X (tabla 2a y 2b) se puede determinar que existe una mayor presencia de Bi que de Mn, sin embargo, la proporción de Mn es más cercana a la composición del intermetálico, es decir, la

composición de la pieza cilíndrica permite tener menor proporción de fases segregadas.

El proceso de solidificación rápida que se conoce como succión en molde de cobre permite alcanzar una rapidez de enfriamiento de  $10^3$  K/s. Este proceso permitió comparar la pieza colada en el molde de cobre con el lingote maestro obtenido por medio del horno de arco eléctrico. De manera comparativa, estos procesos tienen diferencias en el principio de fundición y solidificación que pueden promover la precipitación de la fase LTP.

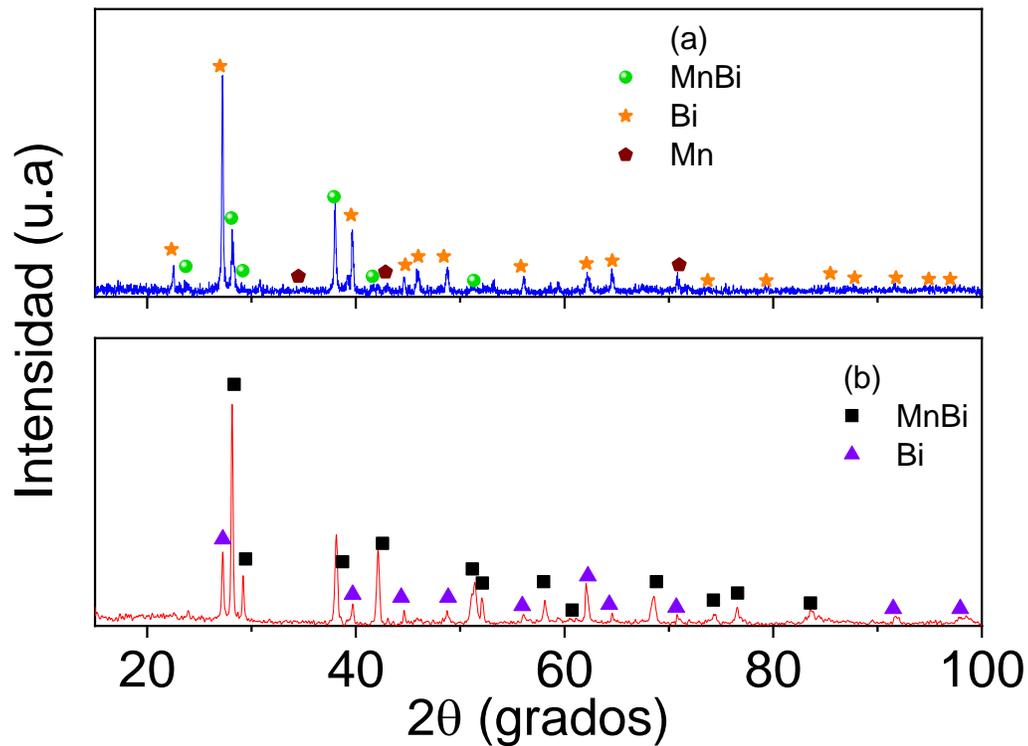


Figura 22 (a). Difractograma de la aleación MnBi en forma cilíndrica sin tratamiento térmico. (b) Difractograma de la aleación MnBi en forma cilíndrica con tratamiento térmico a 300 °C por 8 h.

## 5.5.-Microscopia electrónica de barrido del lingote obtenido por fundición de arco eléctrico (SEM).

Las Figuras 23 (a) y 23 (b) correspondientes al lingote sin tratamiento térmico, muestran diversas morfologías como lo son: en forma de plaqueta y de figuras geométricas semi definidas. En la Figura 23 (a) se aprecian 3 regiones, las cuales corresponden a: zona de Mn puro identificado por un contraste oscuro, zona blanca y zona gris en forma de plaquetas. Estos contrastes se deben a la relación de los pesos atómicos pertenecientes a los elementos constituyentes de la aleación, los cuales fueron determinados a través de espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés).

El Mn segregado se encuentra de forma inmersa dentro de la matriz de Bi, mientras tanto, la fase LTP-MnBi luce como una plaqueta o bacilos con un contraste gris, para el caso del bismuto se puede apreciar que consta de un contraste blanco y luce como una región circundante a las demás fases, estas morfologías y contrastes son coherentes con lo reportado para este tipo de aleaciones [31-32].

La segregación de las fases como se ve en la Figura 23 (a), se debe a la solidificación que se presenta de acuerdo diagrama de fases, ver Figura 14a. Mientras el Bi sigue en estado líquido el Mn ya es sólido, provocando zonas ricas de Bi líquido que no permiten una buena difusión con el Mn, obteniendo una pequeña parte de la fase MnBi pero con segregación por parte de los elementos constituyentes.

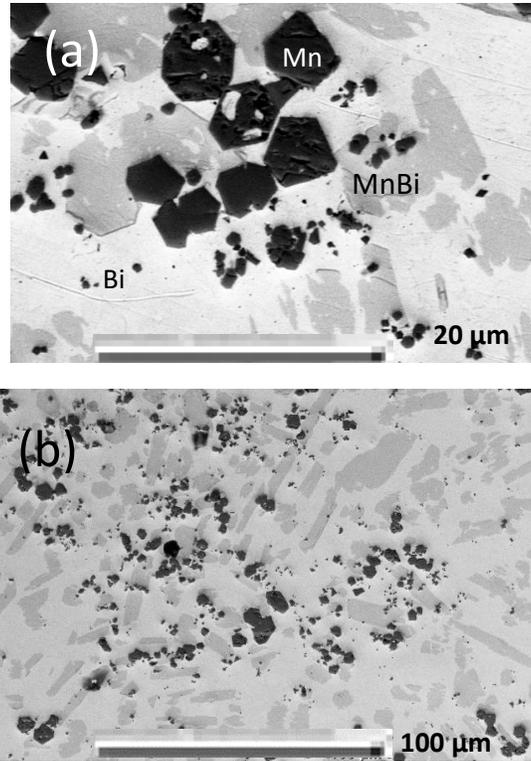


Figura 23. Fotografía SEM de (a) Lingote de la aleación MnBi sin tratamiento térmico visto a 1000X con presencia de Mn (zona oscura), Bi (zona blanca) y MnBi (zona gris), (b) lingote visto a 200X.

Por otra parte, los mapeos elementales de la Figura 24 exhiben la distribución de los elementos presentes en el lingote, en este caso las zonas de color verde se relacionan con el Mn, mientras la zona de color morado está relacionada con el Bi y la superposición de los puntos indican la formación de LTP-MnBi.

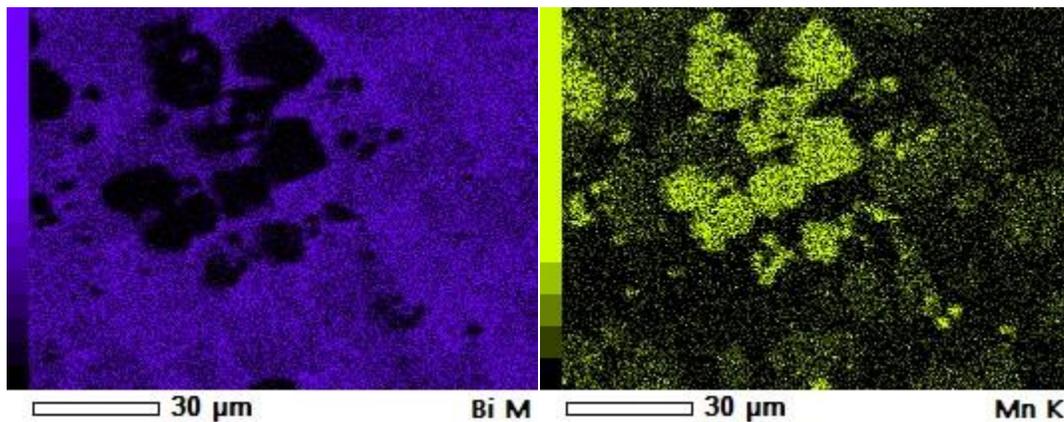


Figura 24. Mapeo de los elementos Mn y Bi en la aleación sin tratamiento térmico (Figura 23 (a) y (b)).

En la figura 25 se observa la micrografía SEM con las regiones de trabajo para la identificación de las fases presentes a través de análisis (EDS), los cuales se observan en la Figura 26 etiquetados como: 001, 002, 003. Para el caso del punto 001 se muestran picos pertenecientes a Mn puro que corresponde a la zona oscura, entre tanto, la zona gris presenta picos de Mn y Bi, lo que hace referencia al compuesto intermetálico MnBi, la cual fue etiquetada como 002, por último, el punto 003 correspondiente a la zona blanca tiene picos característicos de Bi.

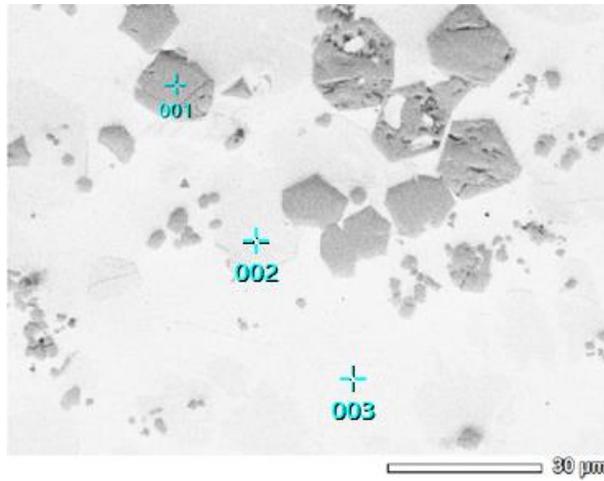


Figura 25. EDS puntual del lingote sin tratamiento térmico.

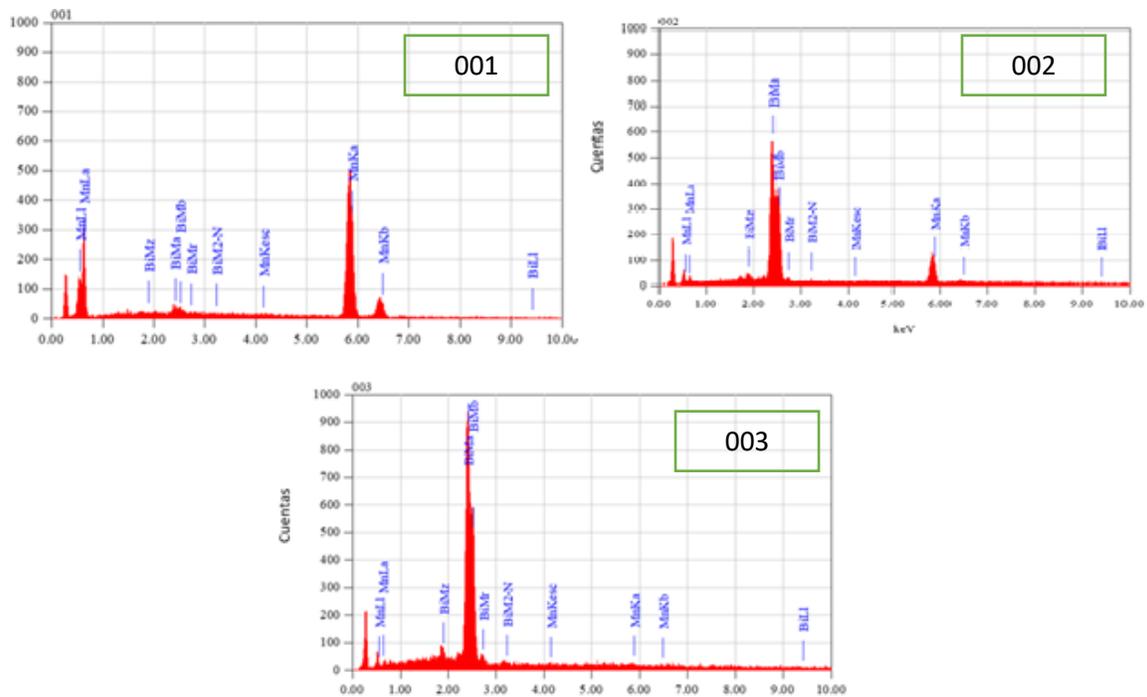


Figura 26. Espectros de los EDS puntuales correspondientes a la figura 25.

Por otro lado, en el lingote tratado térmicamente, véase Figura 27 (a) y 27 (b), la fase MnBi precipitó de tal manera que las fases segregadas disminuyeron; como se observa el Bi remanente se redujo de tal forma que luce como islas que son rodeadas por el intermetálico; mientras el Mn segregado aparece como pequeñas incrustaciones dentro de la matriz de LTP-MnBi.

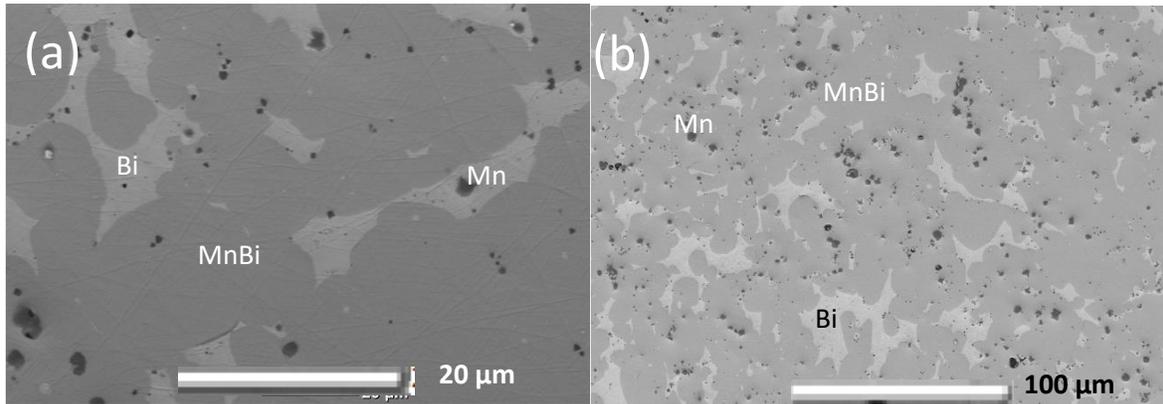


Figura 27. Fotografía SEM (a) Lingote de la aleación MnBi con tratamiento térmico (300 °C por 8 h) visto a 1000X con presencia de Mn (Puntos oscuros), Bi (zona blanca), MnBi (zona gris). (b) Lingote visto a 200X.

El aumento de la fase MnBi se observa en los mapeos elementales de la Figura 28, donde en ambos mapeos se aprecian las zonas ricas de Bi y Mn, que son proporcionalmente menores a la superposición de ambos mapeos, exhibiendo un incremento del MnBi respecto a los mapeos de la figura 24. Estos resultados son congruentes con lo obtenido por difracción de rayos X, ver Figura 21 (b), donde se observa únicamente la presencia de la fase MnBi y Bi segregado, la razón por la cual no existe la presencia de Mn, se debe al límite de detección del equipo (5% en peso).

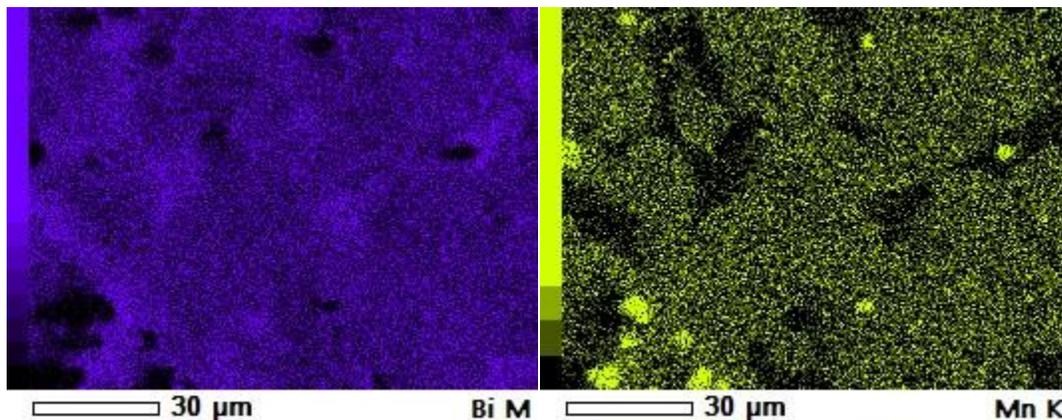


Figura 28. Mapeo de los elementos Bi y Mn en la aleación sin tratamiento térmico (Figura 27 (a)).

En la Figura 29 se aprecia la micrografía SEM con las zonas donde se procedió a realizar EDS puntuales para la identificación de los contrastes presentes. Se puede observar en los espectros de la Figura 30 que el punto 001 muestra picos característicos de Bi y Mn, lo cual se interpreta como la presencia de LTP-MnBi, mientras el punto 002 indica la presencia de Bi en las zonas más claras (blanca) y el espectro perteneciente al punto 003 que se realizó en el área oscura, exhiben una combinación de picos entre Bi y Mn, sin embargo, esto se puede relacionar a la proximidad de las regiones ricas en Bi, por lo que se puede asegurar que la zona oscura corresponde a Mn segregado.

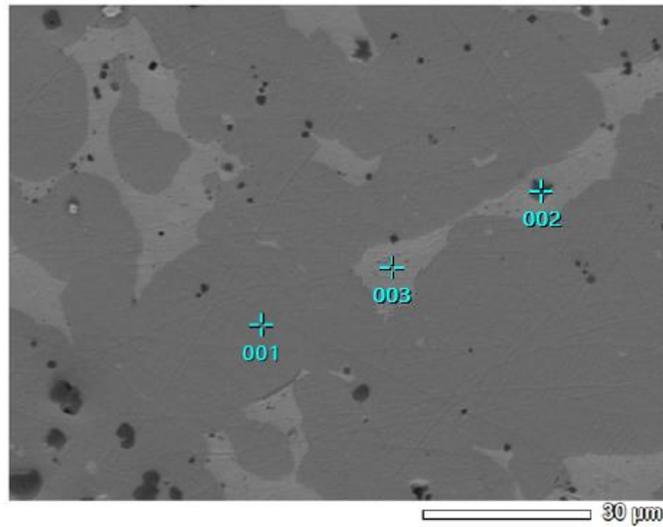


Figura 29. EDS puntual del lingote con tratamiento térmico.

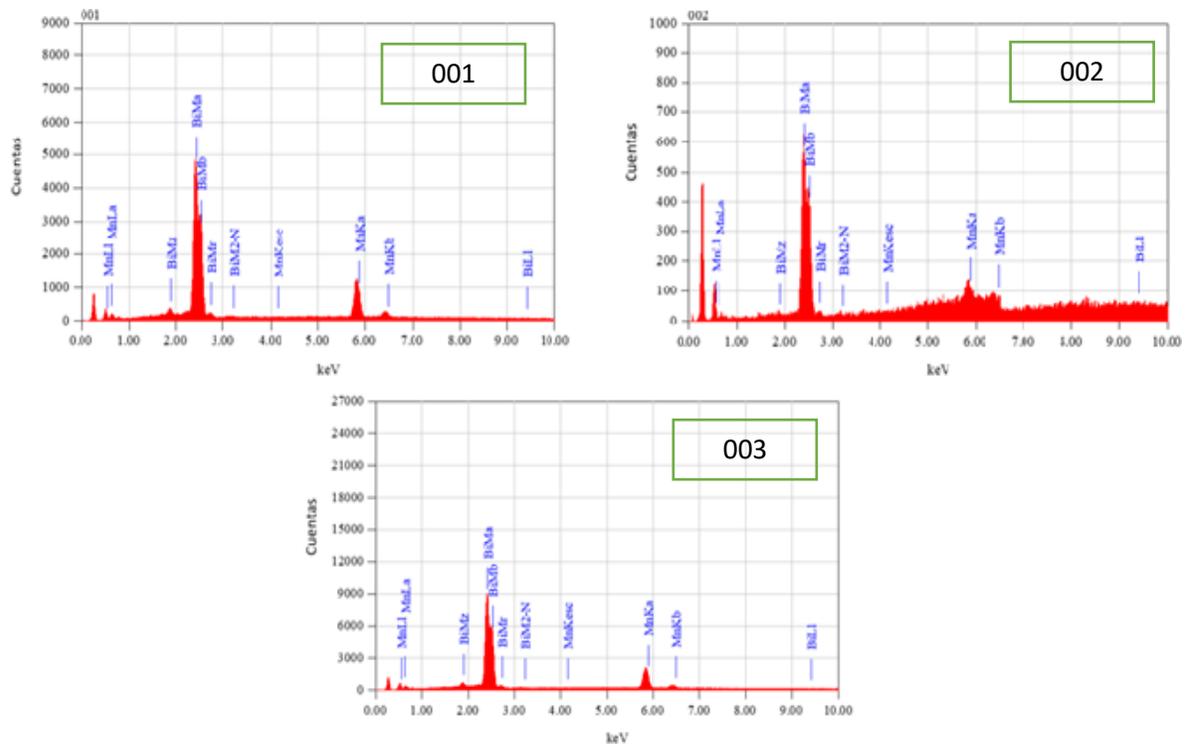


Figura 30. Espectros de los EDS puntuales correspondientes a la figura 29.

5.6.-Microscopia electrónica de barrido del cilindro obtenido por succión en molde de cobre (SEM).

El cilindro en condición de colada que se aprecia en la Figura 31 (a) y 31 (b), muestra Mn segregado que está disperso en la sección de análisis, mientras el Bi segregado esta intercalado con la fase LTP-MnBi. A diferencia del lingote, en esta pieza es difícil apreciar la morfología por la reducción en las dimensiones que se obtuvieron en las plaquetas a consecuencia del proceso de solidificación rápida.

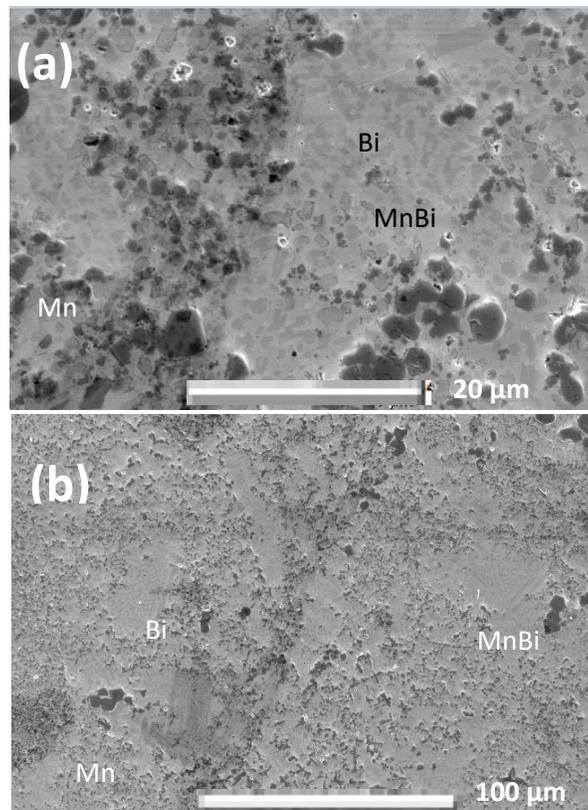


Figura 31. Fotografía SEM de (a) tubo de la aleación MnBi sin tratamiento térmico visto a 1000X con presencia de Mn (zona oscura), Bi (zona blanca) y MnBi (zona gris), (b) tubo visto a 200X.

Mientras tanto, se puede observar de manera clara la segregación del Mn y del Bi, intercalado con el LTP-MnBi, de acuerdo a la Figura 32.

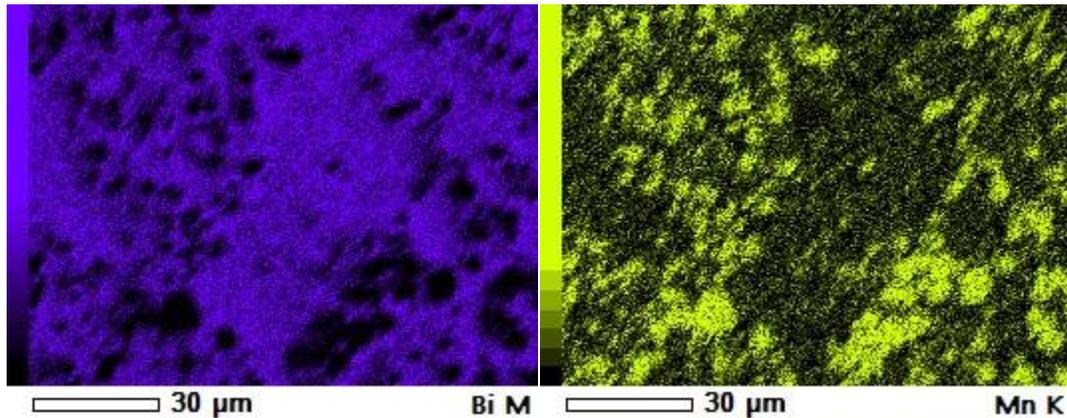


Figura 32. Mapeo de los elementos Bi y Mn en la aleación sin tratamiento térmico (Figura 31 (a)).

Las zonas que se seleccionaron para llevar a cabo los análisis EDS están identificados en la micrografía de la Figura 33, donde se muestran que la zona oscura que indica el punto 001 presenta picos de Mn remanente de acuerdo con los espectros que se presentan en la Figura 34, la región que se indica con el punto 002 corresponde al intermetálico MnBi, y por último el punto 003 es perteneciente a Bi puro.

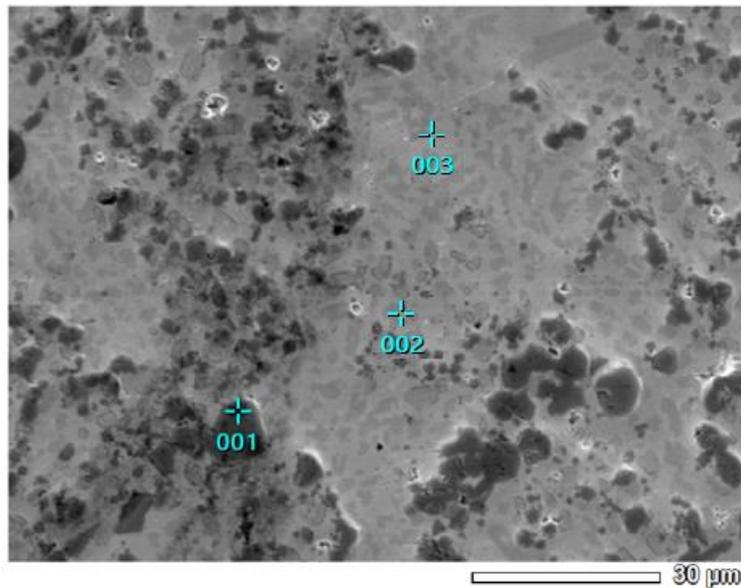


Figura 33. EDS puntual del cilindro sin tratamiento térmico.

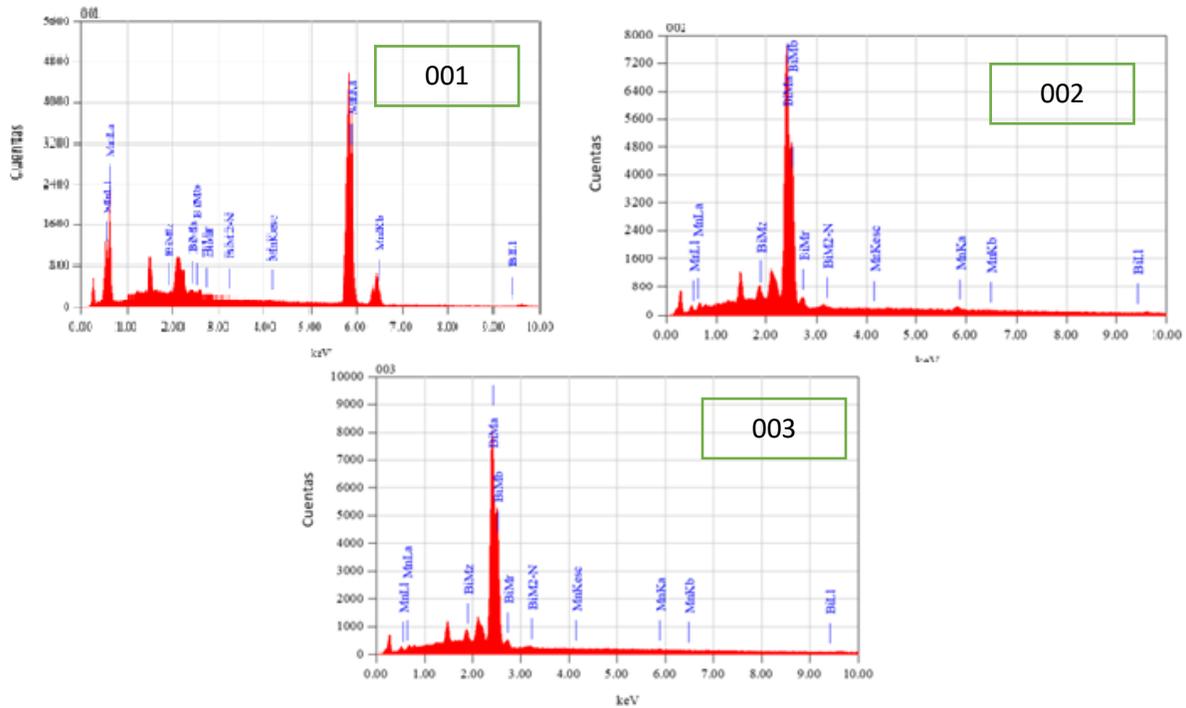


Figura 34. Espectros de los EDS puntuales correspondientes a la figura 33.

Con respecto a el cilindro con tratamiento térmico, véase Figura 35 (a) y 35 (b), se exhibe a la fase MnBi que rodea completamente al Bi segregado, mientras, en las orillas se encuentran pequeñas incrustaciones de Mn. Dado que la difusión es extremadamente lenta, dificulta suprimir al Bi segregado posterior al tratamiento térmico.

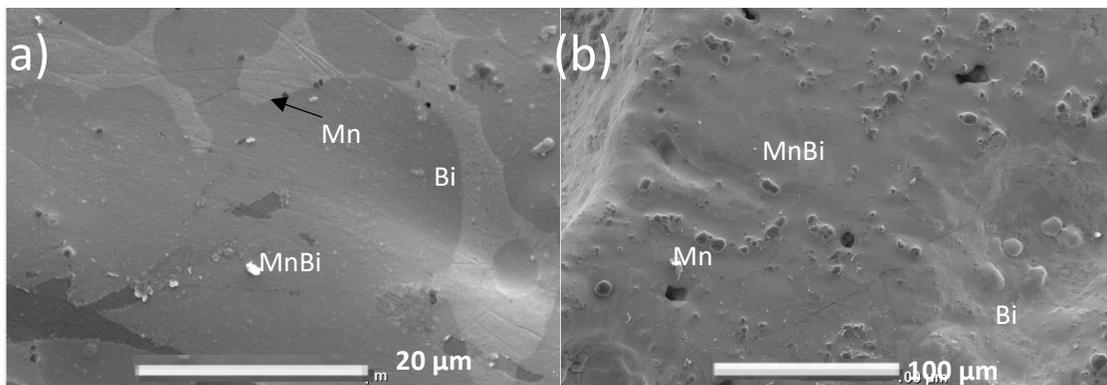


Figura 35. Fotografía SEM de (a) cilindro de la aleación MnBi con tratamiento térmico (300 °C a 8 h) visto a 1000X con presencia de Mn (zona oscura), Bi (zona blanca) y MnBi (zona gris), (b) cilindro visto a 200X.

Por otro lado, los mapeos elementales de la Figura 36 permiten observar que la fase es homogénea y casi libre de fases segregadas, esto es congruente con los resultados de XRD, ver Figura 22 (b), puesto que se demuestra un aumento de LTP-MnBi y una reducción de las fases segregadas de Bi y Mn.

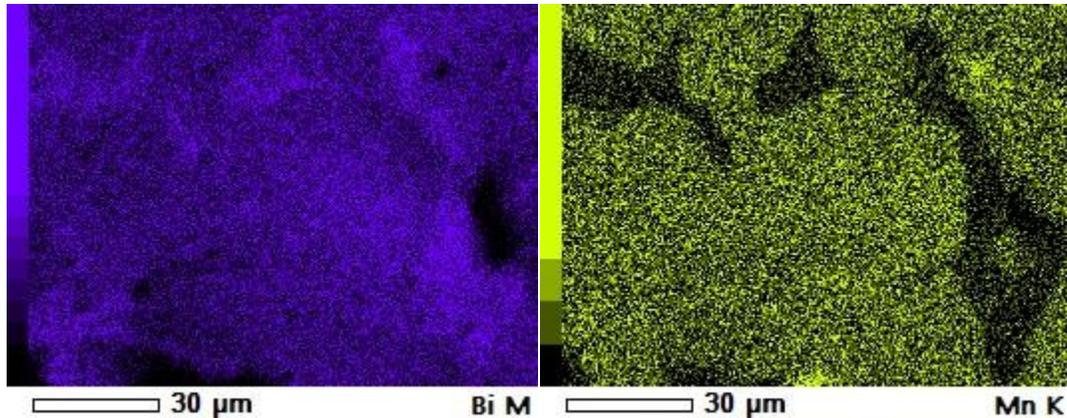


Figura 36. Mapeo de los elementos Bi y Mn en la aleación sin tratamiento térmico (Figura 35 (a)).

En la figura 37 se muestran las zonas donde se realizaron los EDS, mientras que en la Figura 38 se presentan los espectros obtenidos con las etiquetas: 001, 002, 003. El espectro 001 cuenta con señales mayoritarias de Mn, por lo que se puede decir que la zona oscura está asociada al Mn remanente. Por otro lado, La zona de color gris que esta etiquetada como 002 se relaciona con la fase LTP-MnBi ya que emite las señales de ambos elementos involucrados en la aleación. Finalmente, las regiones más claras que se pueden identificar con la etiqueta 003 se detectó como Bi segregado.

El aumento de la fase LTP-MnBi en el cilindro a comparación del lingote es resultado de la geometría, la distribución de calor es mejor en el cilindro debido a un menor diámetro, promoviendo de buena manera la difusión que fomenta la transformación del Mn y Bi a LTP-MnBi.

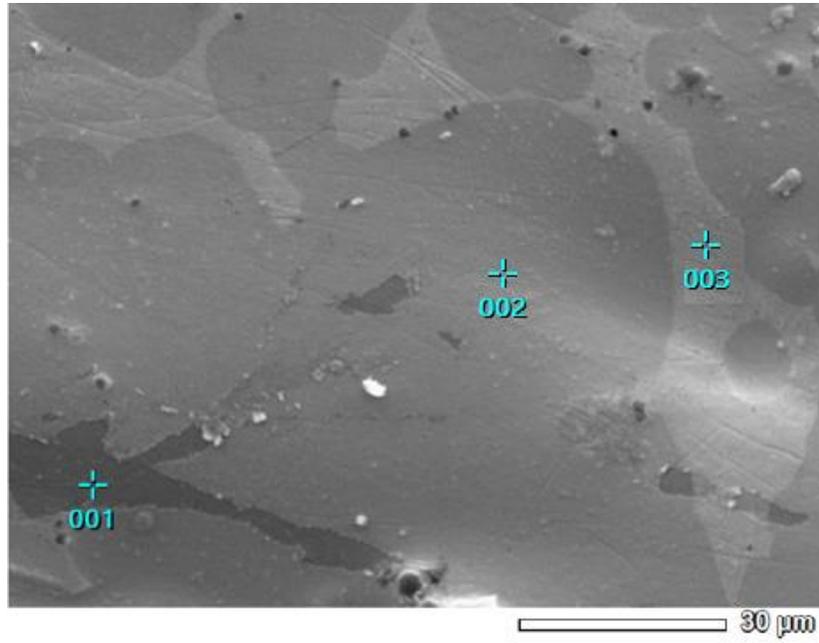


Figura 37. EDS puntual del cilindro con tratamiento térmico.

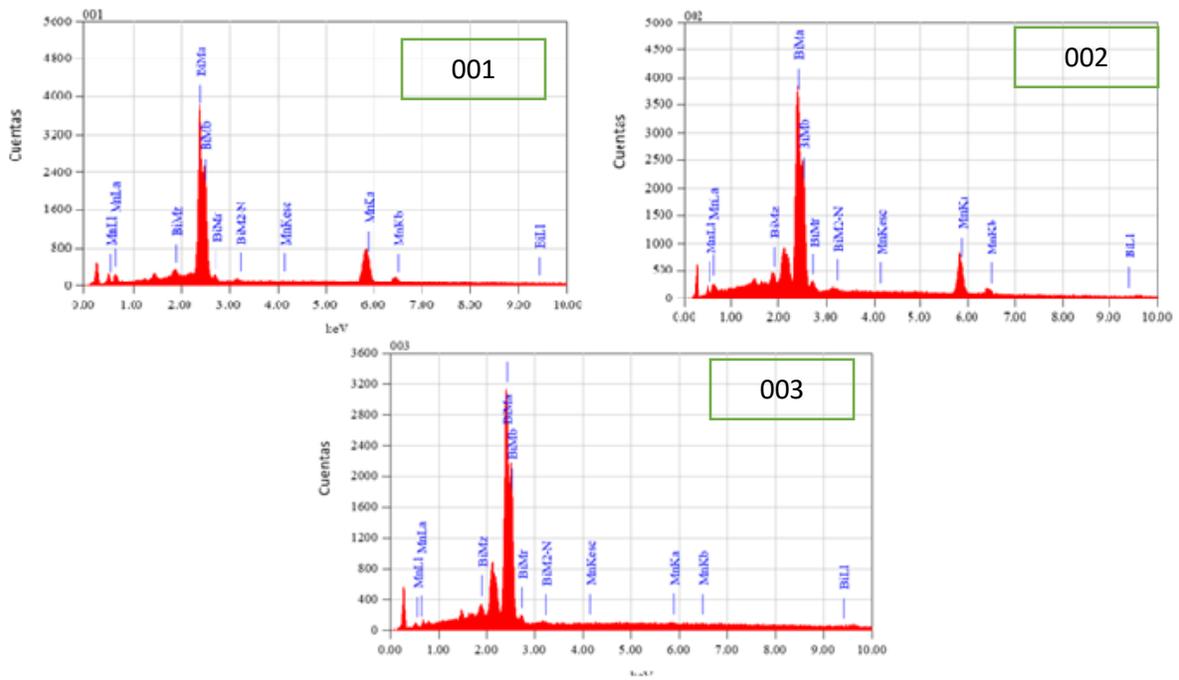


Figura 38. Espectros de los EDS puntuales correspondientes a la figura 37.

5.7.- Análisis termogravimétrico magnético del lingote obtenido por fundición en horno de arco eléctrico (mTGA).

En la Figura 39 se presenta la curva MTGA que corresponde al lingote tratado térmicamente a 300 °C por 8 h, en la que se localiza el cambio de pendiente en función de la temperatura. El punto de inflexión de la curva que se denota a 359.6 °C y pertenece a la temperatura de Curie ( $T_c$ ), lo que indica que ocurre una transición de fase ferromagnética a una paramagnética, siendo congruente con lo reportado en la literatura especializada para este tipo de aleaciones [39]. Aunque se presente una mayor cantidad de Mn necesario en la matriz, se ha generado una fracción de la fase MnBi.

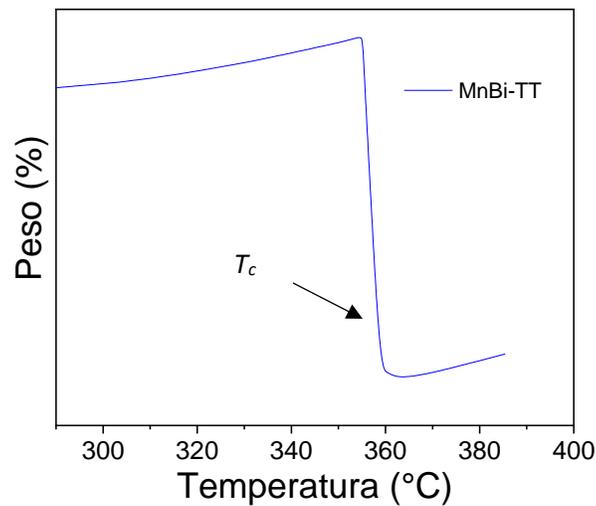


Figura 39. Curva MTGA mostrando la transición de Curie a 359.6 °C para la aleación MnBi con tratamiento térmico.

5.8.- Análisis termogravimétrico magnético del cilindro obtenido succión en molde de cobre (mTGA).

En la Figura 40 la curva termogravimétrica perteneciente al cilindro con tratamiento térmico, presenta una temperatura de transición de 357.84 °C, bastante cercana a la reportada para el compuesto intermetálico MnBi [39], el ligero cambio en la temperatura para llegar a esa cercanía se debe a que la mayor parte de la matriz se transformó en LTP-MnBi, como lo indica el patron de difracción de rayos X, ver Figura 22 (b); al igual la estructura tuvo una disminución del parámetro de red, pues la pieza fue sujeta a un temple afectando la estructura cristalina.

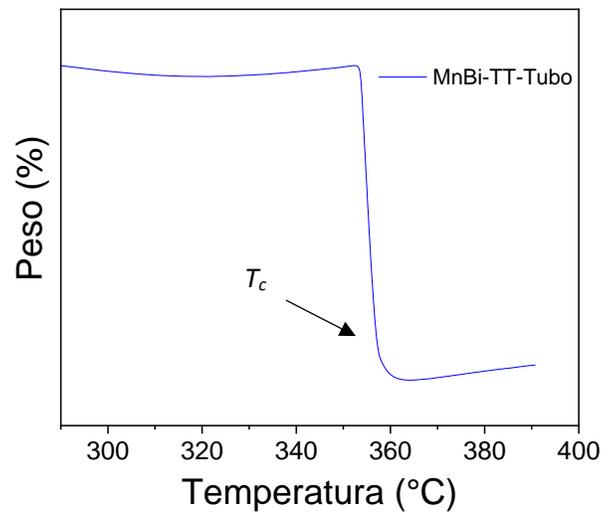


Figura 40. Curva MTGA mostrando la transición de Curie a 357.84 °C para la aleación en forma de tubo MnBi con tratamiento térmico.

### 5.9.- Curvas de magnetización del lingote obtenido por fundición en arco eléctrico (VSM).

Las curvas de magnetización del lingote obtenido por fundición de arco eléctrico (Figura 41 y Figura 42), muestran un cambio de las propiedades magnéticas, ya que al realizar el tratamiento térmico el campo coercitivo disminuye, debido a que la coercitividad está en función de propiedades intrínsecas microestructurales tales como: tamaño de grano, defectos puntuales, límites de grano, inclusiones, esfuerzos residuales y fases secundarias no magnéticas; al igual que de la anisotropía magnetocristalina, sin embargo, el aumento de la temperatura afecta en gran medida a la pieza con tratamiento térmico provocando un incremento en la coercitividad a 400 K debido a la estabilización del compuesto  $Mn_{50}Bi_{50}$ , como se reporta en otros trabajos para este tipo de aleaciones [31].

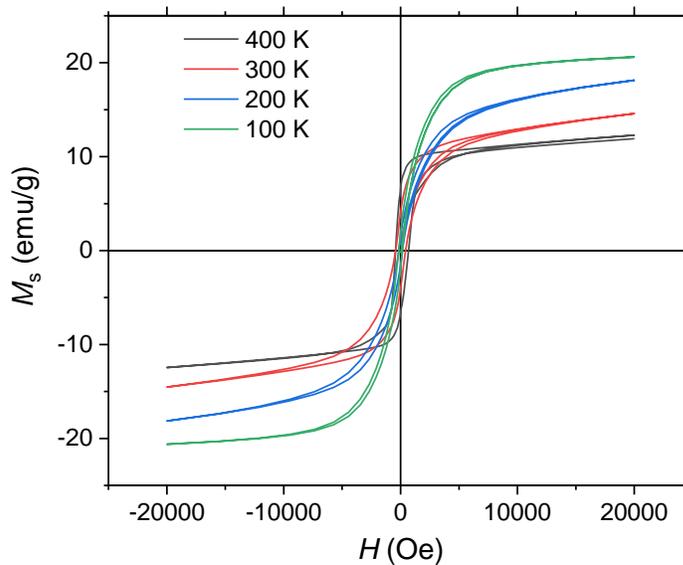


Figura 41. Curvas de magnetización del lingote sin tratamiento térmico.

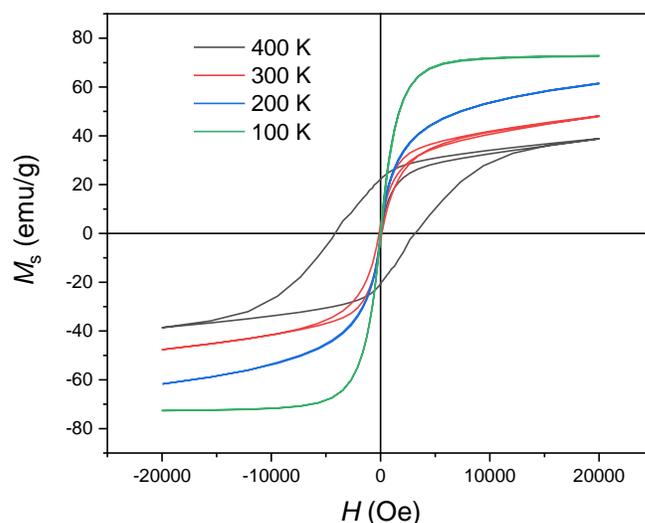


Figura 42. Curvas de magnetización del lingote con tratamiento térmico.

Se puede apreciar en la Figura 43 que a medida que la temperatura incrementa el  $H_c$  aumenta, lo cual es un comportamiento atípico en los materiales ferromagnéticos. Mientras tanto, la  $M_s$  posee un comportamiento inversamente proporcional, es decir, la magnetización decrece en función del aumento de la temperatura debido a la agitación térmica, pues al ser un material ferromagnético, la temperatura afecta las interacciones de intercambio lo que provoca que decaiga la magnetización.

Las propiedades magnéticas de la pieza en condición de colada son las siguientes:

En el lingote que se obtuvo por fundición en horno de arco eléctrico presenta a 100 K un campo coercitivo ( $H_c$ ) de 91 Oe y la magnetización de saturación ( $M_s$ ) es de 20.5 emu/g. Mientras que a una temperatura de 300 K su  $H_c$  es de 433 Oe y su  $M_s$  tiene un valor de 14.4 eme/g, por último, la muestra que se sometió a 400 K presenta un  $H_c$  de 530 Oe y  $M_s$  de 12.6 emu/g

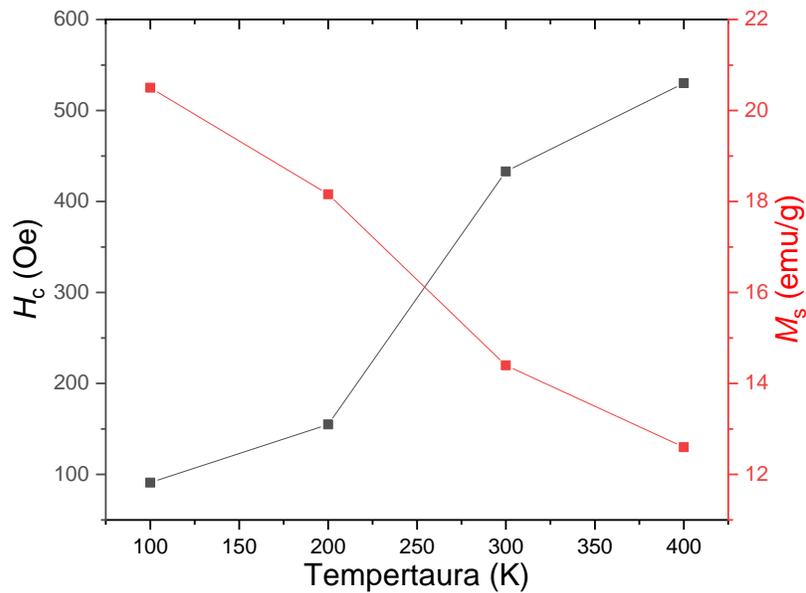


Figura 43. Comportamiento magnético en función de la temperatura, en el lingote de fundición.

En el caso de la Figura 44, se presenta el comportamiento de la  $M_s$  y  $H_c$  en función de la temperatura para el lingote tratado térmicamente, donde se observa una tendencia semejante a la que se describió previamente para la Figura 43, sin embargo, los valores de  $M_s$  incrementan a temperatura ambiente (300 K) debido a una mayor proporción de la fase  $Mn_{50}Bi_{50}$ ; pero los valores de  $H_c$  disminuyen como una consecuencia de suprimir parcialmente zonas ricas de Mn y Bi, con este hecho, se puede decir, que se cuenta con menores zonas de anclaje por parte de las paredes magnéticas, al igual que una menor proporción de fase no magnética (fases intergranulares) y por un potencial crecimiento en el tamaño de grano debido al tratamiento térmico aplicado.

Por otra parte, las propiedades magnéticas del lingote tratado térmicamente son las siguientes:

El lingote tratado térmicamente a 300 °C/8 h, a 100 K presenta un campo coercitivo igual a 5 Oe y una magnetización de saturación ( $M_s$ ) de 73.19 emu/g. Mientras que a 300 K el  $H_c$  tiene un valor de 290 Oe y la  $M_s$  presenta un valor de 61.93 emu/g. Finalmente, la medición a 400 K se tiene un  $H_c$  igual a 3100 Oe y la  $M_s$  tiene un valor igual a 58 emu/g.

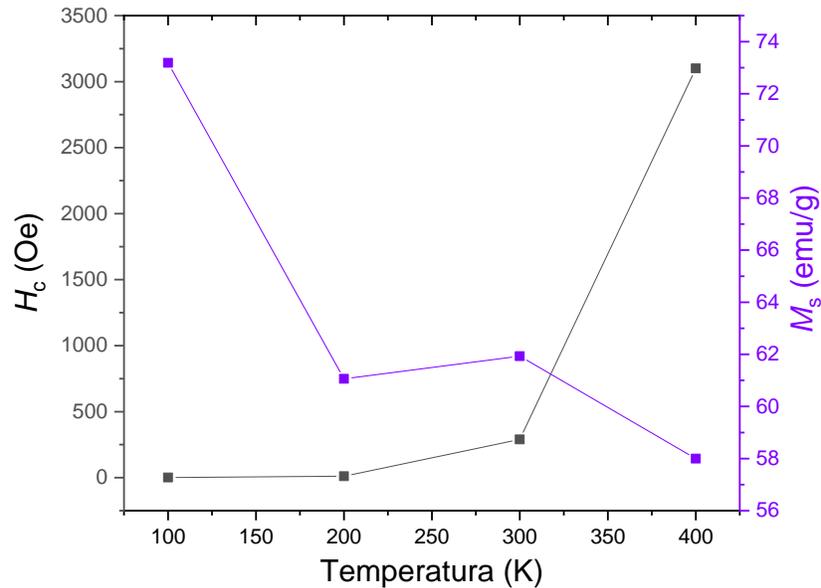


Figura 44. Comportamiento magnético en función de la temperatura, en el lingote con tratamiento térmico.

5.10.- Curvas de magnetización del cilindro obtenido por succión en molde de cobre (VSM).

Las curvas de magnetización del cilindro en condición de colada (Figura 45) muestran un incremento del campo coercitivo ( $H_c$ ) por el aumento de la temperatura de trabajo; este comportamiento es característico del Intermetálico LTP-MnBi y este fenómeno es llamado endurecimiento magnético [40] y está sujeto a las propiedades anteriormente mencionadas en la sección 5.9. Sin embargo, la magnetización de saturación ( $M_s$ ) se ve afectada, pues esta propiedad aumenta al disminuir la temperatura, debido a la disminución de la agitación térmica, lo que permite una mejor interacción entre los momentos magnéticos.

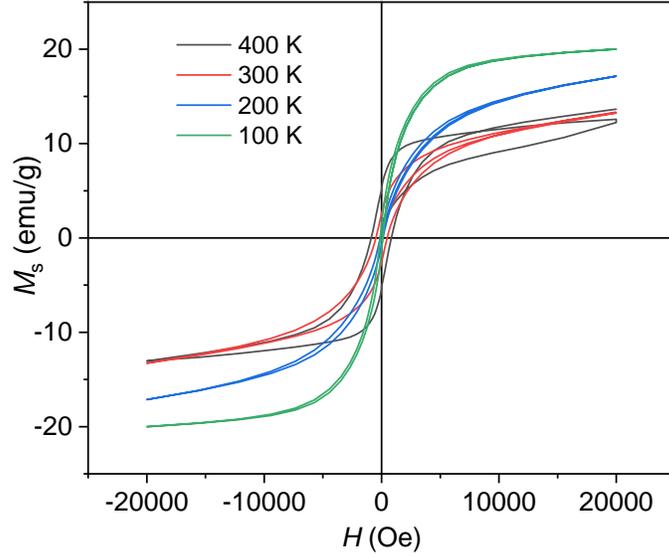


Figura 45. Curvas de magnetización a diferentes temperaturas de la pieza cilíndrica.

Las curvas del cilindro con tratamiento térmico (Figura 46) muestran el mismo comportamiento que las curvas de sin tratamiento térmico (Figura 45), sin embargo, la magnitud del campo coercitivo disminuye, debido al tratamiento térmico aplicado y a las propiedades ya mencionadas sobre la coercitividad en la sección 5.9, por otra parte, el incremento de la fase LTP-MnBi aumenta en mayor proporción la magnetización de saturación por el efecto de la disminución del Bi.

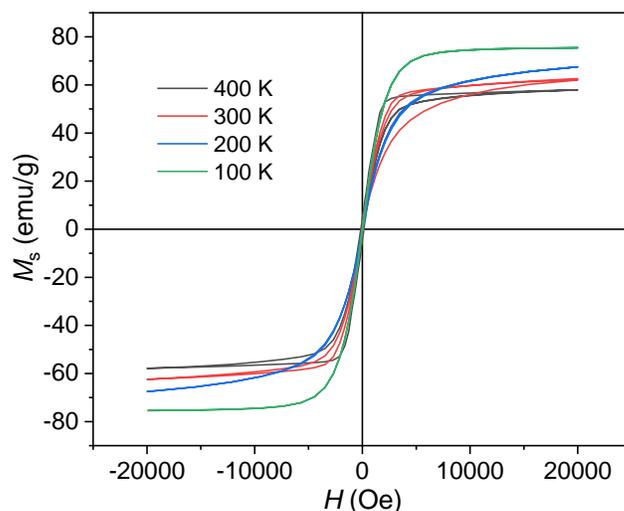


Figura 46. Curvas de magnetización a diferentes temperaturas de la pieza cilíndrica con tratamiento térmico.

Mientras tanto, el incremento de la fase LTP-MnBi en el cilindro tratado térmicamente permite que la magnetización de saturación ( $M_s$ ) sea mayor que al de la pieza de fundición, a causa de la disminución de Bi remanente, pues al ser una fase intergranular no magnética causa un efecto de dilución del momento magnético total, reduciendo el valor de  $M_s$ .

El comportamiento que se observa en la figura 47 muestra un incremento en el  $H_c$ , al aumentar la temperatura, de igual manera la  $M_s$  disminuye por los ya mencionados efectos de la agitación térmica, que se manifiesta en los materiales ferromagnéticos.

Las propiedades magnéticas del cilindro a 100 K, 300 K y 400 K son las siguientes:

A 100 K se presenta un campo coercitivo ( $H_c$ ) de 117.19 Oe, mientras la magnetización de saturación ( $M_s$ ) es de 19.85 emu/g. Por otro lado, la pieza caracterizada a 300 K presenta un campo coercitivo de 672.5 Oe y la magnetización de saturación es igual a 13.22 emu/g. Finalmente, a 400 K se obtiene un  $H_c$  igual a 866.4 Oe y una  $M_s$  igual a 12.39 emu/g.

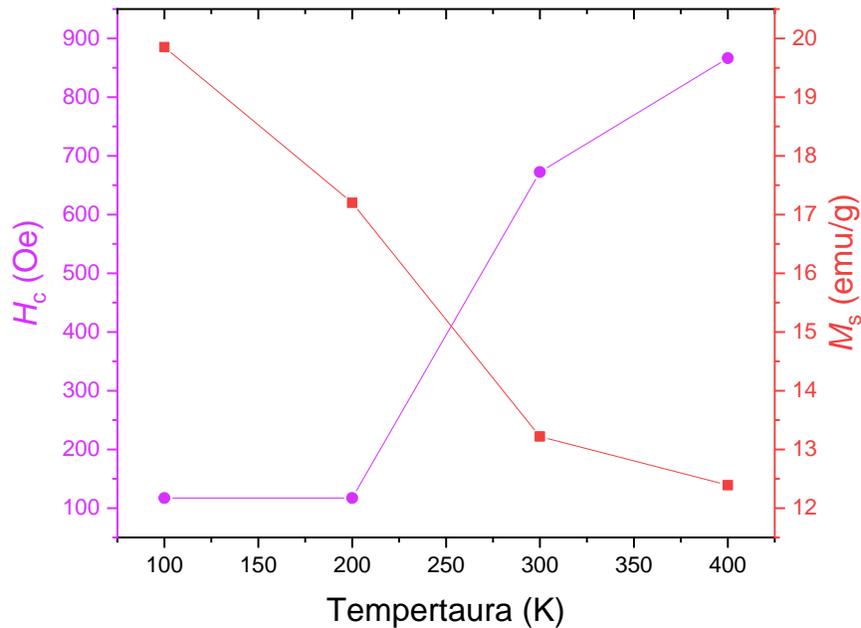


Figura 47. Comportamiento magnético en función de la temperatura, en el cilindro sin tratamiento térmico.

La Figura 48 presenta una tendencia similar que la Figura 47, aunque los valores de  $M_s$  aumentaron en varias unidades debido al incremento de la fase LTP-MnBi, mientras el  $H_c$  fue afectado por la disminución de las fases no magnéticas y la disminución de las zonas de anclaje, las cuales favorecen al aumento del  $H_c$  como se refleja en las muestras sin tratamiento térmico.

Las propiedades magnéticas del cilindro con tratamiento térmico a 100 K, 300 K y 400 K son las siguientes:

A 100 K se presenta un campo coercitivo ( $H_c$ ) de 6.6 Oe, mientras la magnetización de saturación ( $M_s$ ) es de 74.92 emu/g. Por otro lado, la pieza ensayada a 300 K presenta un campo coercitivo ( $H_c$ ) de 38 Oe y la magnetización de saturación ( $M_s$ ) es de 62.34 emu/g. Por último, a 400 K se obtiene un  $H_c$  igual a 127 Oe y una  $M_s$  igual a 57.6 emu/g.

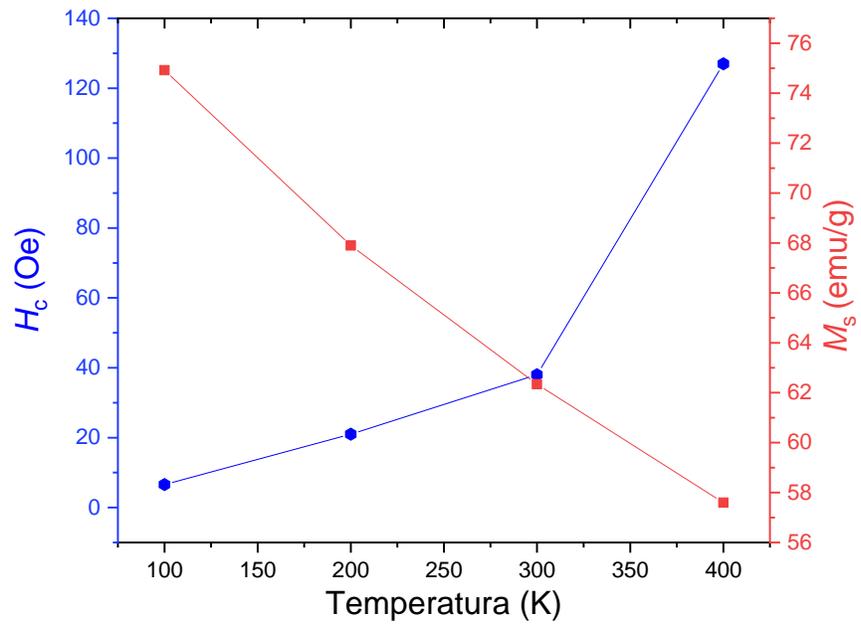


Figura 48. Comportamiento magnético en función de la temperatura, en el cilindro con tratamiento térmico.

## 6.-Conclusiones.

- Se obtiene LTP-MnBi desde su fundición en el horno de arco eléctrico.
- El proceso de fabricación afecta de forma directa a la composición química final de la aleación.
- La geometría de la aleación influye directamente a la proporción de las fases segregadas después del tratamiento térmico, a menor espesor, menor cantidad de fases segregadas
- El tratamiento térmico a 300 °C por 8 h, permitió una mayor difusión entre el Mn y Bi lo que permitió estabilizar la fase LTP-MnBi, favoreciendo el aumento de la fase como constituyente principal, dando como resultado un aumento en la  $M_s$  para las aleaciones tratadas térmicamente.
- El campo coercitivo presentó un claro comportamiento dependiente de la microestructura obtenida en las muestras, especialmente, con la formación de zonas ricas en Bi inmersa en la matriz de la fase LTP-MnBi.
- Las curvas  $M(H)$  demostraron un comportamiento típico de un material ferromagnético a baja temperatura, incrementando su valor en la  $M_s$ . Mientras tanto, el  $H_c$  mostró una dependencia creciente conforme al incremento de la temperatura.

## 7.-Bibliografía.

- [1] Croat JJ, Ormerod J. The history of permanent -magnets. *Modern Permanent Magnets*, Elsevier; 2022, p. 1–30. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-88658-1.00004-2>.
- [2] Fujisaki K. *Engineering Materials Magnetic Material for Motor Drive Systems Fusion Technology of Electromagnetic Fields*. First Edition. Nagoya, Japan : Springer; 2018.
- [3] Tippens P. *Magnetismo y campo magnético. Física, conceptos y aplicaciones. Séptima Edición*, Ciudad de México: McGraw Hill; 2011, p. 582–3.
- [4] Mohamed A-MO, Paleologos EK. *Magnetic Properties of Soils. Fundamentals of Geoenvironmental Engineering*, Elsevier; 2018, p. 535–80. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804830-6.00015-6>.
- [5] Kaufman AA, Hansen RO, Kleinberg RLK. Chapter 6 Paramagnetism, Diamagnetism, and Ferromagnetism. *Methods in Geochemistry and Geophysics* 2008;42:207–54. [https://doi.org/10.1016/S0076-6895\(08\)00006-1](https://doi.org/10.1016/S0076-6895(08)00006-1).
- [6] Guimaraes A-P. *Magnetism and magnetic resonance in solids*. First Edition. Brazil: John Wiley & Sons, inc. book; 1998.
- [7] Furlani E. *Permanent Magnet and Electromechanical Devices*. First Edition. New York: Academic press, book; 2001.
- [8] Peng L, Zhang Y, Takasao S, Shuto Y, Wada - K, et al. Reports on Progress in Physics Dynamic properties of magnetic domain walls and magnetic bubbles. vol. 43. 1980.
- [9] Zamora J. *Propiedades magnéticas de aleaciones MnBi obtenidas mediante procesos de solidificación rápida. Tesis experimental de doctorado*. Universidad Nacional Autónoma de México, 2017.
- [10] Gruszecki P, Banerjee C, Mruczkiewicz M, Hellwig O, Barman A, Krawczyk M. The influence of the internal domain wall structure on spin wave band structure in periodic magnetic stripe domain patterns. *Solid State Physics - Advances in Research and Applications*, vol. 72, Academic Press Inc.; 2021, p. 29–82. <https://doi.org/10.1016/bs.ssp.2021.08.001>.
- [11] Kumari K, Kumar S, Kumar A, Sharma MK, Yadav N, Park S-J, et al. Maneuvering the magnetic anisotropy in single-phase nanocrystalline  $\alpha$ -FeCo via external static magnetic field assisted one dimensional growth. *Journal of Alloys Compounds* 2022;924:166529. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166529>.
- [12] Narasimhan K. *Fundamental properties of permanent magnets*. *Modern Permanent Magnets*, Elsevier; 2022, p. 31–64. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-88658-1.00005-4>.
- [13] Slonczewski JC. *Magnetic Annealing*. In: Thomas W, editor. *International Business Machines Corporation*. First Edition, New York, p. 211–30.
- [14] Hofmann B, Kronmiller H. *Journal of magnetism and magnetic JR materials Stress-induced magnetic anisotropy in nanocrystalline FeCuNbSiB alloy*. vol. 152. 1996.

- [15] Bertotti G. Magnetic Hysteresis. *Hysteresis in Magnetism*, Elsevier; 1998, p. 3–30. <https://doi.org/10.1016/B978-012093270-2/50050-7>.
- [16] Willard MA, Daniil M. Nanocrystalline Soft Magnetic Alloys Two Decades of Progress. *Handbook of Magnetic Materials*, vol. 21, Elsevier B.V.; 2013, p. 173–342. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59593-5.00004-0>.
- [17] Florio G. Structural Features of Magnetic Materials. *Encyclopedia of Smart Materials*, Elsevier; 2022, p. 1–9. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815732-9.00095-4>.
- [18] Inoue A, Kong F. Soft Magnetic Materials. *Encyclopedia of Smart Materials*, Elsevier; 2022, p. 10–23. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11725-4>.
- [19] Rao AS. Alnico permanent magnets an overview. *Proceedings of the 21st Electrical Electronics Insulation Conference and Electrical Manufacturing and Coil Winding*, Published by IEEE; 1993, p. 373–83. <https://doi.org/10.1109/eeic.1993.631186>.
- [20] Granados-Mirallas C, Jenuš P. On the potential of hard ferrite ceramics for permanent magnet technology-a review on sintering strategies. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2021;54. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/abfad4>.
- [21] Liu J, Walmer M, Jasinski M. Modern Sm-Co permanent magnets. *Modern Permanent Magnets*, Elsevier; 2022, p. 113–34. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-88658-1.00001-7>.
- [22] Francombe MH. Permanent magnet films for applications. *Handbook of thin film devices*. Volume 4. New York: Academic Press; 2000, p. 1-36.
- [23] Haider SK, Ngo HM, Kim D, Kang YS. Enhancement of anisotropy energy of SmCo<sub>5</sub> by ceasing the coupling at 2c sites in the crystal lattice with Cu substitution. *Nature. Scientific Reports* 2021;11. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-89331-z>.
- [24] Kim AS, Camp FE. High performance NdFeB magnets (invited). *Journal of Applied Physics* 1996;79:5035–9. <https://doi.org/10.1063/1.361566>.
- [25] Herbst JF, Croat JJ, Pinkerton FE, Yelon WB. Relationships between crystal structure and magnetic properties in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>. vol. 29. 1984.
- [26] Miyazaki D, Mitsui Y, Umetsu RY, Takahashi K, Uda S, Koyama K. Enhancement of the phase formation rate during in-field solid-phase reactive sintering of Mn-Bi. *Material Transactions* 2017;58:720–3. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MBW201609>.
- [27] Cui J, Choi JP, Polikarpov E, Bowden ME, Xie W, Li G, et al. Effect of composition and heat treatment on MnBi magnetic materials. *Acta Materialia* 2014;79:374–81. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.07.034>.
- [28] Madugundo R, Rama Rao NV, Schönhöbel AM, Salazar D, El-Gendy AA. Recent Developments in Nanostructured Permanent Magnet Materials and Their Processing Methods. *Magnetic Nanostructured Materials: From Lab to Fab*, Elsevier; 2018, p. 157–98. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813904-2.00006-1>.

- [29] Sarkar A, Basu Mallick A. Synthesizing the Hard Magnetic Low-Temperature Phase of MnBi Alloy: Challenges and Prospects. *JOM* 2020;72:2812–25. <https://doi.org/10.1007/s11837-020-04134-3>.
- [30] Cui J, Choi JP, Li G, Polikarpov E, Darsell J, Overman N, et al. Thermal stability of MnBi magnetic materials. *Journal of Physics Condensed Matter* 2014;26. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/6/064212>.
- [31] Nguyen V van, Nguyen TX. Effects of microstructures on the performance of rare-earth-free MnBi magnetic materials and magnets. *Physica B Condensed Matter* 2018;532:103–7. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.06.018>.
- [32] Li B, Ma Y, Shao B, Li C, Chen D, Sun JC, et al. Preparation and magnetic properties of anisotropic MnBi powders. *Physica B Condensed Matter* 2018;530:322–6. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.11.085>.
- [33] Nguyen TX, Nguyen V van. Fabrication of MnBi alloys with high ferromagnetic phase content: effects of heat treatment regimes and dopants. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2019. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01003-x>.
- [34] Anand K, Christopher N, Singh N. Evaluation of structural and magnetic property of Cr-doped MnBi permanent magnet material. *Applied Physics A* 2019;125. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-3156-x>.
- [35] Sanchez J. EXTINCIÓN DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN UNA MUESTRA DE COBRE CON TEXTURA DE RECOCIDO. Tesis de licenciatura. Instituto Politécnico Nacional, 2007.
- [36] Avalos DM. La Microscopía Electrónica de Barrido: una ventana al mundo micro. Informe de actividades. Universidad Nacional de Rosario. Santa Fe, Argentina. Recuperado de: [https://ri.conicet.gov.ar/bitstream/handle/11336/5920/CONICET\\_Digital\\_Nro.7930\\_A.pdf?sequence=5&isAllowed=y](https://ri.conicet.gov.ar/bitstream/handle/11336/5920/CONICET_Digital_Nro.7930_A.pdf?sequence=5&isAllowed=y) Fecha: 27/08/2022
- [37] Servicio de Microscopía Electrónica. Microanálisis por dispersión de energías de rayos X. Informe de conceptos básicos. Málaga España: 2009. Recuperado de: <https://www.uma.es/sme/nueva/Documentos/EDXS.pdf> Fecha: 27/08/2022
- [38] Meneses D. Síntesis, Caracterización y Propiedades Magnéticas de Sistemas Nanoestructurados: Tricapas Ag/Co/Ag, Nanotubos de Carbono –SiOx, y Micro-Arreglos de Nanotubos de Carbono Alineados. Tesis experimental de doctorado. INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y TECNOLÓGICA A. C., 2009.
- [39] Coey JMD. Hard magnetic materials: A perspective. *IEEE Transactions on Magnetics* 2011;47:4671–81. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2011.2166975>.
- [40] Céspedes E, Villanueva M, Navío C, Mompeán FJ, García-Hernández M, Inchausti A, et al. High coercive LTP-MnBi for high temperature applications: From isolated particles to film-like structures. *Journal of Alloys Compounds* 2017;729:1156–64. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.234>.