



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

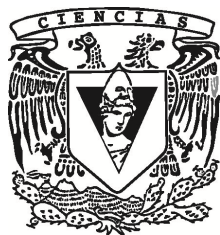
**PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y
MICROESTRUCTURA DE ALEACIONES
NANOCOMPUESTAS α -Fe/NdFeB**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICA
P R E S E N T A:

REBECA DÍAZ PARDO



Dr. JOSÉ ISRAEL BETANCOURT REYES.
2012



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.

Índice de contenido.

Resumen.	8
1. Capítulo I. Ciencia de materiales.	9
1.1. Introducción.	9
1.1.1. Relación entre estructura, propiedades y procesamiento de materiales.	11
1.2. Síntesis y procesamiento de materiales metálicos.	11
1.2.1. Principios de solidificación..	
1.2.2. Síntesis de metales amorfos: Solidificación ultrarápida.	14
1.3. Estructura interna de materiales metálicos.	14
1.3.1. Redes de Bravais.	
1.3.2. Celda unitaria.	
1.3.3. Estructura cristalina.	
1.3.4. Red recíproca.	
1.3.5. Índices de Miller de los planos de red.	
1.3.6. Clasificación de las redes de Bravais.	
1.3.7. Defectos en un cristal.	
1.4. Caracterización de la microestructura de un metal: rayos X.	21
1.4.1. El espectro continuo o radiación de <i>Bremsstrahlung</i> .	
1.4.2. El espectro característico.	
1.4.3. Difracción de rayos X.	
1.4.4. Difracción en condiciones no ideales.	
2. Capítulo II. Propiedades magnéticas.	26
2.1. Propiedades magnéticas de la materia.	26
2.1.1. Campo magnético de un material magnetizado.	
2.1.2. Origen del momento magnético en los átomos.	
2.1.3. La interacción de intercambio.	
2.1.4. Teoría de bandas.	
2.1.5. Susceptibilidad y permeabilidad magnética.	
2.2. Clasificación de materiales magnéticos.	34
2.2.1. Materiales diamagnéticos.	
2.2.2. Materiales paramagnéticos.	
2.2.3. Materiales ferromagnéticos.	
2.2.4. Materiales antiferromagnéticos.	
2.2.5. Materiales ferrimagnéticos.	
2.3. Procesos de magnetización y clasificación de acuerdo al campo coercitivo.	39
2.3.1. Anisotropía magnética.	
2.3.2. Procesos de magnetización.	
2.3.3. Materiales magnéticamente suaves.	
2.3.4. Materiales magnéticamente duros.	
2.3.5. El producto $(BH)_{\max}$.	
2.3.6. Micromagnetismo y procesos de coercividad en materiales magnéticos.	
2.4. Materiales magnéticos duros base tierras raras-metal de transición.	47
3. Capítulo III. Técnicas experimentales.	51

3.1. Obtención de aleaciones.	51
3.2. Difracción de rayos X.	51
3.3. Propiedades magnéticas.	52
4. Capítulo IV. Resultados y discusión.	55
4.1. Difracción de rayos X.	55
4.1.1. Aleación de referencia RE ₁₀ Fe ₈₄ B ₆ .	
4.1.2. Serie RE ₁₀ Fe _{82-x} Nb ₂ B _{6+x}	
4.2. caracterización magnética.	63
4.2.1. Magnetometría de muestra vibrante.	
5. Capítulo V. Conclusiones.	70
6. Apéndice I.	71
7. Apéndice II.	73
8. Apéndice III.	75

Índice de figuras.

Capítulo I.

Figura 1.1. Relación tripartita entre síntesis y procesamiento de un material, su estructura interna y sus propiedades.	9
Figura 1.2. Dispositivo utilizado para la técnica “melt spinning”.	13
Figura 1.3. Representación de algunos puntos de una red BCC.	14
Figura 1.4. Tres vectores generadores para la red BCC.	15
Figura 1.5. Plano con índices de Miller (hkl).	16
Figura 1.6. Los siete sistemas cristalinos.	18
Figura 1.7. Dislocaciones de tornillo y dislocaciones de borde o de arista.	19
Figura 1.8. Estructura granular en un cristal.	20
Figura 1.9. Espectro de rayos X de Mo en función del voltaje aplicado.	21
Figura 1.10. Esquema sobre transiciones electrónicas en un átomo.	22
Figura 1.11. Difracción de rayos X en un cristal.	23
Figura 1.12. Difracción de rayos X en un cristal finito.	25

Capítulo II.

Figura 2.1. Movimiento eléctrico efectivo de carga hacia abajo, generando una magnetización no uniforme.	26
Figura 2.2. Curva de Bethe –Slater.	29
Figura 2.3. Desdoblamiento de los niveles de energía en función de la distancia interatómica.	30
Figura 2.4. Densidad de los niveles de energía en las bandas $3d$ y $4s$ para diferentes elementos metálicos.	30
Figura 2.5. Banda de energía con equilibrio de espines y desequilibrio de espines.	31
Figura 2.6. Curva de magnetización.	32
Figura 2.7. Curva de histéresis de un material ferromagnético.	33
Figura 2.8. El proceso de magnetización entre dos dominios magnéticos diferentes.	36

Figura 2.9. Arreglo antiferromagnético de las subredes.	37
Figura 2.10. Arreglo ferrimagnético de las subredes.	38
Figura 2. 11. Curvas de magnetización para un cristal cuando el campo se aplica en diferentes direcciones.	39
Figura 2.12. Modelo de la pared entre dominios con grosor δ_w .	40
Figura 2.13. Efecto del tamaño de grano promedio D_m , en el campo coercitivo.	41
Figura 2.14. Magnetización vs. H/H_K para diferentes ángulos φ del campo aplicado con respecto al eje de anisotropía.	43
Figura 2.15. Curva de histéresis calculada mediante el modelo de Stoner-Wohlfarth para un ensamble de partículas monodominio que no interactúan entre sí.	43
Figura 2. 16. Determinación del producto de energía máximo $(BH)_{max}$ mediante la curva de desmagnetización de un material.	44
Figura 2.17- Celda tetragonal del compuesto $Nd_2Fe_{14}B$.	47
Figura 2.18. Producto $(BH)_{max}$ a temperatura ambiente vs. velocidad del sustrato en las muestras de $Nd_{0.135}(Fe_{0.945}B_{0.055})_{0.865}$ durante el proceso de melt spinning.	48
Figura 2.19. Curvas de desmagnetización para aleaciones $RE_8Fe_{82-x}Nb_xB_{10}$.	50
Capítulo III.	
Figura 3.1. Diagrama simplificado de un tubo con filamento autorectificador.	52
Figura 3.2. Esquema del Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM).	53
Capítulo IV.	
Figura 4.1. Difractograma obtenido para la muestra $RE_{10}Fe_{84}B_6$.	55
Figura 4.2. Difractogramas obtenidos para la serie de aleaciones $RE_{10}Fe_{82-x}Nb_2B_{6+x}$.	58
Figura 4.3. Parámetro de celda a de la celda unitaria de la fase α -Fe en función de la cantidad de B en la serie de aleaciones $RE_{10}Fe_{82-x}Nb_2B_{6+x}$ y volumen de la celda unitaria para la fase α -Fe en función de la cantidad de B en la misma serie.	59
Figura 4.4. Parámetro de celda a de la fase $Nd_2Fe_{14}B$ en función de la cantidad de boro , parámetro de celda c de la fase $Nd_2Fe_{14}B$ en función de la cantidad de boro y volumen de la celda unitaria de la fase $Nd_2Fe_{14}B$ en función de la cantidad de B.	60
Figura 4.5. Tamaños de grano promedios para la serie de aleaciones $RE_{10}Fe_{82-x}Nb_2B_{6+x}$ en función de la cantidad de B.	61
Figura 4.6. Curva de histéresis para la aleación de referencia $RE_{10}Fe_{84}B_6$.	63

Figura 4.7. Curvas de histéresis para las composiciones $RE_{10}Fe_{82-x}Nb_2B_{6+x}$.	64
Figura 4.8. Propiedades magnéticas para la serie de aleaciones $RE_{10}Fe_{82-x}Nb_2B_{6+x}$ en función del contenido de boro.	65
Figura 4.9. M_r/M_s vs. contenido total de B.	66
Figura 4.10. Curvas recoil de la aleación con composición $RE_{10}Fe_{78}Nb_2B_{10}$.	67
Figura 4.11. Curvas de Henkel para la serie de aleaciones $RE_{10}Fe_{82-x}Nb_2B_{6+x}$.	68
Índice de tablas.	
Capítulo I.	
Tabla 1.1. Características de los siete sistemas cristalinos.	18
Capítulo IV.	
Tabla 4.1. Ajuste de la ecuación de Kronmüller con parámetro de ajuste $\alpha_{ex}\alpha_K$ y comparación entre campo coercitivo medio y campo coercitivo calculado.	68
Apéndice I.	
Tabla A1.I. Datos de difracción de la fase α -Fe.	71
Tabla A1.II. Datos de difracción de la fase $Nd_2Fe_{14}B$.	71
Tabla A1.III. Datos de difracción de la fase Fe_3B .	72

Resumen.

En este trabajo se llevó a cabo un estudio sistemático de la microestructura y las propiedades magnéticas de aleaciones metálicas con composición $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{82-x}\text{Nb}_2\text{B}_{6+x}$ (donde $x=0, 2, 4, 6, 8$) en función de contenido de boro. Las aleaciones fueron sintetizadas por medio de la técnica de enfriamiento ultrarrápido (o “melt spinning”).

La caracterización microestructural se llevó a cabo mediante difracción de rayos X con longitud de onda de $\lambda=1.540598\text{\AA}$. En los difractogramas se identificaron tres fases presentes en las aleaciones; dos magnéticamente suaves: $\alpha\text{-Fe}$ y Fe_3B , y una fase magnéticamente dura: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Además se observó que la fase $\alpha\text{-Fe}$ disminuyó progresivamente conforme aumentó la cantidad de B presente; mientras que la proporción de la otra fase suave Fe_3B aumentó al igual que la proporción de la fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Se obtuvo el tamaño de grano promedio mediante la fórmula de Scherrer y se observó que el tamaño de grano para la fase magnéticamente dura disminuyó a medida que aumentaba el porcentaje de B, no siendo así para la fase $\alpha\text{-Fe}$, la cual mostró un aumento sostenido a lo largo de todo el intervalo de composiciones. Por otro lado, el tamaño de grano establecido de la fase dura (hasta 65 nm) corresponde al estado monodominio de esa fase, ya que resultó muy por debajo del tamaño crítico calculado para partículas monodominio (196 nm).

Por otro lado, las propiedades magnéticas de las aleaciones, determinadas mediante magnetometría de muestra vibrante, resultaron fuertemente dependientes de la cantidad de B presente en las aleaciones: a medida que x (el porcentaje de B) crece, la magnetización de saturación y la magnetización de remanencia disminuyen, al igual que el producto de energía máxima. En contraste, el campo coercitivo aumenta considerablemente hasta alcanzar valores de 1500 kA/m, valores muy destacados para aleaciones magnéticas duras con contenidos de tierra rara por debajo del 12 % at, lo cual es consistente con un proceso de desacoplamiento magnético intergranular provocado por la variación de la distribución de fases presentes a lo largo de la serie de aleaciones.

1. Ciencia de materiales.

1.1 Introducción

El uso de materiales está íntimamente ligado con el desarrollo de la humanidad y con el crecimiento de las civilizaciones. Sin embargo, es hasta la época contemporánea cuando se empezó a entender la relación entre la estructura atómica de la materia y las propiedades macroscópicas de ésta.

Los materiales se clasifican principalmente en cuatro tipos: metales, cerámicos, polímeros y materiales compuestos. La mayoría de los elementos en la tabla periódica son metales. Los metales se caracterizan por ser buenos conductores de electricidad y de calor, son rígidos, son dúctiles y resistentes a impactos. Generalmente, los metales no se utilizan en su forma más pura sino que se hacen combinaciones de éstos o aleaciones. Los cerámicos tienen poca conductividad térmica y eléctrica, suelen ser muy resistentes a altas temperaturas, son poco dúctiles y aunque son duros, en general, son más quebradizos. Los polímeros se caracterizan por tener grandes estructuras moleculares y generalmente son derivados del petróleo o de productos agrícolas. Suelen ser ligeros y resistentes a la corrosión. Los materiales compuestos son combinaciones de dos o más tipos de materiales lo cual generan propiedades particulares, algunos ejemplos conocidos son la madera, el concreto o la fibra de vidrio.

1.1.1. Relación entre estructura, propiedades y procesamiento de materiales.

Con frecuencia, un problema en el área de estudio de los materiales es encontrar un material con las características o propiedades adecuadas en la proporción correcta para un uso específico.

Cuando es de interés producir un material que presente ciertas características en particular, es necesario estudiar y aprovechar la relación ternaria entre la síntesis y el procesamiento del material, su estructura interna y sus propiedades finales.

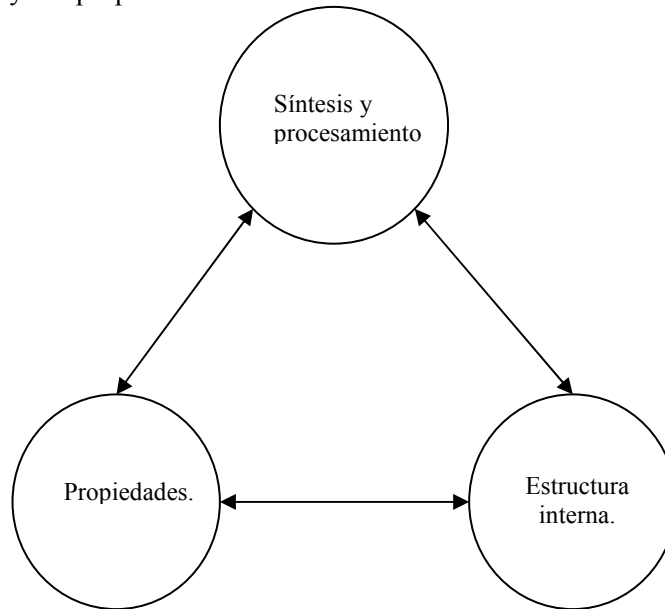


Figura 1.1. Relación tripartita entre síntesis y procesamiento de un material, su estructura interna y sus propiedades [1].

Síntesis y procesamiento.

La síntesis y el procesamiento de materiales permiten generar la forma deseada de un material a partir de otros. Muchas veces este proceso modifica la estructura interna de los componentes originales. En el caso de los metales, por ejemplo, éstos pueden ser procesados vertiendo el metal fundido en un molde (colado), uniendo piezas de metal sueltas (soldadura), uniendo piezas sólidas a altas presiones (forjado, laminado o doblado), compactando piezas muy pequeñas en una masa sólida (metalurgia de polvos), entre otros procesos. Como ya se mencionó, la síntesis o el procesamiento de un material, modifica su estructura interna y por lo tanto también sus propiedades. Inversamente, cuando se conocen tanto la estructura como ciertas propiedades de uno o varios materiales, éstos se pueden combinar y procesar de tal forma que se obtengan propiedades que se requieran previamente.

Estructura.

La estructura de un material se puede entender en varios niveles empezando por el tipo de átomos de los que está constituido el material ya que la cantidad de electrones y la distribución de éstos alrededor del núcleo atómico determina cómo se enlazan los átomos y las propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas de ese elemento, entre otras propiedades. Luego se considera el arreglo de los átomos en el espacio. En general, los sólidos pueden tener estructura cristalina, es decir, que tienen un ordenamiento periódico de largo alcance o pueden ser amorfos. En la mayoría de los metales, en algunos cerámicos y ocasionalmente en polímeros existe una estructura granular como se ilustrará más adelante en la figura 1.10. Entre los granos, el arreglo atómico cambia su orientación influyendo así en algunas propiedades; también el tamaño de los granos y su forma es crucial. Finalmente en la mayor parte de los materiales se presenta más de una fase cada una de las cuales tiene su propia composición, su propio arreglo atómico y sus propiedades particulares.

Propiedades.

La definición de propiedades de la materia está dada por la respuesta de los materiales a diferentes estímulos, algunas propiedades importantes para la ciencia de materiales, se pueden clasificar de la siguiente manera:

- Mecánicas. Son características del material que indican cómo se comporta cuando alguna fuerza externa actúa sobre él, tales como: maleabilidad, elasticidad, plasticidad, dureza, ductibilidad, rigidez, fragilidad, entre otras.
- Eléctricas. Estas propiedades describen cómo se comporta el material ante el paso de corriente, algunas propiedades eléctricas importantes son la conductividad, la resistividad, la constante dieléctrica.
- Térmicas. Las propiedades térmicas pueden predecir la reacción de un material ante cambios de temperatura. Las propiedades térmicas comunes son el calor específico, la conductividad y los coeficientes de expansión.
- Magnéticas. Describen la respuesta de un material ante la presencia de campos magnéticos. Sobre estas propiedades se hablará con más detalle en el capítulo 2.
- Químicas. Son características de un material que indica cómo se combina con otras sustancias, por ejemplo la reactividad, la solubilidad, corrosión, composición, acidez, alcalinidad, entre otras.
- Ópticas. Describen el comportamiento de un material cuando interactúa con luz. Hay una amplia gama de propiedades y efectos relacionados con este tipo de propiedades; algunos de ellos son los índices de refracción, reflexión, absorción, etc.

A continuación se hará una descripción detallada de cada uno de los aspectos que abarca la ciencia de materiales enfocados en el estudio de metales y sus aleaciones.

1.2. Síntesis y procesamiento de materiales metálicos.

1.2.1. Principios de solidificación.

Una de los procesos de manufactura de aleaciones metálicas más usados es la solidificación, es decir los metales están fundidos en algún momento antes de su procesamiento y se solidifican al enfriarse a una temperatura menor a la temperatura de solidificación. Durante la solidificación el arreglo atómico de los metales cambia de un estado líquido desordenado a un orden del largo alcance, es decir, se cristalizan. El material puede utilizarse tal como resulta de la solidificación o se le puede dar un tratamiento adicional mediante trabajo mecánico. Hay varias propiedades que pueden controlarse por medio de la solidificación, entre ellas el tamaño de los granos y su forma, así como algunas propiedades mecánicas. También la adición de elementos de aleación puede formar más de una fase en la microestructura final del material.

Cuando un metal se solidifica, lo hace en dos etapas: primero se forman pequeños cristales llamados núcleos y después los átomos en la parte líquida comienzan a adherirse a los núcleos de forma que éstos crecen hasta que la fase líquida desaparece y así se forman los granos en el cristal. La solidificación indica la formación de los primeros cristales los cuales tienen un tamaño de unos cuantos nanómetros.

El término de nucleación se refiere a la etapa inicial de la formación de una fase a partir de otra. Por su parte, la solidificación indica la formación de los primeros cristales, los cuales al principio son de tamaño nanométrico. La diferencia entre la energía del sólido y la energía del líquido se llama energía libre por unidad de volumen. Igualmente cuando el metal comienza a solidificarse se crea una interfase líquido-sólido a la cual se le asocia una energía libre superficial. El cambio total de energía durante el cambio de fase es [1]:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma_{sl} \quad (1.1)$$

Donde ΔG_v es el cambio de energía libre por unidad de volumen, σ_{sl} es la energía libre de superficie de la interfase y r es el radio de una partícula esférica precursora de un núcleo cuando los átomos apenas están agrupándose. Esta partícula aún es inestable, puede seguir creciendo y formar un núcleo o disolverse de nuevo en la fase líquida. Estas partículas pueden llegar a alcanzar un radio crítico por encima del cual empezaran a crecer, estabilizarse y empezar a formar los núcleos cristalinos que favorecen la disminución de la energía libre al aumentar de tamaño.

A la temperatura de solidificación, la probabilidad de crear núcleos estables es muy pequeña, en cambio si la temperatura sigue descendiendo, la fase líquida comienza a ser inestable, es decir, está subenfriada y es entonces cuando cualquier fluctuación de energía “saca” al líquido de esta fase metaestable y comienza la creación de la interfase sólido-líquido y se lleva a cabo la nucleación. La velocidad de nucleación está definida como la cantidad de núcleos formados por unidad de tiempo y es función de la temperatura en general. La velocidad de nucleación llega a un máximo a una temperatura menor a la de solidificación pero mayor a la temperatura en que la fase líquida desaparece por completo. Además de la temperatura, la nucleación depende también de la frecuencia con que los átomos saltan de una fase a otra, esta frecuencia es proporcional al coeficiente de difusión D_L . En general, este valor decae rápido con la temperatura en el caso de los metales.

Nucleación controlada.

Cuando se introducen impurezas en un metal, ya sea que estén suspendidas en el líquido o en las paredes del recipiente que lo contiene, proporcionan una superficie alrededor de la cual se puede formar el sólido ya que se alcanza un radio mayor al radio crítico más rápidamente. Este proceso se conoce como refinamiento de grano o inoculación lo cual produce mayor cantidad de granos, cada uno de los cuales comienza a crecer a partir de un núcleo.

Mecanismos de crecimiento.

Una vez que los núcleos de la fase sólida se han formado, éstos van creciendo conforme se van añadiendo átomos a ellos. El crecimiento de los granos en un cristal depende en gran medida del calor específico del líquido y el calor latente de fusión del metal en cuestión y de cómo se disipen éstos.

Cuando un líquido está bien inoculado, el calor latente de fusión se disipa por conducción a partir de la interfaz sólido-líquido y si se forman protuberancias en la fase sólida, éstas están rodeadas de la fase líquida la cual está a una temperatura mayor a la de solidificación y detienen el crecimiento de la protuberancia hasta que se “empareje”. A este tipo de mecanismo se le llama crecimiento plano.

Si en cambio, el proceso de nucleación no es eficiente y el líquido no está inoculado, el líquido debe subenfriarse para que se solidifique. En este caso se pueden formar ramificaciones llamadas dendritas. El tiempo de solidificación afecta el tamaño de las dendritas; su tamaño se determina midiendo la distancia entre sus brazos secundarios, las distancias entre estos brazos se recude cuando el material se solidifica más rápido. Con este tipo de objetivos se usan los métodos de solidificación rápida.

1.2.2. Síntesis de metales amorfos: Solidificación ultrarápida.

Cuando las velocidades de enfriamiento son muy grandes, es posible que no haya suficiente tiempo para la nucleación y formación de cristales. Cuando eso ocurre, la estructura del líquido queda fija en su lugar y se forma un sólido amorfo o vítreo. En los metales se requieren velocidades de enfriamiento de aproximadamente 10^6 °C/s o mayores para evitar la nucleación y obtener un amorfo. A la producción de metales amorfos por este tipo de procesos se le llama procesamiento por solidificación ultrarápida. La primera vez que se sintetizó un metal amorfo por solidificación ultrarápida, fue una composición de oro y silicio en 1960 por Pol Duwez. La técnica utilizada consistía en eyectar a través de un orificio el metal fundido utilizando una onda de choque; luego se depositaba una película delgada del metal fundido sobre un sustrato de cobre el cual absorbía el calor rápidamente ya que es un buen conductor térmico. De aquí se puede deducir que la velocidad con que el metal se enfría es inversamente proporcional al cuadrado del grosor de la película del metal fundido que se va a solidificar. Durante la década de los 70's se desarrolló una variante de la técnica anterior, que hoy se conoce como “Melt spinning”. Esta técnica tiene las ventajas de que permite obtener cintas metálicas con sección transversal uniforme, los parámetros de esta técnica han sido optimizados desde su creación y es comercializable [10]. En esta técnica, el metal fundido es eyectado por un orificio debido a una diferencia de presión grande y el chorro metálico se solidifica ya sea mientras va saliendo o cuando choca con contra el bloque frío de metal. Hay dos tipos de melt spinning; el de “vuelo libre” (FFMS) por sus siglas en inglés o el de “bloque frío” (CBMS). El más utilizado es el segundo tipo [10].

En la técnica de melt spinning, una cantidad pequeña de alguna aleación es fundida en un crisol y luego es eyectada, como se dijo, por diferencias de presión a través de una boquilla a una rueda de cobre que gira rápidamente tal como se muestra en la figura 1.2.

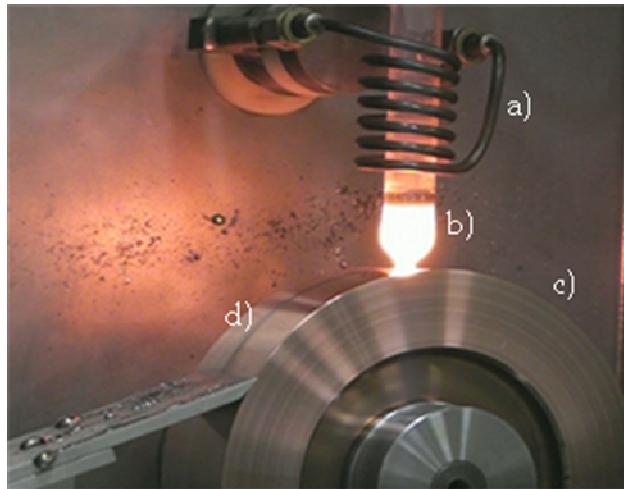


Figura 1.2. Dispositivo utilizado para la técnica “melt spinning”. a) Bobina de inducción b) Metal fundido c) Sustrato giratorio d) Cinta metálica. [11].

La formación de las cintas puede llevarse a cabo de dos maneras: Formación de cintas por transporte de momento o calor, o formación de cintas por equilibrio de energía [8].

- Formación de cintas predominantemente por transporte. El transporte de momento es mucho más rápido que el transporte de calor. Cuando el chorro de metal fundido cae a la superficie fría de la rueda, la capa superficial del metal será arrastrada fuera del resto del “charco” para solidificarse corriente abajo. El gradiente de velocidad será continuo a través del charco de metal fundido. Si el transporte de calor es mucho más rápido que el transporte de momento, se forma una capa sólida adyacente a la superficie fría de la rueda y se propaga dentro del “charco” de metal fundido.
- Formación de cintas por equilibrio de energía. En este proceso la cinta se forma mojando el sustrato (la rueda fría). Las dimensiones del charco fundido y, por lo tanto, las de la cinta están determinadas por el equilibrio entre la energía cinética, la energía de superficie y la disipación viscosa del chorro de metal fundido, del charco de metal fundido, de la superficie fría del sustrato y del aire en la frontera entre el sustrato y la atmósfera.

Los parámetros, tales como la presión del gas que eyecta la aleación fundida, la velocidad a la que gira la rueda, etc. son controlados para obtener cintas metálicas de la forma y grosor deseado. Por ejemplo, el crisol se escoge de acuerdo a la compatibilidad química con la aleación a fundir, su porosidad, su resistencia a las altas temperaturas y su baja conductividad térmica; los crisoles más comunes son de cuarzo o de alúmina densa. La boquilla generalmente tiene un orificio circular y su diámetro oscila entre los 50 y los 1250 μm y deben ser hechos de metales refractarios. Las presiones a las que se eyecta el metal oscilan entre 5 a 70kPa. La rueda que gira debe estar hecha de un metal con buena conductividad térmica para que absorba el calor de la cinta rápidamente, la elección más común es fabricar la rueda de cobre. Generalmente la superficie de la rueda es pulida ya que la superficie de la cinta metálica es una réplica de ella y no se desean asperezas en las cintas. Mientras más rápido gira la rueda, más delgadas son las cintas. Otra consideración importante es que el proceso debe llevarse a cabo en una atmósfera adecuada según las propiedades químicas del metal; por ejemplo, si los metales tienden a oxidarse, el proceso debe llevarse a cabo al vacío o en una atmósfera de un gas noble. Las velocidades de enfriamiento en la técnica “melt spinning” están en un intervalo de 10^5 a 10^6 °K/s. El ancho de las cintas va desde 2 a 5mm y su grosor desde 20 a 50 μm . El proceso de “melt spinning” también es útil cuando se trata de preparar cintas metálicas con granos de tamaño nanométrico.

1.3. Estructura interna de materiales metálicos.

En general los metales tienen estructura cristalina, es decir, los átomos que lo constituyen presentan un arreglo periódico de largo alcance, lo cual fue confirmado por W. y L. Bragg en 1913. A continuación se describirán algunos aspectos generales de la estructura cristalina en los materiales.

1.3.1. Redes de Bravais.

Un concepto fundamental para describir un cristal es la red de Bravais que determina el arreglo periódico en el que están ordenadas las unidades en un cristal.

Una red de Bravais tiene dos definiciones que son equivalentes:

1. Una red de Bravais es un arreglo infinito de puntos discretos ordenados y orientados de tal forma que la geometría se vea igual desde cualquiera de los puntos del arreglo. 2. Una red de Bravais consiste en un conjunto de puntos en un espacio tridimensional con la siguiente forma:

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (1.2)$$

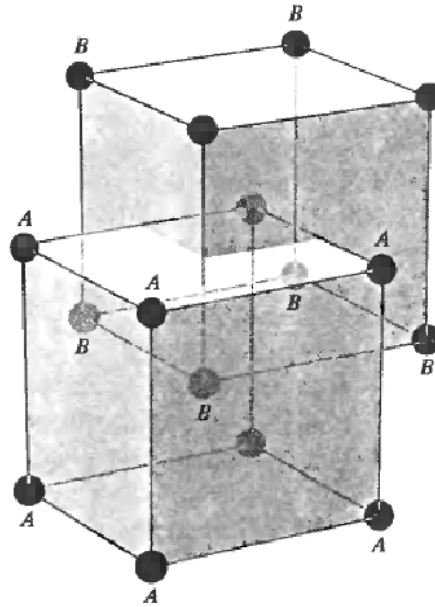


Figura 1.3. Representación de algunos puntos de una red BCC [2].

De tal forma que \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 y \mathbf{a}_3 son vectores linealmente independientes y se les llama vectores generadores de la red; n_1 , n_2 y n_3 son cualesquiera números enteros.

Para que todos los puntos sean equivalentes el cristal debe ser infinito, por su puesto esto no ocurre en la vida real, sin embargo, los cristales son tan grandes en comparación con las unidades del cristal que están lo suficientemente alejadas de la superficie como para poder hacer esa aproximación. Los vectores generadores no son únicos en general, puede haber un número infinito de vectores que generen el cristal. Por ejemplo, para un cristal BCC (cúbico con un átomo centrado en el cuerpo, por sus siglas en inglés) como el que se muestra en la figura 1.3, un conjunto de vectores primitivos o generadores son los siguientes [2] como se muestra en la figura 1.4:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}(\mathbf{y} + \mathbf{z} - \mathbf{x}) \quad \mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}(\mathbf{x} + \mathbf{z} - \mathbf{y}) \quad \mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}(\mathbf{x} + \mathbf{y} - \mathbf{z}) \quad (1.3)$$

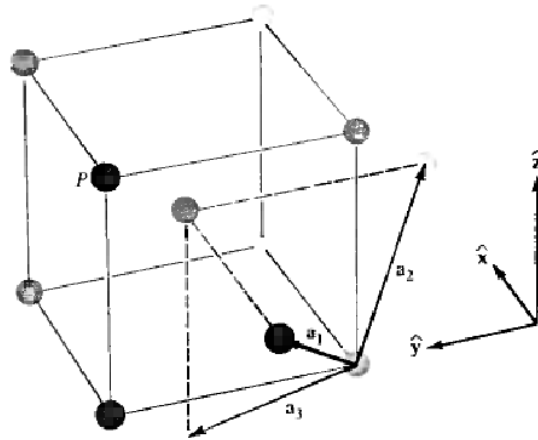


Figura 1.4. Tres vectores generadores simétricos para la red BCC [2].

1.3.2. Celda unitaria.

La celda unidad es un volumen en el espacio que se repite y que cuando se traslada por los vectores generadores de la red llena cada espacio sin dejar espacios vacíos y sin encimarse. Cada celda primitiva debe contener exactamente uno de los puntos de la celda unitaria.

La celda unitaria más evidente son todos aquellos puntos que cumplan:

$$\mathbf{r} = \sum_{i=1}^3 x_i \mathbf{a}_i \quad \text{con } 0 < x_i < 1 \quad (1.4)$$

Las constantes que determinan el tamaño de la celda unitaria se llaman constantes de red o parámetros de celda. Se pueden escoger diferentes geometrías para una celda unitaria, sin embargo es conveniente escoger una que coincida con la geometría de la red de Bravais.

1.3.3. Estructura cristalina.

Un cristal puede describirse con su respectiva red de Bravais pero adicionalmente con el arreglo de átomos, moléculas o iones con respecto a una celda unitaria particular. La estructura cristalina consiste en copias idénticas de la misma unidad física llamada base (pueden ser átomos, moléculas o iones de algún tipo) localizadas en los puntos de la red de Bravais, es decir la estructura cristalina queda completamente descrita con una red y su base.

1.3.4. Red recíproca.

Si los puntos \mathbf{R} son los que forman parte de una red de Bravais, el conjunto de todos los vectores de onda plana \mathbf{k} que cumplan con la periodicidad de la red de Bravais constituyen la red recíproca; es decir, todos los vectores de onda plana que cumplan con lo siguiente:

$$e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad \text{ó bien,}$$

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} = 1 \quad (1.5)$$

La red recíproca por sí misma es una red de Bravais por cómo se definió ésta última anteriormente. De hecho la red recíproca se puede construir con los vectores recíprocos de los vectores generadores, es decir los vectores generadores de la red recíproca son los que siguen:

$$\mathbf{b}_i = 2\pi \frac{\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}{\mathbf{a}_i \cdot (\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k)} \quad (1.6)$$

Donde $i, j, k = 1, 2, 3$. Más aún la red recíproca de la red recíproca resulta ser la red original.

Otro concepto importante es el de plano de red. Un plano de la red está definido por al menos tres puntos no colineales en la red de Bravais. Una familia de planos es un conjunto de planos todos paralelos y todos a la misma distancia como se muestra en la figura 1.4 y una familia de planos contiene a todos los puntos de la red. Las familias de planos pueden ser todas definidas por el siguiente teorema:

Para cualquier familia de planos separados una distancia d , hay un conjunto de vectores en la red recíproca perpendiculares a dichos planos y el más corto de estos vectores tiene norma $2\pi/d$. Inversamente para cualquier vector \mathbf{k} en la red recíproca hay una familia de planos perpendiculares a \mathbf{k} y separados entre ellos una distancia d .

1.3.5. Índices de Miller de los planos de red.

Generalmente la orientación de un plano se describe con un vector perpendicular a él. Como se sabe que hay vectores en la red recíproca que son perpendiculares a los planos, la representación de los planos de red con estos vectores, en particular con el más corto de éstos, resulta bastante natural. Las coordenadas, con respecto a los vectores primitivos de la red recíproca, del vector más corto (más corto cómo se definió anteriormente) perpendicular a un plano son los índices de Miller:

$$\mathbf{k} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3 \quad (1.7)$$

Por esta definición los índices de Miller deben ser número enteros, y como es el vector más corto perpendicular al plano, los índices de Miller deben ser primos entre sí, es decir, no deben tener un factor común.

Los índices de Miller también tienen una interpretación geométrica en la red original. Las intersecciones de los planos de red con los ejes del cristal son inversamente proporcionales a los índices de Miller. A veces, se utiliza más esta definición para índices de Miller. Y entre los índices de Miller y las intersecciones con los ejes del cristal se cumple siempre que:

$$h : k : l = \frac{1}{x_1} : \frac{1}{x_2} : \frac{1}{x_3}$$

Por ejemplo, para una red cúbica los puntos en las que un plano con índices (hkl) , corta a los ejes es $\mathbf{u}_1 = \left(\frac{a}{h}, 0, 0\right)$, $\mathbf{u}_2 = \left(0, \frac{a}{k}, 0\right)$, $\mathbf{u}_3 = \left(0, 0, \frac{a}{l}\right)$ como se muestra en la figura 1.5.

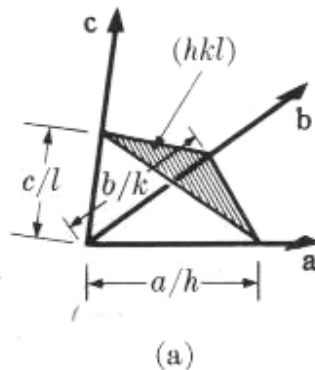


Figura 1.5. Plano con índices de Miller (hkl) [2].

Como otro plano pasa por el origen cortando los ejes en exactamente los mismos punto pero con un signo menos multiplicándolos, basta calcular la distancia del origen al plano que pasa por los puntos \mathbf{u}_1 , \mathbf{u}_2 y \mathbf{u}_3 para conocer la distancia entre planos. Se puede ver claramente que la ecuación general

de ese plano es $\frac{x}{kl} + \frac{y}{hl} - \frac{z}{hk} + \frac{a}{hkl} = 0$ y con la conocida fórmula de la distancia de un plano a un

punto, se obtiene que la distancia de un plano a otro paralelo y continuo es $d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$,

elevando esta expresión al cuadrado e invirtiéndola se obtiene:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (1.8)$$

Haciendo un análisis similar para una celda tetragonal, es decir para una celda con forma de prisma cuadrangular, se obtiene que la distancia interplanar para ese tipo de celda es:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1.9)$$

Análogamente se pueden obtener las distancias interplanares para todos los tipos de redes en términos de los índices de Miller y de los parámetros de celda.

1.3.6. Clasificación de las redes de Bravais.

Desde el punto de vista simétrico, una red de Bravais está caracterizada por su grupo de simetrías, es decir el conjunto de todas las isometrías bajo las cuales la red es invariante y cuya operación es la composición. Cuando se considera solamente el subconjunto del grupo de simetría de una red de Bravais de las operaciones que dejan fijo un punto, llamado grupo punto de la red de Bravais, resulta que sólo puede haber 7 diferentes grupos puntos para una red de Bravais [4]. Cualquier estructura cristalina pertenece a alguno de los siete sistemas cristalinos. Los siete sistemas cristalinos se enumeran a continuación:

- Cúbico. Contiene las redes de Bravais que cuyo grupo punto es el grupo de simetrías de un cubo. Aquí se incluyen las redes cúbicas simples, las redes cúbicas con un punto centrado en la cara (FCC) y las redes cúbicas con un punto en el centro del cuerpo (BCC). (ver figura 1.6 a)
- Tetragonal. Tiene la forma de un prisma rectangular con base cuadrada como se muestra en la figura 1.6 b); está generado por tres vectores primitivos mutuamente ortogonales, dos de los cuales tienen la misma norma y el tercero se llama el eje c , ésta es producto de “estirar” la red cúbica simple a lo largo de uno de los ejes a , de la misma forma si se “estiran” la red BCC y la FCC se obtiene la red tetragonal centrada.
- Ortorrómbico. Tiene la forma de un prisma rectangular pero con base también rectangular como se observa en la figura 1.6 c), los vectores primitivos también son mutuamente ortogonales pero todos de diferente norma.
- Monoclínico. Se obtiene de deformar las caras rectangulares perpendiculares al eje c en paralelogramos como se muestra en la figura 1.6 d). La red monoclinica simple se obtiene de deformar la red ortorrómbica simple, este tipo de red está generada por tres vectores primitivos, uno de los cuales es perpendicular al plano generado por los otros dos. Cuando se deforma la red ortorrómbica centrada en la base se obtiene la misma red monoclinica simple.
- Triclínico. Si además de cambiar las caras perpendiculares al eje c por paralelogramos también se inclina el eje c , es decir, éste deja de ser perpendicular a dichos paralelogramos se obtiene la red triclinica como se muestra en la figura 1.6 e). En esta red solamente las caras que son paralelogramos opuestos son paralelas entre sí. Se considera la red de Bravais con simetría

mínima ya que es generada por tres vectores primitivos con la única restricción de ser linealmente independientes entre ellos.

- Trigonal. Geométricamente este grupo se puede ver como el resultado de estirar un cubo a lo largo de una de sus diagonales como se muestra en la figura 1.6 f), tiene la forma de un romboedro. Los vectores primitivos de esta red, son vectores de norma igual que forman el mismo ángulo entre cada uno de ellos.
- Hexagonal. Tiene la forma de un prisma recto con un hexágono regular como base como se observa en la figura 1.6 g) Esta red tiene el grupo punto hexagonal.

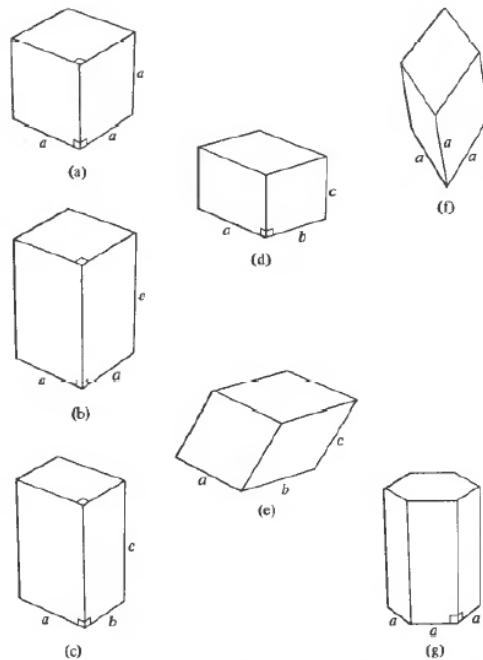


Figura 1.6. Los siete sistemas cristalinos: a) cúbico, b) tetragonal, c) ortorrómbico, d) monoclinico, e) triclínico, f) trigonal, g) hexagonal [2].

Las características geométricas de los siete sistemas cristalinos se resumen en la tabla 1.1.

Estructura cristalina.	Parámetros de red.	Ángulos entre los ejes.
Cúbica	a	Todos los ángulos son rectos.
Tetragonal	$a \neq c$	Todos los ángulos son rectos.
Ortorrómbica	$a \neq b \neq c$	Todos los ángulos son rectos.
Hexagonal	$a \neq c$	Dos ángulos de 90° y otro de 120° .
Romboédrica	a	Todos los ángulos son iguales pero no son rectos.
Monoclínica	$a \neq b \neq c$	Dos ángulos de 90° y uno diferente.
Triclínica	$a \neq b \neq c$	Todos los ángulos distintos entre sí y diferentes de 90° .

Tabla 1.1. Características de los siete sistemas cristalinos [1]

1.3.7. Defectos en un cristal.

En un metal real difícilmente existen cristales perfectos, es decir, la mayoría de los metales tienen defectos los cuales pueden ser puntuales, lineales (dislocaciones) o de superficie.

Los defectos puntuales son discontinuidades de la red en uno o varios átomos. Se pueden formar huecos cuando se pierde un átomo en uno de los puntos de la red. Un defecto intersticial es aquel que se forma cuando se inserta un átomo adicional en la estructura de la red en un lugar que no son los puntos de la red. Un defecto sustitucional es cuando se sustituye un átomo de la red por un tipo de átomo diferente. También existen los defectos de Frenkel que se forman cuando un ión salta de un vértice normal de la red hacia un sitio intersticial dejando un hueco en la red [1].

Las dislocaciones son imperfecciones lineales en una red cristalina. Existen las dislocaciones helicoidales o de tornillo que pueden verse como un corte en una red perfecta y se vuelve a unir el cristal pero con cierto desplazamiento como se ilustra en la figura 1.7. a). También hay dislocaciones de borde o de arista; este tipo de dislocaciones puede verse como si un cristal perfecto se cortara parcialmente, se separara y entre las dos piezas resultantes se colocara un plano adicional de átomos, como se ilustra en la figura 1.7. b).

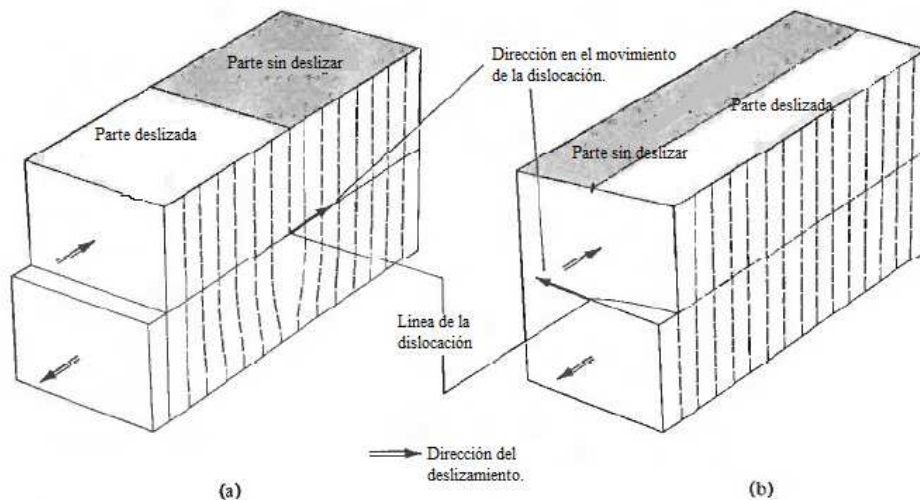


Figura 1.7 a) Dislocaciones de tornillo. b) Dislocaciones de borde o de arista.

Los defectos de superficie son los límites que separan a un material en diferentes regiones. Un defecto de superficie sumamente importante son los bordes de grano, es decir, la microestructura de los materiales generalmente consta de muchos cristales pequeños unidos o granos. Un grano es un monocristal, dentro de él la orientación de la estructura cristalina es la misma. En diferentes granos la red cristalina puede ser la misma pero se orientan en diferentes direcciones como se muestra en la figura 1.8. Un borde de grano es la superficie entre dos granos diferentes, en esta región los átomos no están espaciados como deberían en la estructura cristalina; pueden estar más juntos presentándose así una zona de compresión o más separados siendo entonces una zona de tracción. Si se reducen los tamaños de los granos, aumentan los bordes de grano por unidad de volumen; entonces cualquier dislocación encontrará bordes de grano con solo desplazarse un poco y entonces se incrementará la resistencia del metal.

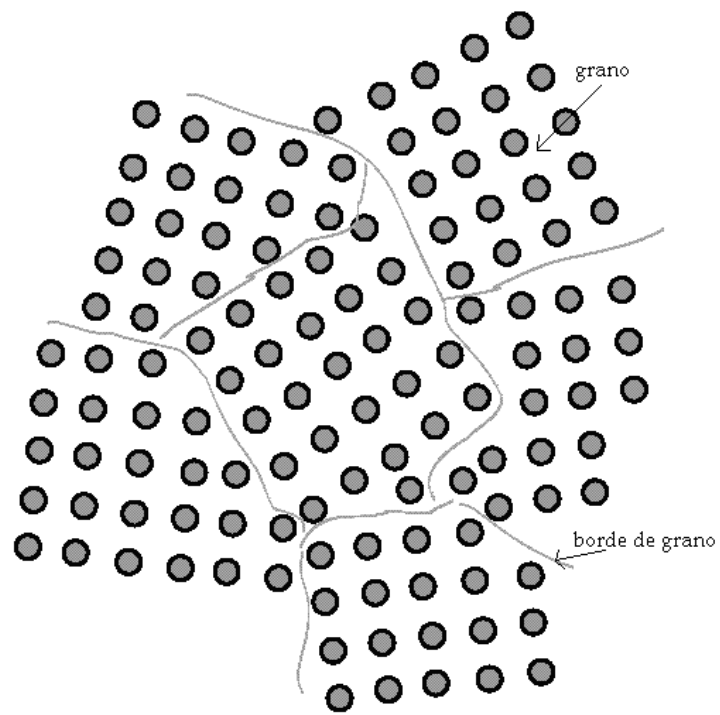


Figura 1.8. Estructura granular en un cristal. [12]

1.4. Caracterización de la microestructura de un metal: Difracción de Rayos X.

Una vez que se han mencionado los aspectos generales de la estructura cristalina de los materiales metálicos, se describirá la técnica de difracción de rayos X que es una técnica sumamente útil en el estudio de la estructura cristalina y la microestructura de los metales.

1.4.1. El espectro continuo o radiación de bremsstrahlung.

Los rayos X se producen con la desaceleración de electrones cuando éstos son acelerados por una diferencia de potencial desde un cátodo y chocan contra un ánodo u objetivo que puede estar hecho de diversos materiales. La energía cinética de los electrones en el impacto está dada por la ecuación:

$$E_c = eV = \frac{1}{2}mv^2 \quad (1.10)$$

Donde m es la masa del electrón y v la velocidad con la que se mueve el electrón justo antes del impacto. La mayor parte de la energía es transformada en calor y sólo una pequeña fracción es convertida en radiación con una longitud de onda correspondiente a la de rayos X, esta radiación tiene muy diversas longitudes de onda dentro del rango que ocupan los rayos X dentro del espectro electromagnético, de hecho se considera un continuo y la variación en la intensidad de los rayos X depende del voltaje entre los electrodos. En general para una diferencia de potencial determinada, la intensidad es cero hasta cierta longitud de onda llamada el límite de longitud de onda corta (λ_{SWL}) por sus siglas en inglés, luego se incrementa rápidamente y disminuye más lentamente sin un límite muy agudo del lado de longitudes de onda más grandes como se muestra en la figura 1.9 la radiación representada en la parte suave de las curvas de la figura corresponde a la radiación heterocromática, la “radiación blanca” o radiación *bremsstrahlung*.

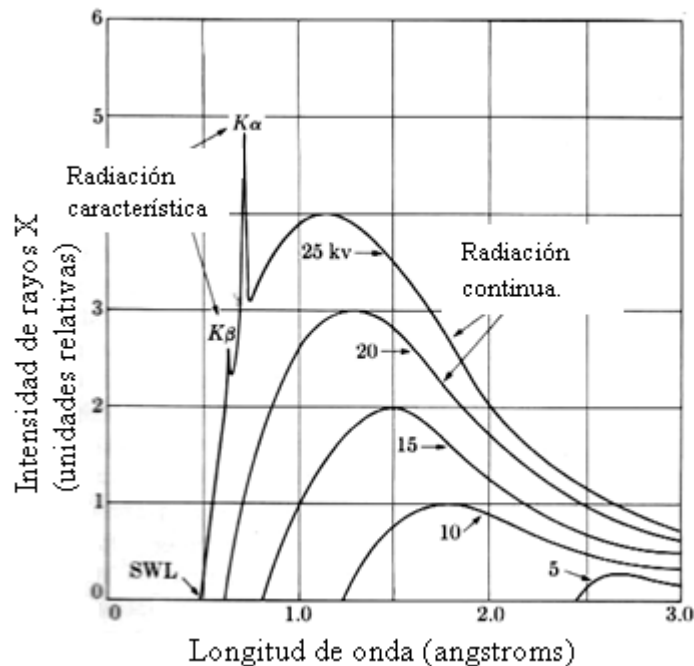


Figura 1.9. Espectro de rayos X de Mo en función del voltaje aplicado [4].

Cuando los electrones se impactan en el ánodo, no todos se desaceleran de la misma manera, en algunos casos, toda la energía cinética se convierte en radiación; esta es la máxima energía que pueden tener los fotones emitidos del tubo donde se encuentran los electrodos, es decir la menor longitud de onda posible o (λ_{SWL}), de esta manera se puede obtener este valor que depende únicamente de la diferencia de potencial entre los electrodos.

1.4.2. El espectro característico.

Cuando el voltaje en el tubo de rayos X alcanza cierto valor, hay intervalos muy estrechos donde la intensidad de radiación es considerablemente mayor que el resto de la “radiación blanca”. Esto se debe a la interacción de los electrones que chocan contra el ánodo con los átomos de éste. Suponemos a los átomos del ánodo como núcleos rodeados de capas electrónicas donde la notación K, L, M, \dots corresponden al número cuántico principal $n=1,2,3, \dots$ respectivamente. Si los electrones que se impactan con el ánodo tienen suficiente energía cinética puede expulsar a los electrones de las capas internas de los átomos del ánodo dejando al átomo en estado excitado y un espacio libre que será ocupado por un electrón de las capas superiores que emitirá radiación en el proceso de llevar al átomo de nuevo a su estado base.

La radiación producida por la transición de un electrón de la capa L a la capa K se le llama radiación $K\alpha$, la radiación producida por la transición de un electrón de la capa M a la capa K se le llama radiación $K\beta$ como se muestra en la figura 1.10. Cuando se produce radiación K también se produce radiación L, M, \dots etc.

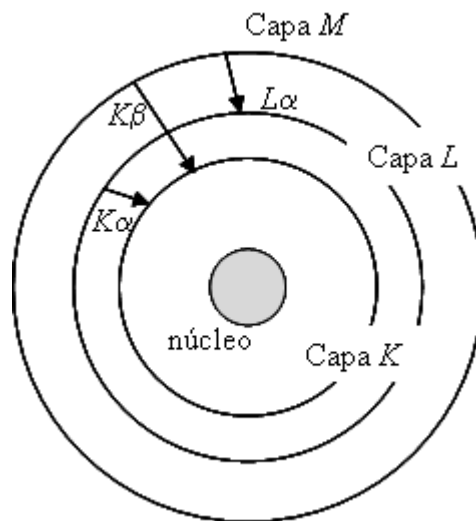


Figura 1.10. Esquema sobre transiciones electrónicas en un átomo [4].

1.4.3 Difracción de rayos X.

A principios del siglo XX era bien conocido el fenómeno de difracción de luz visible por medio de rendijas y el único requisito es que el tamaño de las rendijas fuera del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la luz que pasaba a través de ellas.

Por otro lado se tenía la hipótesis de que los cristales tenían alguna especie de celda unidad y arreglo periódico. En 1912 el físico alemán von Laue sugirió que si los cristales estaban estructurados como un arreglo periódico de átomos entonces los rayos X podrían ser difractados por un cristal, se llevaron a cabo varios experimentos dirigidos por von Laue que probaron que los rayos X eran difractados por los cristales. En ese mismo año, W. H. Bragg y su hijo W. L. Bragg

analizaron estos experimentos y fueron capaces de establecer las condiciones para que se llevara a cabo la difracción de rayos X mediante una expresión matemática sencilla.

Ley de Bragg

Se sabe que dos ondas interactúan entre ellas mediante interferencia constructiva o destructiva, es decir, la diferencia en la longitud del camino entre ellas conduce a que haya diferencias de fase entre ellas y que la diferencia de fase entre dos ondas conduce a variaciones en la amplitud de la onda resultante de la combinación de las dos primeras.

Cuando 2 ó más ondas (en particular, rayos X) interactúan con un cristal, surge una diferencia de caminos ópticos por la manera en que el cristal difracta este tipo de luz. Supongamos una sección de un cristal que tiene planos paralelos entre sí y distanciados el uno del otro una distancia d como se muestra en la figura 1.11 y suponemos también un conjunto de rayos X monocromáticos de longitud de onda λ que inciden en el cristal formando un ángulo θ entre la trayectoria del rayo y los planos. La difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión de luz.

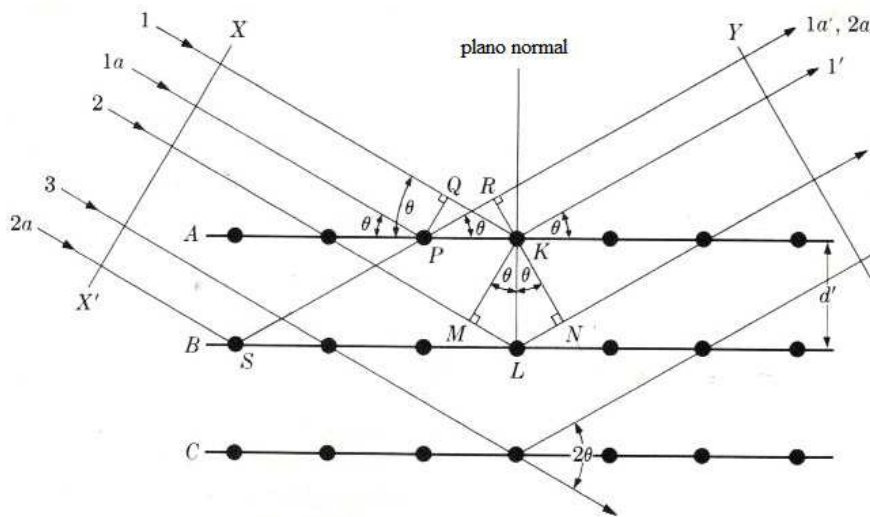


Figura 1.11. Difracción de rayos X en un cristal [4].

Consideremos los rayos 1 y 1 a de la figura 1.11 los cuales inciden en los átomos P y K respectivamente y son dispersados en todas direcciones, sin embargo, solamente en las direcciones 1' y 1 a' habrá interferencia constructiva debido a que la diferencia de camino óptico entre los frentes de onda XX' y YY' es:

$$QK - PR = PK \cos \theta - PK \cos \theta = 0$$

De forma similar, los rayos que son dispersados en dirección paralela a 1', por los otros átomos en el mismo plano están en fase e interferirán constructivamente con 1'. La condición para que los rayos que son dispersados por átomos en diferentes planos interfieran constructivamente es que la diferencia de camino óptico entre ellos sea igual a n veces la longitud de onda de los rayos donde n es un número entero, es decir:

$$ML + LN = d \sin \theta + d \sin \theta = n\lambda \quad (1.11)$$

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

Ésta última expresión es conocida como la Ley de Bragg [4], ésta es la primera condición para que haya difracción. Para una longitud de onda y una distancia interplanar establecidas hay diferentes ángulos de incidencia a los cuales hay difracción correspondientes al orden de reflexión, o sea, correspondientes a $n=1, 2, 3, \dots$

1.4.4. Difracción en condiciones no ideales.

Al deducir la ley de Bragg se hacen ciertas suposiciones sobre el cristal y el haz de luz incidente, se asume que el cristal es homogéneo, infinito y sin defectos y se asuma también que el haz de luz incidente es perfectamente monocromático. En particular la manera en que la interferencia es destructiva para todos aquellos ángulos que no cumplan con la Ley de Bragg es consecuencia, principalmente, de que el cristal es considerando infinito.

Se vio en la sección anterior que para que haya interferencia constructiva las ondas deben diferir en exactamente un número entero de la longitud de onda.

Para la interferencia destructiva, las ondas deben estar completamente desfasadas. Para un ángulo en el que la diferencia de camino óptico entre la onda dispersada por el primer plano y el segundo sea una fracción muy pequeña de la longitud de onda, el plano que dispersa la onda que anula completamente a la onda dispersada por el primer plano está yace en lo profundo del cristal y si el cristal es muy pequeño, este plano no necesariamente existe. Por lo tanto para cristales muy pequeños, los picos se ensanchan ya que son los ángulos cercanos al ángulo que cumple la ley de Bragg en las cuales las ondas dispersadas en planos continuos tienen caminos ópticos que difieren por fracciones pequeñas de la longitud de onda.

Se puede suponer un cristal que tiene un grosor t (medido de forma perpendicular a los planos del cristal) tal que $t=md$ donde m es el número de planos que están en el cristal y d la distancia interplanar. Los rayos A, D, ..., M de la figura 1.12 inciden en los planos 1, 2, ..., m con el ángulo que satisface la ley de Bragg, estas ondas difieren en su camino óptico 1, 2 hasta m longitudes de onda, por lo tanto están todas en fase y se superponen constructivamente formando una onda difractada de amplitud máxima. Si se consideran los rayos que inciden sobre los planos del cristal a ángulos cercanos θ_B (donde θ_B es el ángulo que cumple con la Ley de Bragg y al que inciden los rayos A, D,...M) por ejemplo el rayo **B** de la figura, éste difiere en su camino óptico con un rayo paralelo a él pero que incida en el plano subsiguiente una fracción pequeña de la longitud de onda. Solamente el rayo paralelo a **B** pero dispersado por el plano m estará completamente desfasado con **B** y se anularán; pero para rayos que incidan en la superficie a ángulos entre los ángulos a los que inciden **A** y **B**, no existe el plano en el cual los rayos dispersados estén completamente desfasados y se anulen del todo, por lo que la amplitud de los rayos dispersados en estos ángulos no es cero sino que va disminuyendo gradualmente desde la máxima amplitud en θ_B hasta cero en el ángulo al cual incide **B**. Lo mismo ocurre para ángulos más pequeños pero cercanos a θ_B . Por lo tanto, la intensidad de los rayos difractados a ángulos cercanos a $2\theta_B$ pero dentro del intervalo entre $2\theta_1$ y $2\theta_2$ de la figura, no es cero sino que tienen un valor entre cero y la intensidad máxima en $2\theta_B$, haciendo que la gráfica intensidad contra 2θ sea una campana centrada en $2\theta_B$. El ancho de dicha campana aumenta conforme disminuye el tamaño del cristal, i. e. para cristales muy pequeños habrá picos muy anchos.

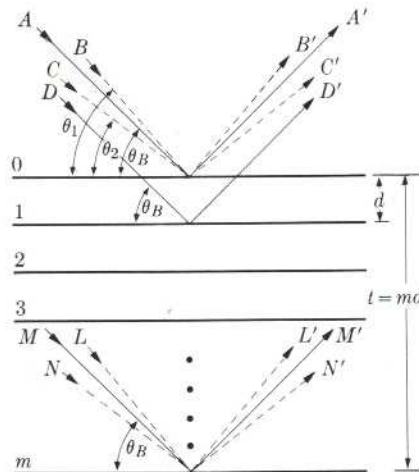


Figura 1.12. Difracción de rayos X en un cristal finito [4].

El ancho de la campana medida es radianes aproximadamente:

$$B = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2 .$$

Restando las expresiones para la diferencia de camino óptico para los rayos que inciden a esos dos ángulos y usando una identidad trigonométrica y suponiendo que θ_1 y θ_2 son muy cercanos a θ_B y

que $\sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \approx \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right)$ se puede obtener el valor de t como sigue:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (1.12)$$

que se conoce como la fórmula de Scherrer [4].

El orden de magnitud del tamaño del cristal no debe ser superior a unos 1000Å para que el ancho de los picos en el difractograma pueda medirse.

Referencias.

- [1] Askeland D. R., Phulé P. P., La ciencia e ingeniería de los materiales, 4ª ed. Thomson, México-2004, pp. 357-584.
- [2] Ashcroft N., Mermin I., *Solid State Physics*, Harcourt College Publishers, E.U.A.- 1976.
- [3] Callister W. L. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*, 2ª ed. Limusa, México-2009
- [4] Cullity B. D., S. R. Stock *Elements of X ray diffraction*, 2001.
- [5] Handley R. C. O., *Modern Magnetic Materials*, Willey, 2000.
- [6] I. Betancourt, Rev. Mex. Fis, 48(2002)283.
- [7] I. Betancourt, Applied physics letters 87 (2005) 162516.
- [8] Kavesh S., et. al., *Metallic glasses*, American Society for Metals, E.U.A.-1978, pp. 36-74
- [9] Liu Y. et. al. , *Handbook of advanced magnetic materials* vol. 1, Springer, USA- 2006, pp. 115-165.
- [10] Surayanarayana C., A. Inoue, *Bulk Metallic Glasses*, CRC Press, U.S.A. -2011, pp.145-150.
- [11] http://www.akita-pu.ac.jp/system/mise/material_structure/bitoh/research_e.htm
- [12] <http://www.cartage.org.lb/en/themes/sciences/physics/solidstatephysics/atomicbonding/crystalstructure/Crystalline/Crystalline.htm>

2. Propiedades magnéticas

2.1 Propiedades magnéticas de la materia.

Se puede describir a la materia como un conjunto de átomos cuyos electrones están en movimiento constante, los cuales a su vez producen una corriente. Estas corrientes electrónicas en la materia pueden ser de dos tipos: las corrientes que consisten en transporte de carga, es decir, el movimiento de electrones libres o iones y las corrientes atómicas, es decir corrientes que circulan pero no dan origen a ningún transporte de carga. Las corrientes atómicas se pueden describir como un dipolo magnético, ya que su campo magnético se puede ver como el de un pequeño circuito a grandes distancias debido a que está a escalas atómicas. Además se sabe que el campo de inducción de un dipolo queda determinado por su momento dipolar magnético. El momento dipolar magnético de un circuito se define como

$$\frac{I}{2} \oint \mathbf{r} \times d\mathbf{r} \quad (2.1)$$

donde \mathbf{r} es el radio de los puntos sobre el circuito por el que pasa la corriente I .

Si se tiene un volumen v en el cual hay n átomos y \mathbf{m}_i es el momento magnético del i -ésimo átomo, se puede definir una cantidad vectorial macroscópica \mathbf{M} , llamada “magnetización”, de la siguiente forma:

$$\mathbf{M} = \lim_{v \rightarrow 0} \frac{1}{v} \sum_i^n \mathbf{m}_i \quad (2.2)$$

Esta definición hace que \mathbf{M} se considere una función vectorial de un solo punto $\mathbf{M}(\mathbf{r})$. En general, cuando no hay campo magnético exterior, \mathbf{M} puede ser cero o muy pequeño. Cuando hay un campo magnético externo \mathbf{M} dependerá de éste como se discutirá más adelante.

Cuando la magnetización es uniforme, las corrientes atómicas, que pueden ser vistas como pequeñas espiras, se cancelan entre sí. Si la magnetización no es uniforme, habrá más intensidad de corriente fluyendo hacia cierta dirección como se puede ver en la figura 2.1; claramente hay más cargas moviéndose hacia abajo entre las líneas punteadas, aún así vemos que no hay cargas moviéndose de un lugar a otro pero sí hay movimiento efectivo de carga hacia abajo, a este tipo de corriente se le denomina entonces, corriente de magnetización y junto con ella existe la densidad de corriente de magnetización \mathbf{J}_M .

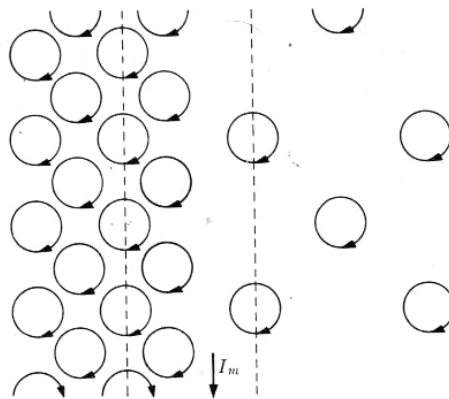


Figura 2.1. Movimiento efectivo de carga hacia abajo, generando una magnetización no uniforme [9]

2.1.1. Campo magnético de un material magnetizado.

Se sabe que el campo magnético \mathbf{B} se puede obtener a partir del potencial vectorial magnético \mathbf{A} , a través de $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$, y sabemos también que para circuitos a distancias muy grandes el potencial vectorial magnético se define a partir del momento magnético \mathbf{m} como sigue:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mathbf{m} \times \mathbf{r}}{r^3} \quad (2.3)$$

De manera que si se quiere obtener el potencial vectorial magnético sobre un volumen, se debe hacer una integral sobre todo el volumen.

Utilizando identidades vectoriales y el hecho de que $\nabla \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}) = 0$, se puede obtener el campo de inducción magnético $\mathbf{B}(\mathbf{r})$.

Haciendo diversos cálculos se finalmente se obtiene el siguiente resultado para el campo de inducción magnética para materiales magnetizados:

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = -\mu_0 \nabla \varphi(\mathbf{r}) + \mu_0 \mathbf{M}(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

Lo cual quiere decir que la inducción magnética producida por un material magnetizado es el resultado del gradiente de un campo escalar y un término correspondiente a la magnetización del material.

En general, la densidad de corriente puede ser medida experimentalmente pero \mathbf{M} depende de \mathbf{B} y muchas veces no es una función sencilla. Por simplicidad, se introduce un vector adicional llamado intensidad magnética y se define como:

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M} \quad (2.5)$$

2.1.2. Origen del momento magnético en los átomos.

En los electrones de un átomo hay dos tipos de momento magnético: el correspondiente al movimiento orbital y el espín. Clásicamente, el momento magnético orbital de un electrón se calcula como el producto del área del circuito por la corriente como se muestra en la sección 2.1, entonces el momento magnético de un electrón debido al movimiento orbital es $\mu_l = \frac{evr}{2}$ donde v es la velocidad del electrón y r es el radio de la órbita. Por otro lado, la mecánica cuántica postula que el momento angular de un electrón está cuantizado, es decir, se expresa como $mvr = n \frac{h}{2\pi}$ y sustituyendo esto último en el valor del momento magnético se obtiene que el momento magnético debido al movimiento orbital es:

$$\mu_l = \frac{eh}{4\pi m} \quad (2.6)$$

para un electrón en la primera órbita de Bohr ($n=1$), a esta cantidad se le llama magnetón de Bohr μ_B .

Adicionalmente existe otro número cuántico llamado espín. Este se descubrió al observar un desdoblamiento de los espectros atómicos cuando se sometían a un campo magnético. A esto se le llama efecto Zeeman anómalo. El espín sólo puede tener dos valores asociados llamados espín

arriba o espín abajo, o bien, $s=1/2, -1/2$. Así los momentos magnéticos son: $\mu_l=[l(l+1)]^{1/2}\mu_B$ el momento magnético orbital, $\mu_s=2[s(s+1)]^{1/2}\mu_B$ el momento magnético por espín y $\mu_j=[j(j+1)]^{1/2}\mu_B$ el momento magnético total donde $\mathbf{j}=\mathbf{l}+\mathbf{s}$.

Así, los niveles de energía de un átomo de hidrógeno están determinados por los conjuntos específicos de números cuánticos.

En átomos con más de un electrón, ningún electrón puede tener exactamente el mismo conjunto de números cuánticos que otro electrón en el átomo. Esto se conoce como el Principio de Exclusión de Pauli. Además los electrones tienden a ocupar tantos estados con el mismo espín como sea posible. Las reglas de ocupación de los electrones en los átomos libres se pueden resumir con las reglas de Hund:

1. En cada orbital los electrones ocupan los estados de forma que tengan el máximo espín total posible S pero siendo consistente con el principio de exclusión de Pauli. El espín total es la suma de los espines.
2. La segunda prioridad es que el momento angular total sea el máximo posible L pero que se cumpla la regla 1. El momento angular total es la suma de todos los momentos angulares.
3. El momento angular total J es $J=|L-S|$ si el orbital está lleno a menos de la mitad de su capacidad y es $J=|L+S|$ si está a más de la mitad de su capacidad. Si está exactamente a la mitad entonces $J=S$.

El momento magnético para un átomo con muchos electrones esta dado por $\mu_{eff}=g[J(J+1)]^{1/2}\mu_B$ donde g es el factor de Landé que es diferente para cada átomo:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.7)$$

2.1.3. La interacción de intercambio.

En 1928 que Heisenberg mostró que existe un campo molecular era causado por un intercambio de fuerzas mecánico cuánticas. Entre un par de átomos (supongamos de hidrógeno por simplificación) a cierta distancia existen fuerzas electrostáticas de atracción y de repulsión entre los núcleos y los electrones respectivamente pero hay otra fuerza que depende de la orientación relativa de los espines que es la fuerza de intercambio. Por principio de exclusión de Pauli, si los espines son antiparalelos los átomos tienden a atraerse y a formar una molécula, en cambio si son paralelos, los átomos tienden a permanecer separados. El término de intercambio se refiere a que así como el electrón 1 puede orbitar el núcleo 1 y el electrón 2 orbita el núcleo 2, los núcleos pueden intercambiar electrones por la indistinguibilidad de éstos, éste intercambio introduce un término adicional a la energía total del sistema de la molécula, que es la energía de intercambio E_{ex} y está dada por:

$$E_{ex} = -2J_{ex}\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = -2J_{ex}S_iS_j \cos\phi \quad (2.8)$$

Donde J_{ex} es la integral de intercambio y ϕ es el ángulo entre los espines. Como en los materiales ferromagnéticos los espines son paralelos, $\cos\phi=1$, y entonces para que la energía de intercambio sea mínima, la integral de intercambio debe ser positiva, es decir, una integral de intercambio positiva es un requisito para materiales ferromagnéticos. El problema de calcular la energía de intercambio para metales como el hierro es muy difícil de resolver, a pesar de que la energía de intercambio decrece rápidamente con la distancia y que se pueden hacer buenas aproximaciones

considerando sólo la energía de intercambio a primeros vecinos, no es posible obtener soluciones exactas al problema. Aún así, es posible concluir que las fuerzas de intercambio son las responsables de la existencia de un campo adicional llamado campo molecular en los ferromagnéticos y es posible deducir por qué algunos metales son ferromagnéticos y otros no. Por ejemplo en la figura 2.2 se grafica la integral de intercambio contra el cociente r_a/r_{3d} donde r_a es el radio de un átomo y r_{3d} es el radio de las capas 3d, de hecho la alineación de espines de algunos de los electrones de las capas 3d son la causa inmediata del ferromagnetismo en metales como el Fe, el Co y el Ni. La curva de la figura 2.2 se conoce como curva de Bethe-Slater.

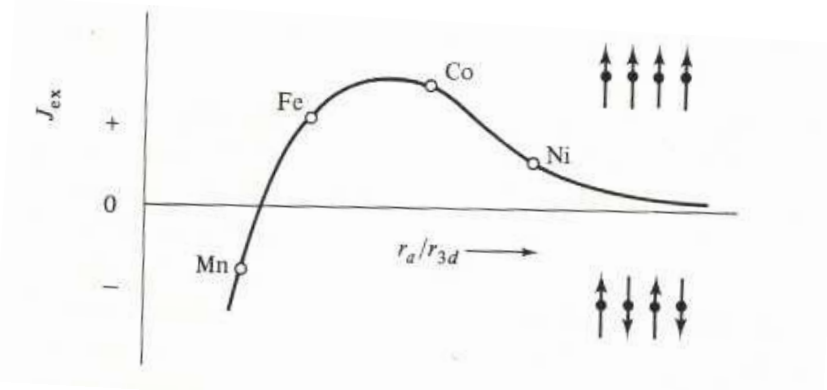


Figura 2.2. Curva de Bethe –Slater. [8]

Las fuerzas de intercambio dependen de la distancia interatómica y no de los arreglos geométricos entre ellos, lo cual implica que puede haber materiales ferromagnéticos no cristalinos.

El hecho de que el campo molecular dentro de un cristal sea proporcional a la magnetización de saturación sugiere que éste es un fenómeno cooperativo, es decir, que cuántos más espines haya alineados en una región de un cristal, más tenderá a alinear a otros espines con direcciones diferentes a la dirección a la que la mayoría están alineados.

2.1.4. Teoría de bandas.

La primera vez que se utilizó la teoría de bandas para explicar problemas que involucraran propiedades magnéticas fue en el periodo comprendido entre 1933 y 1936 por E.C. Stoner y por J.C. Slater. El objetivo era explicar los valores no enteros de los momentos magnéticos en el Fe, el Co y el Ni que son $2.22\mu_B$, $1.72\mu_B$ y $0.60\mu_B$ respectivamente.

Supongamos que hay dos átomos cada uno de los cuales tiene su nivel 1s lleno y se acercan tanto el uno al otro que los orbitales empiezan a traslaparse. El principio de exclusión de Pauli debe aplicarse en la molécula como sistema y entonces el nivel 1s debe separarse en dos con dos electrones cada uno. Igualmente si hay N átomos suficientemente cerca para que sus niveles de energía se traslapen, los niveles tendrán que dividirse en N niveles ya que el principio de exclusión se aplica a todo el sistema de N átomos, pero la distancia interatómica a la que se separan los niveles de energía es diferente para cada tipo de orbital como se muestra en la figura 2.3. En la figura 2.4 se muestran las densidades de estados disponibles para intervalos de energía infinitesimales para los orbitales 4s y 3d, en los que se ve que la densidad de estados de energía es mucho más alta para los orbitales 3d.

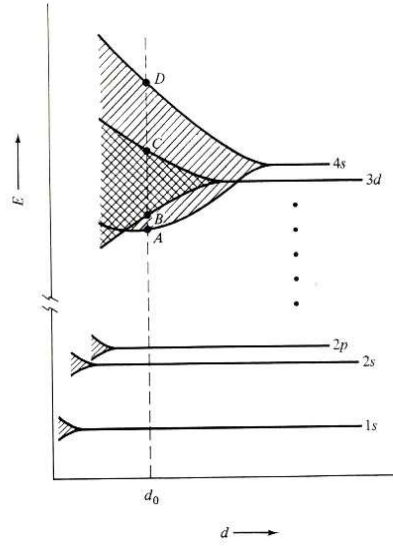


Figura 2.3. Desdoblamiento de los niveles de energía en función de la distancia interatómica. [8]

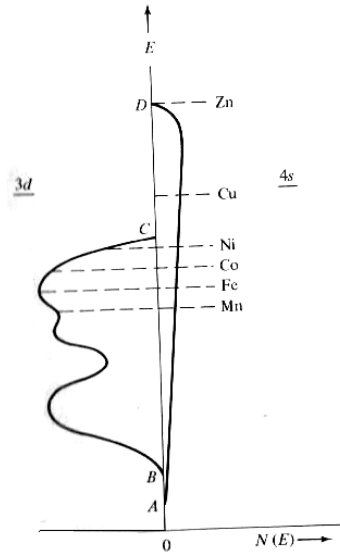


Figura 2.4. Densidad de los niveles de energía en las bandas 3d y 4s para diferentes elementos metálicos. Las líneas punteadas indican la energía de Fermi para cada elemento. [8]

Cuando los niveles de energía están llenos, el momento magnético debido al espín es cero ya que se cancelan unos con otros, como se muestra en la figura 2.5 a). En el diagrama de la figura 2.5, se está considerando un modelo simplificado en el que hay diez átomos cada uno con un electrón y que éste nivel de energía se desdobra en diez niveles más cuando está suficientemente cerca. Si uno de los electrones cambia su espín como en b) de la figura 2.5, se crea un desequilibrio de espín de 2 por átomo y el momento magnético por átomo. La fuerza que hace que uno o más espines cambien es precisamente la fuerza de intercambio. Para crear este desequilibrio se requiere que uno o más electrones se exciten a niveles de energía más altos no muy alejados del anterior.

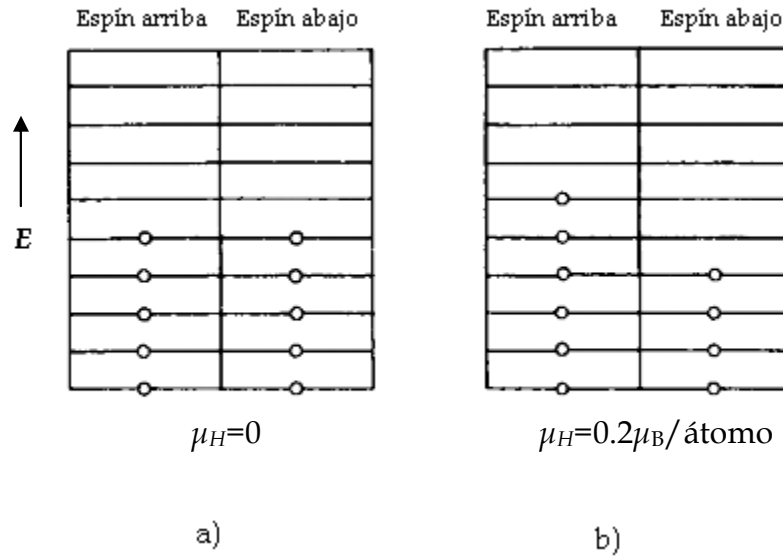


Figura 2.5. Bandas de energía con a) equilibrio de espines apareados b) desequilibrio de espines no apareados. [8]

En el Fe, el Co y el Ni, este desequilibrio ocurre en la banda 3d. En resumen, los criterios para que un metal sea ferromagnético son:

1. Los electrones responsables de los efectos magnéticos deben estar en bandas parcialmente llenas para que haya niveles de energía vacantes para 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 estar separados los unos de los otros una distancia adecuada para que las fuerzas de intercambio causen que los electrones de las capas *d* alineen los electrones de los átomos vecinos.

2.1.5. Susceptibilidad y permeabilidad magnética.

Para muchos problemas que involucran materiales magnetizados se necesita tener una relación entre la magnetización \mathbf{M} y alguno de los vectores de campo de intensidad magnética \mathbf{H} .

Hay materiales donde la relación entre \mathbf{M} y \mathbf{H} es lineal, es decir

$$\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H} \quad (2.9)$$

donde χ_m es adimensional y se llama susceptibilidad magnética. Esta χ_m es una constante si el material es isotrópico o un tensor si el material es anisotrópico. Si χ_m es positiva, quiere decir que la magnetización es reforzada por la presencia del material magnetizado y éste se clasifica como paramagnético. En cambio, si χ_m es negativa, la magnetización se ve disminuida por la presencia del material y éste se clasifica como diamagnético. En general el valor absoluto de la susceptibilidad para éste tipo de materiales (paramagnéticos y diamagnéticos) es muy pequeño. Obviamente, también existe una relación lineal entre \mathbf{B} y \mathbf{H} :

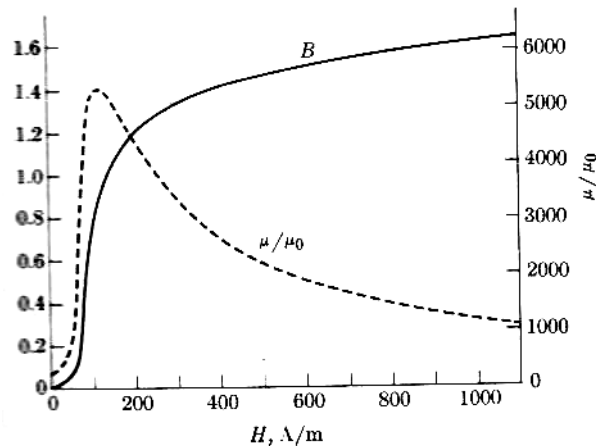
$$\mathbf{B} = \mu\mathbf{H} \quad (2.10)$$

Donde μ se conoce como “permeabilidad magnética” y la relación entre la permeabilidad y la susceptibilidad se obtiene de combinar las ecuaciones 2.5, 2.9 y 2.10:

$$\mu = \mu_0(1 + \chi_m) \quad (2.11)$$

Otro tipo de material magnético son los ferromagnéticos. En este tipo de materiales la \mathbf{B} no tiene un comportamiento lineal en función de la intensidad de campo \mathbf{H} . Pueden ser imanes permanentes y la inducción magnética se modifica fuertemente por la presencia de la magnetización \mathbf{M} del material.

Si se toma en cuenta la definición de permeabilidad magnética de la ecuación 2.11, μ tomará un amplio intervalo de valores conforme \mathbf{H} varía. Consideremos una muestra de material ferromagnético desmagnetizada. Si la intensidad magnética \mathbf{H} es inicialmente cero y luego se va aumentando progresivamente, la relación \mathbf{B} - \mathbf{H} o \mathbf{M} - \mathbf{H} describirá una curva como la que se muestra en la figura 2.6, la cual se conoce como “curva de magnetización”. Se puede ver en dicha curva que la permeabilidad alcanza un valor máximo en el codo. Para valores más grandes de \mathbf{H} , el valor de \mathbf{B} se empieza a estabilizar, esto se debe a que la magnetización \mathbf{M} alcanza su valor máximo y \mathbf{B} sigue creciendo pero sólo debido al término $\mu_0\mathbf{H}$. El valor máximo de la magnetización se llama “magnetización de saturación”.



2.6. Curva de magnetización. [9]

Si después de alcanzar la magnetización de saturación M_s , la intensidad de campo se reduce, \mathbf{B} no desciende por la misma curva de la figura sino que disminuye por una nueva curva como se muestra en la figura 2.7 hasta llegar al punto r , es decir que cuando la intensidad magnética \mathbf{H} vuelve a ser cero, \mathbf{B} no regresa a cero y por lo tanto el material no queda completamente desmagnetizado. A este valor de magnetización se le llama magnetización de remanencia o simplemente “remanencia” M_r . Para que el material se desmagnetice de nuevo, es necesario aplicar una intensidad magnética en dirección opuesta. Si \mathbf{H} continúa aumentando en este nuevo sentido, la magnetización, y por lo tanto \mathbf{B} , se invertirán y la curva comenzará a mostrar simetría, como se muestra en la figura 2.7. A este fenómeno se le conoce como “histéresis”, vocablo que viene de la raíz griega *histeros* que quiere decir “quedar detrás” y la curva que se muestra en la figura se

conoce como “curva de histéresis”. El valor de \mathbf{H} en el punto c de la figura 2.7 se conoce como campo coercitivo o coercitividad del material.

La forma que tome la curva de histéresis depende tanto de la naturaleza del material como del campo máximo \mathbf{H}_{\max} al que se someta la muestra, pero una vez que \mathbf{H}_{\max} es suficientemente intenso como para que el material alcance la saturación magnética, la forma de la curva ya no cambia si se sigue aumentando \mathbf{H}_{\max} .

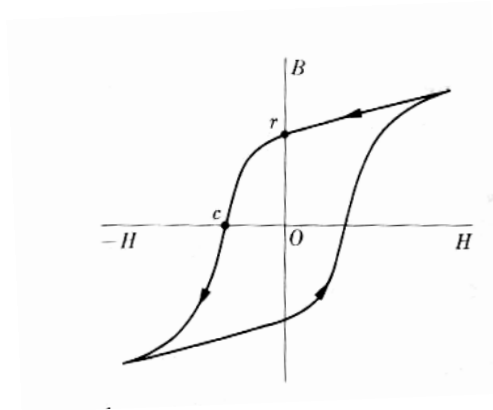


Figura 2.7. Curva de histéresis de un material ferromagnético.

2.2. Clasificación de materiales magnéticos.

Como se mencionó anteriormente, cuando la relación entre \mathbf{H} y \mathbf{B} es lineal, los materiales se pueden clasificar en diamagnéticos y paramagnéticos, según el valor de la susceptibilidad magnética. Por su parte, los materiales ferromagnéticos presentan una susceptibilidad muy grande (del orden de 10^3 a 10^5), aunque su relación \mathbf{H} - \mathbf{B} no es lineal. A continuación se describen en detalle estos tipos de materiales magnéticos

2.2.1. Materiales diamagnéticos.

Los materiales diamagnéticos están compuestos de átomos que no tienen un momento magnético neto; sin embargo reaccionan de manera particular cuando se les aplica un campo magnético. La teoría que explica el diamagnetismo considera que el efecto de aplicar un campo magnético externo a un electrón que orbita alrededor del núcleo, es reducir la corriente neta en la órbita, por lo cual es necesario producir un momento magnético opuesto al del campo aplicado. Este efecto se suma en todos los electrones de cada átomo y por eso los valores de las susceptibilidades en este tipo de materiales son negativos. El valor de la susceptibilidad está entre -10^{-7} y -2×10^{-6} . Los superconductores son materiales diamagnéticos perfectos, cuya susceptibilidad vale exactamente $\chi = -1$. Además la susceptibilidad no cambia con la temperatura.

2.2.2. Materiales paramagnéticos.

En 1895 Pierre Curie midió la susceptibilidad de diferentes sustancias a diferentes temperaturas y encontró que para sustancias paramagnéticas, la susceptibilidad por unidad de masa χ_m obedecía el siguiente comportamiento:

$$\chi_m = \frac{C}{T} \quad (2.12)$$

Esto se conoce como “ley de Curie”, donde C es la constante de Curie por gramo y T es la temperatura. Este comportamiento permaneció sin una teoría que lo explicara hasta que en 1905 Langevin asumió que los materiales paramagnéticos están hechos de átomos con momento magnético neto diferente de cero. En la ausencia de campo magnético, estos momentos magnéticos atómicos tienen una dirección aleatoria y por lo tanto la suma total de ellos en todo el material es cero. Cuando se aplica un campo hay una tendencia de cada momento magnético de alinearse con el campo hasta que todos los momentos magnéticos estén alineados con el campo, produciéndose así una magnetización neta muy grande. Sin embargo, cuando la temperatura aumenta, la agitación térmica se opone a la tendencia de los momentos magnéticos a alinearse con el campo y entonces la magnetización neta producida para el campo magnético aplicado se reduce notoriamente, por lo que el valor de la susceptibilidad es inversamente proporcional a la temperatura.

Consideremos un volumen de material que contiene n átomos, cada uno de ellos con momento magnético μ y la dirección de éstos representados por un vector unitario. El número de momentos magnéticos cuya dirección apunta dentro del intervalo de ángulos θ y $\theta + d\theta$ está dado por la siguiente expresión [8]:

$$dn = 2\pi K e^{(\mu H \cos \theta) / kT} \sin \theta d\theta \quad (2.13)$$

Donde K es un factor de proporcionalidad y k es la constante de Boltzman. Por otro lado la magnetización M total de un volumen de material paramagnético está dado por el producto del

número total de átomos por la componente a lo largo de la dirección θ del momento magnético de cada uno de ellos:

$$M = \int_0^n \mu \cos \theta dn \quad (2.14)$$

Combinando las ecuaciones 2.13 y 2.14 y haciendo las integrales correspondientes se obtiene la función de Langevin:

$$M/M_0 = \coth(a) - (1/a) \quad (2.15)$$

donde $a = \mu H/kT$ y $M_0 = n\mu$. Para valores grandes de a la función de Langevin converge a 1, lo cual quiere decir que para temperaturas bajas o campos magnéticos muy altos $M \approx M_0$. Por otro lado, para valores pequeños de a , la magnetización cambia linealmente en función del campo H . De hecho, para valores pequeños de a , $L(a) \approx a/3$ y sustituyendo esto en la ecuación 2.9 se obtiene la ley de Curie:

$$\text{por lo tanto: } \chi_v = \frac{n\mu^2}{3kT} = \frac{C}{T} \quad (2.16)$$

La ley de Curie asume que los momentos magnéticos no interactúan entre sí sino que solamente sienten el efecto del campo aplicado y de la agitación térmica. En 1907, Weiss postuló que cuando los momentos magnéticos interactúan entre sí, el campo magnético total actuando sobre los momentos magnéticos era el campo externo más otro que denominó “campo molecular” el cual es proporcional a la magnetización del material, de manera que si el campo molecular \mathbf{H}_m se representa como:

$$\mathbf{H}_m = \gamma \mathbf{M} \quad (2.17)$$

donde γ se conoce como la constante del campo molecular, entonces la susceptibilidad magnética está dada por:

$$\chi_m = \frac{M}{\rho H_T} = \frac{M}{\rho(H + \gamma M)} = \frac{C}{T} \quad (2.18)$$

donde ρ es la densidad del material; de aquí que la susceptibilidad se pueda expresar también como:

$$\chi_m = \frac{C}{T - \rho C \gamma} = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.19)$$

Esta ecuación se conoce como “Ley de Curie-Weiss” y el término θ como “temperatura de Curie” del material, la cual indica la temperatura de transición entre un estado magnético ordenado (ferromagnético, $T < \theta$) propiciado por la acción del campo molecular y el estado magnético desordenado (paramagnético, $T > \theta$). Dado que θ es proporcional a la constante del campo molecular, la temperatura de Curie se considera una medida de qué tan fuerte es la interacción entre momentos magnéticos. Las sustancias paramagnéticas que obedecen la ley de Curie tienen $\gamma=0$.

2.2.3. Materiales ferromagnéticos.

Como se mencionó anteriormente, en 1906, Pierre Weiss fue el primero en desarrollar una teoría del campo molecular para explicar los procesos de magnetización en los materiales ferromagnéticos.

De la ley de Curie-Weiss se puede ver (ecuación 2.19) que cuando $\theta = T$ (temperatura de Curie), la χ_m se hace infinita, lo que implica de la definición $\chi_m = M/H$ que existe una magnetización $M \neq 0$ para $H = 0$, es decir, que en el estado ferromagnético se tiene un valor de magnetización M “espontáneo” sin necesidad de aplicar H externo. Partiendo de esto, Weiss hizo la primera suposición sobre la estructura magnética de un material ferromagnético: su campo molecular debe ser lo suficientemente grande como para magnetizar la sustancia hasta su saturación sin necesidad de que exista un campo magnético externo aplicado; pero esta suposición no explica el hecho de que haya muchos metales ferromagnéticos que se obtienen en su estado desmagnetizado muy fácilmente, esto se explica con la segunda suposición que hizo Weiss: los materiales ferromagnéticos están divididos en pequeñas regiones llamadas “dominios magnéticos”, cada uno de los cuales puede magnetizarse espontáneamente hasta la saturación M_s , pero cada dominio está orientado en direcciones diferentes, de forma tal que un trozo grande de material ferromagnético tiene magnetización neta cero. Cuando se aplica un campo magnético externo H , los dominios empiezan a crecer en la dirección de H a expensas de los demás como se muestra en la figura 2.8. Las divisiones entre dominios se llaman paredes y éstas comienzan a moverse cuando uno de los dominios crece.

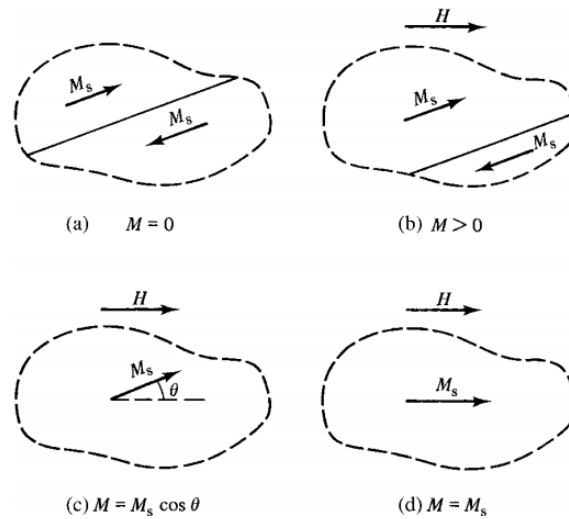


Figura 2.8. El proceso de magnetización entre dos dominios magnéticos diferentes.

En los materiales ferromagnéticos existe un diámetro crítico D_{crit}^{do} para el tamaño de grano por debajo del cual el estado de energía más favorable es el estado de saturación magnética o monodominio. Cuando el tamaño de una partícula aumenta, su energía de desmagnetización también lo hace, y para disminuir ésta se forma una partícula con dos dominios magnéticos orientados de forma opuesta. Al comparar la energía de desmagnetización de una partícula monodominio con la de desmagnetización de una partícula con dos dominios, se obtiene el diámetro crítico D_{crit}^{do} debajo del cual la partícula es monodominio [10]:

$$D_{crit}^{do} = \frac{72}{\mu_0 M_s^2} \sqrt{AK} \quad (2.20)$$

donde A es la constante de intercambio, K es la constante de anisotropía, μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío y M_s es la magnetización de saturación. Para el caso de aleaciones $Nd_2Fe_{14}B$, el D_{crit}^{do} se calcula con base en $A=7.3 \times 10^{-12} J/m$, $K_1=4.3 \times 10^6 J/m^3$, $\mu_0 M_s^2=2.06 \times 10^6 J/m^3$ para obtener $D_{crit}^{do}=196$ nm. Para el caso de la fase α -Fe, el D_{crit}^{do} se calcula con $A=20.7 \times 10^{-12} J/m$, $K_1=4.8 \times 10^4 J/m^3$ y $\mu_0 M_s^2=3.82 \times 10^6 J/m^3$ y se obtiene $D_{crit}^{do}=18.8$ nm [10]

2.2.4. Materiales antiferromagnéticos.

Los materiales ferromagnéticos tienen susceptibilidades positivas y pequeñas; podrían parecer paramagnéticos, sin embargo su estructura magnética interna es distinta. Debajo de cierta temperatura (la temperatura de Néel) los momentos magnéticos tienden a ser antiparalelos. Las redes cristalinas de iones se dividen en dos subredes con momentos magnéticos prácticamente antiparalelos como se muestra en la figura 2.9.

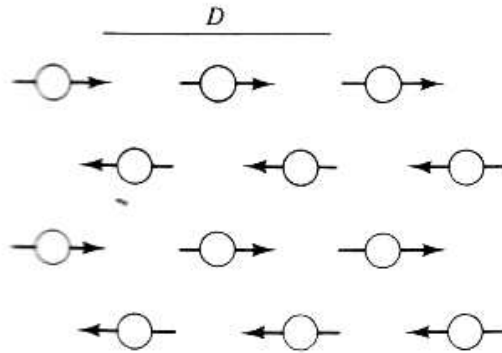


Figura 2.9. Arreglo antiferromagnético de las subredes.

Conforme la temperatura disminuye, la susceptibilidad aumenta hasta alcanzar un valor máximo en lo que se conoce como la temperatura de Néel, por encima de esta temperatura el material se vuelve paramagnético. Los materiales antiferromagnéticos también obedecen la ley de Curie-Weiss pero θ tiene un valor negativo, lo cual quiere decir que el campo molecular se opone a los campos aplicados, es decir, cuando se aplica un campo externo, el campo molecular contribuye a desalinearse los momentos magnéticos del material.

2.5. Materiales ferrimagnéticos.

Los ferrimagnéticos al igual que los ferromagnéticos, presentan magnetización espontánea considerable, tienen dominios saturados, y presentan saturación total e histéresis ante la presencia de un campo magnético externo. Al igual que los ferromagnéticos, cuando están por encima de la temperatura de Curie, se vuelven paramagnéticos. La diferencia en la red cristalina, es que los momentos magnéticos suelen ser antiparalelos pero hay descompensación entre ellos, de manera que la magnetización neta es diferente de cero como se muestra en la figura 2.10.

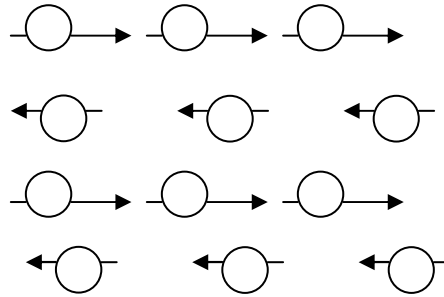


Figura 2.10. Arreglo ferrimagnético de las subredes.

Sin embargo hay diferencias importantes con respecto a los ferromagnéticos: la magnetización fraccional σ/σ_0 decrece rápidamente cuando aumenta la temperatura y en la región paramagnética no se obedece la ley de Curie-Weiss.

2.3. Procesos de magnetización y clasificación de acuerdo al campo coercitivo.

2.3.1. Anisotropía magnética

Dentro de un cristal existen diferentes direcciones del vector de magnetización para las cuales la energía total del cristal es mínima las cuales se conocen como direcciones de fácil magnetización o direcciones fáciles y normalmente coinciden con los ejes cristalográficos. Este fenómeno se conoce como anisotropía magnetocristalina (ver figura 2.11).

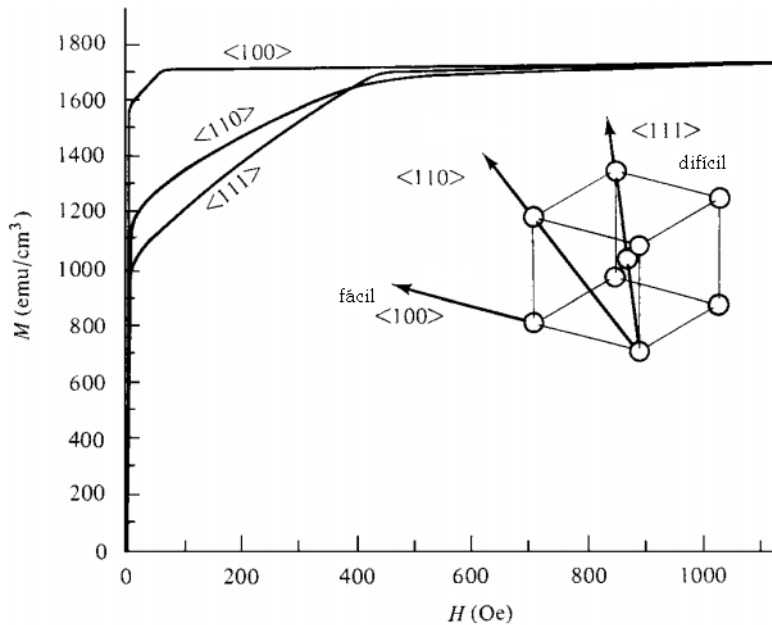


Figura 2.11. Curvas de magnetización para un cristal cuando el campo se aplica en diferentes direcciones.

La energía necesaria para desviar el vector de magnetización de una dirección fácil se representa como una serie de senos y cosenos de los ángulos entre la magnetización y los ejes cristalográficos:

$$E_K = K_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) + \dots \quad (2.21)$$

Donde K_1 y K_2 son las constantes de anisotropía magnetocristalina. Estas constantes cambian con la temperatura. De hecho la anisotropía decrece desde valores altos a bajas temperaturas hasta cero en la temperatura de Curie.

2.3.2. Procesos de magnetización.

Supongamos que se aplica un campo magnético en dirección de +z sobre una muestra de cierto material como la que se muestra en la figura 2.12 en la que se observan dos dominios magnéticos con orientación opuesta separados entre sí por una pared de dominio magnético. Uno de los dominios tiene momentos magnéticos en dirección de +z y otro en el que están en la dirección -z. Como el campo H es relativamente pequeño, no tiene gran efecto sobre los momentos que están orientados a lo largo de -z, los cuales además, supondremos que están orientados a lo largo de una dirección fácil, pero no ocurre así para los momentos que están justo junto a la pared. Estos momentos están en un estado de equilibrio "sensible" entre dos direcciones fáciles y pueden ser reorientadas fácilmente por el campo externo. El resultado es que la pared se mueve de izquierda a derecha (ver figura 2.12) aumentando el volumen del dominio con orientación +z a expensas del

otro dominio cuyos momentos estaban orientados a lo largo de $-z$. En realidad, no hay un movimiento real de la pared, sino que los espines se van reorientando progresivamente como en una onda.

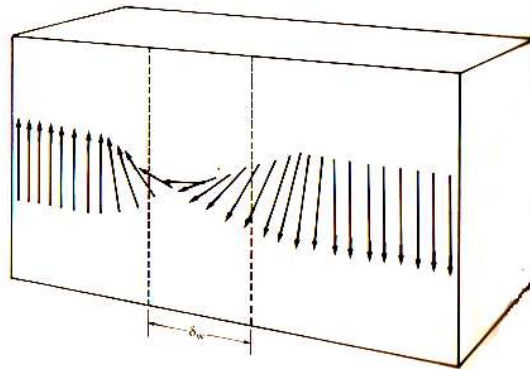


Figura 2.12. Modelo de la pared entre dominios con grosor δ_w . [7]

Si el campo magnético aumenta, las paredes se seguirán moviendo hasta que todos los dominios cuyas orientaciones no coincidían con la del campo sean reemplazados por dominios paralelos al campo, éste es precisamente el estado de saturación; para ello se requiere un mecanismo de rotación como se muestra en la figura 2.12.

Existe un campo crítico H_{cr} por debajo del cual las paredes no se mueven. La magnitud del campo crítico depende de los defectos del material: defectos puntuales, dislocaciones, porosidad, entre otros factores; esto se debe a que cualquier discontinuidad en el flujo magnético es una contribución adicional a la energía magnetostática.

Para campos más pequeños que el campo crítico, también hay una magnetización neta, ya que las paredes que están fijas en su lugar se pandean por la presencia del campo, lo que ocasiona una variación de la magnetización. Este proceso es reversible, ya que al desaparecer el campo aplicado, las paredes magnéticas recuperan su forma original. La permeabilidad magnética como función del campo en este proceso es lineal y se conoce como “permeabilidad inicial” μ_i . Cuando el campo aplicado es más grande que el campo crítico H_{cr} , la pared se desplaza, provocando un aumento significativo en la magnetización. Una descripción cualitativa basada en este modelo llega a la conclusión de que el campo coercitivo, en materiales policristalinos y con porosidad intergranular, aumenta conforme disminuye el tamaño de los granos [7] como se muestra en la figura 2.13.

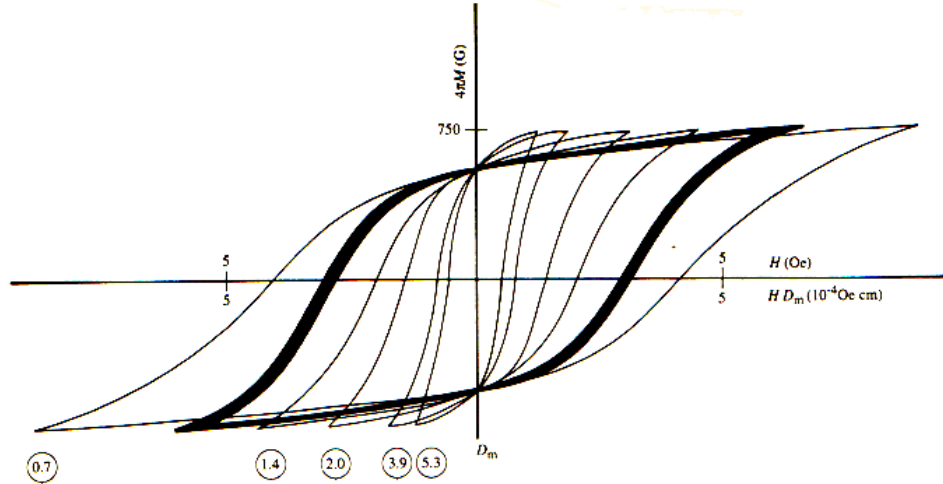


Figura 2.13. Efecto del tamaño de grano promedio D_m , en el campo coercitivo. El campo coercitivo es inversamente proporcional al tamaño de grano, las cruvas de histéresis más anchas corresponden a granos más pequeños. [7]

2.3.3. Materiales magnéticamente suaves.

Un material que es fácil de magnetizar y desmagnetizar se conoce como material magnéticamente “suave”. Esta característica implica campos coercitivos pequeños ($\ll 1$ kA/m). Por su parte, un material magnéticamente duro presenta campos coercitivos muy grandes ($\gg 10$ kA/m), por lo que resulta muy difícil desmagnetizarlos.

En los materiales magnéticos suaves una propiedad preponderante es la permeabilidad inicial μ_i . Empleando un modelo de dominios magnéticos en materiales policristalinos [7] se puede demostrar μ_i se puede expresar como sigue:

$$\mu_i \approx 3\mu_0 M_s^2 D / 16\gamma_w \quad (2.22)$$

donde M_s es la magnetización de saturación, D es el tamaño promedio de grano y γ_w es la energía de la pared de dominio magnética.

La manera en que la permeabilidad inicial cambia con la temperatura es importante para muchas aplicaciones de este tipo de materiales. Dado que la μ_i es directamente proporcional a la magnetización de saturación e inversamente proporcional a la constante de anisotropía magnética.

2.3.4. Materiales magnéticamente duros.

Un material magnético duro puede definirse en términos de su capacidad para producir un campo magnético sin necesidad de una corriente eléctrica, por lo que se utilizan como base para la fabricación de imanes permanentes. Éstos materiales poseen energía almacenada que les fue suministrada durante el proceso de magnetización. Para que un imán permanente sea una buena fuente de campo magnético debe tener una alta magnetización de remanencia ($> 0.5 M_s$), además de ser estable a la aplicación de campos externos, es decir debe tener una coercitividad grande ($\gg 10$ kAm).

En la figura 2.13 puede verse que el estado “monodominio” conduce al máximo campo coercitivo posible. Cuando en un grano hay un solo dominio magnético, el mecanismo de magnetización es rotación de espines. En este mecanismo, el vector de magnetización gira de su dirección fácil realizando trabajo en contra del campo de anisotropía. En estas circunstancias, cuando el campo H se aplica a 90° de la dirección fácil de la partícula, en lugar de obtener una curva de histéresis se observa una tendencia lineal reversible que representa el giro gradual del vector de magnetización de la partícula hacia la dirección de H antes y después de la saturación (Fig.2.14). El valor campo H en el que se alcanza la saturación se conoce como “campo de anisotropía” H_k y representa el campo magnético necesario para rotar 90° la magnetización de un material de su dirección fácil. En contraste, cuando el campo H se aplica a lo largo de la dirección fácil, se obtiene una curva de histéresis rectangular como la que se muestra en la figura 2.14, la cual indica que el proceso de inversión ocurre de un solo salto entre la dirección fácil positiva y la dirección fácil negativa. La curva de histéresis de un material policristalino formado solamente por granos uniaxiales y monodominio, sin interacción y sin contribución térmica, fue modelado en 1948 por Stoner y Wohlfarth [8].

El modelo de Stoner-Wohlfarth es el modelo en materiales ferromagnéticos más simple para describir el comportamiento de granos cristalinos lo suficientemente pequeños de manera que sólo exista un dominio magnético en ellos. El modelo de Stoner- Wohlfarth no considera las inhomogeneidades del material. A $T = 0$ K el grano monodominio tiene forma de elipsoide y posee anisotropía uniaxial. Si se supone que el grano está sometido a un campo H , M puede cambiar en un plano. El momento M está sometido a dos fuerzas que tienden a alinearlo hacia una dirección o hacia otra, una es la que corresponde al campo externo H y la otra caracterizada por la anisotropía uniaxial caracterizada por K que favorece la dirección de fácil magnetización. El momento magnético tendrá una orientación que minimice la energía total del grano. Esta energía está compuesta de varios términos: la energía de Zeeman $E_Z = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}$ y la energía de anisotropía efectiva que tiene una componente correspondiente a la energía magnetostática: $E_{Aeff} = [K + 2\pi M_s^2 (N_\perp - N_{11})] \sin^2 \theta$, donde θ es el ángulo que forma M con el eje de anisotropía. Entonces la energía total resulta: $E = K_{eff} \sin^2 \theta - M_s H \cos(\theta - \phi)$, donde ϕ es el ángulo entre el eje de anisotropía y el campo aplicado.

El modelo minimiza la energía con respecto al ángulo θ y se obtienen dos mínimos: $\phi=0, \pi/2$

1. En el caso en el que $\phi=0$, $\theta = ar \cos\left(-\frac{H}{H_K}\right)$ donde H_K es el campo de anisotropía:

$H_K = \frac{2K_{eff}}{M_s}$, si $\frac{H}{H_K} \leq 1$, si no, entonces $\theta=0, \pi$ dando origen a una curva de histéresis cuadrada.

2. En el caso en el que $\phi= \pi/2$, se tiene que $\theta = ar \sin\left(\frac{H}{H_K}\right)$ cuando $\frac{H}{H_K} \leq 1$, si no,

entonces $\theta= \pi/2$ y esto da origen a una curva de histéresis diagonal como se muestra en la figura 2.14.

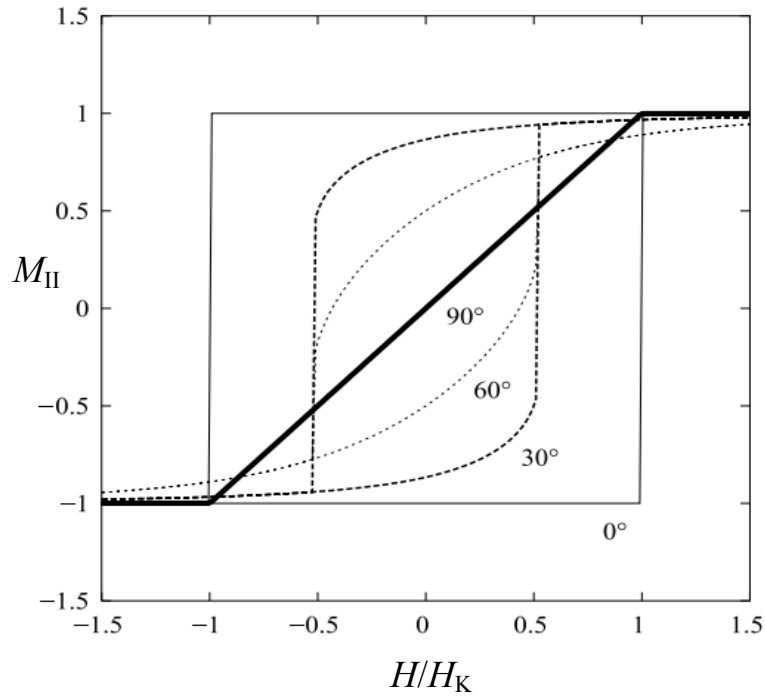


Figura 2.14. Magnetización vs. H/H_K para diferentes ángulos φ del campo aplicado con respecto al eje de anisotropía.

El modelo Stoner-Wohlfarth también calcula la curva de histéresis para un ensamble de partículas que no interactúan entre ellas y que tienen sus direcciones fáciles orientadas aleatoriamente, de manera que el ensamble en su conjunto es magnéticamente isotrópico (ver figura 2.15). La curva de histéresis resultante predice una remanencia reducida $m_r = M_r/M_s = 0.5$ y una coercividad intrínseca reducida de $h_{ci} = H_c/H_K = 0.48$.

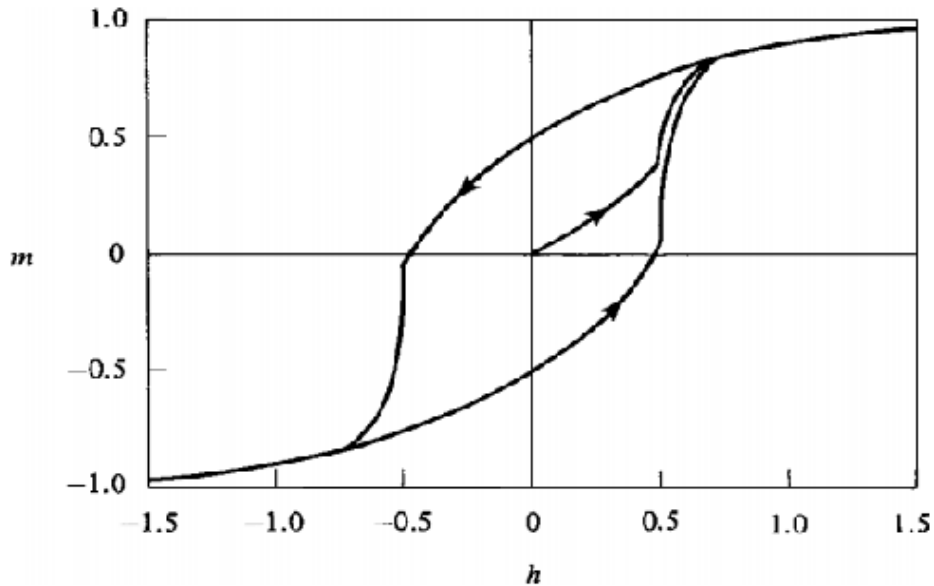


Figura 2.15. Curva de histéresis calculada mediante el modelo de Stoner-Wohlfarth para un ensamble de partículas monodominio que no interactúan entre sí, orientadas aleatoriamente [8].

2.3.5. El producto $(BH)_{max}$.

Como se mencionó antes, los imanes permanentes tienen energía acumulada principalmente debido al proceso de magnetización. En una gráfica de B vs. H la inducción se mide directamente y se puede calcular esta energía acumulada de la siguiente forma: después de magnetizar una muestra con un campo H intenso, se disminuye gradualmente la intensidad de H hasta cero, de manera que la inducción disminuirá también de forma gradual hasta el valor de la inducción de remanencia B_r . Si ahora se invierte la dirección de H en sentido opuesto para desmagnetizar la muestra, se generará la curva de desmagnetización (fig.2.16) en la que es posible determinar la energía acumulada en el material, la cual es directamente proporcional al área del rectángulo que forma un punto $P = (H_d, B_d)$ (Fig. 2.16). En general los imanes permanentes se diseñan de tal forma que la forma que su curva de desmagnetización concluya en el punto de operación P para el cual el producto BH tiene un valor máximo. Este punto se conoce como “producto de energía máximo” y se denota como $(BH)_{max}$.

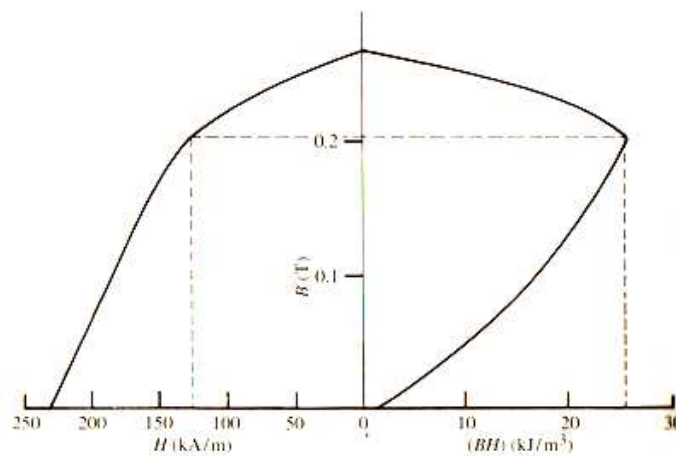


Figura 2.16. Determinación del producto de energía máximo $(BH)_{max}$ mediante la curva de desmagnetización de un material [7]

2.3.6. Micromagnetismo y procesos de coercividad en materiales magnéticos.

En 1940 W. F. Brown publicó su teoría micromagnética en la que conjuntó la descripción cuántica microscópica y la teoría electromagnética de Maxwell para susceptibilidades y permeabilidades de medios continuos. Con este formalismo micromagnético es posible calcular la distribución de equilibrio de la magnetización M en cualquier material magnético, así como la dinámica de la magnetización en términos del campo externo H .

Para la descripción micromagnética del proceso de magnetización en un material, se considera inicialmente su energía libre de Gibbs ϕ_t , dada por [12]:

$$\phi_t = \phi_{ex} + \phi_K + \phi_H + \phi_S \quad (2.23)$$

Donde el primer término ϕ_{ex} corresponde a la energía de intercambio, el cual representa la alineación de los momentos magnéticos de forma paralela entre sí; el segundo término ϕ_K se asocia a la energía de anisotropía magnetocristalina, el cual hace que la magnetización M del material se oriente preferentemente a lo largo de la dirección de fácil magnetización; el tercer término es la energía de Zeeman ϕ_H , el cual tiende a rotar M paralela al campo aplicado H ; por último, la energía

magnetostática ϕ_s representa la interacción dipolar entre partículas o componentes microestructurales del material. El estado de equilibrio de la estructura magnética coincide con el mínimo de ϕ_s , el cual se calcula respecto a M sujeto a la restricción $M_{max} = M_s$. En general, se emplean métodos numéricos sofisticados para este tipo de cálculos [13]

Por otro lado, en un material magnético, la estructura de dominios produce una reducción de la energía magnetostática a expensas de un aumento leve en la energía de intercambio y de anisotropía asociada a los momentos magnéticos que conforman las paredes de dominio, los cuales no están orientados ni de forma paralela entre ellos ni a lo largo de la dirección de fácil magnetización. La acción de un campo externo H provoca que los momentos magnéticos dentro de un dominio roten en contra la anisotropía hacia la dirección de H , o en su defecto, puede causar una reconfiguración de dominios a fin de aumentar el volumen del material magnetizado en la dirección de H . Estos procesos pueden ocurrir mediante el desplazamiento de las paredes de dominio o mediante la nucleación y crecimiento de dominios nuevos cuya orientación coincida con la dirección de H .

En un material donde las paredes de dominio se mueven con facilidad, la energía libre magnética se reduce si dichas paredes pasan a través de regiones de magnetización no uniformes tales como aquellas en las que se presentan fluctuaciones de composición química, acumulación de esfuerzos, inclusiones, segundas fases no magnéticas o defectos estructurales. Para desplazar las paredes de dominio de estas regiones o zonas de anclaje, se debe realizar trabajo extra, es decir, aumentar la intensidad del campo aplicado H . La capacidad de anclaje de las zonas mencionadas depende de la magnitud local de la anisotropía magnética, y de la magnetización de saturación, así como del tamaño y forma de los centros de anclaje. El desplazamiento irreversible de las paredes de dominio de un centro de anclaje a otro sucede cuando la presión sobre la pared ejercida por H rebasa el campo de anclaje crítico H_p , el cual determina el campo coercitivo del material.

Por su parte, el proceso de nucleación de dominios (es decir, la formación de dominios nuevos) ocurre también en zonas de inhomogeneidad química o mecánica, 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 nuevos puede ocurrir de forma espontánea a fin de reducir la contribución de la energía magnetostática a la energía libre, o bien puede suceder por 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 , los modelos de coercividad por nucleación parten del hecho de que a campos externos H muy intensos, los granos alcanzan la saturación magnética en la que no hay paredes de dominio. En estas circunstancias, la inversión de la magnetización de las partículas define el campo coercitivo H_c , el cual coincide con H_N según [10]:

$$H_c = H_N = 2K/M_s \quad (2.24)$$

Esta ecuación predice valores de coercividad 3 o 4 veces más grandes que los observados experimentalmente, lo cual se conoce como la 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

$$H_c = H_N - NM_s \quad (2.25)$$

De acuerdo con el proceso de nucleación de dominios, la coercividad de materiales texturizados aumenta cuando la densidad de defectos disminuye.

En particular, para materiales policristalinos de tipo $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ con granos multidominios, en el marco del modelo de nucleación, H. Kronmüller propuso la siguiente ecuación para H_c [14] :

$$H_c = \alpha_K H_N^{\min} - N_{eff} M_s \quad (2.26)$$

Donde el término α_K incorpora la reducción en el campo de nucleación debida a valores de anisotropía K menores en la superficie de granos irregulares; N_{eff} representa un factor de desmagnetización 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° del resto, dado por [15]

$$H_N^{\min} = K/M_s \quad (2.27)$$

En el caso de materiales policristalinos de tipo $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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 [16, 17]

$$H_c = \alpha_K \alpha_{ex} H_N^{\min} - N_{eff} M_s \quad (2.28)$$

Donde el parámetro microestructural α_{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 $\alpha_K \alpha_{ex}$ puede tomar valores de entre 0.19 y 0.50 en aleaciones de NdFeB con contenidos variables de tierra rara (aleaciones subestequiométricas, estequiométricas y sobreestequiométricas)[16-18].

2.4. Materiales magnéticos duros base tierras raras-metal de transición.

Uno de los materiales más atractivos para fabricar imanes permanentes son aquellos compuestos por tierras raras (Nd, Pr, Sm), y metales de transición como Fe, Co ó Ni. Estos materiales son conocidos por sus muy altos campos coercitivos debidos principalmente a su enorme anisotropía magnetocristalina. El interés en este tipo de materiales comenzó en 1966 cuando Hoffer y Strnat reportaron que el YCo_5 tenía una constante de anisotropía inusualmente alta de hasta $5.5 \times 10^7 \text{ ergs/cm}^3$ [8]. Desde entonces se han observado coercitividads muy altas en sistemas tipo RECo_5 (donde RE es un elemento de tierra rara del grupo de los lantánidos) incluso en partículas excesivamente grandes para ser monodominios. Posteriormente, los esfuerzos por sintetizar un imán permanente más barato (es decir, sin contenido de cobalto) llevó al descubrimiento del compuesto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, el cual tiene como celda unitaria una estructura tetragonal (figura 2.17) con 68 átomos y seis sitios de hierro cristalográficamente distintos, dos diferentes sitios de la tierra rara y uno de boro. Esta misma estructura $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ se forma para todas las tierras raras. La temperatura de Curie de éste compuesto se determinó en 310°C .

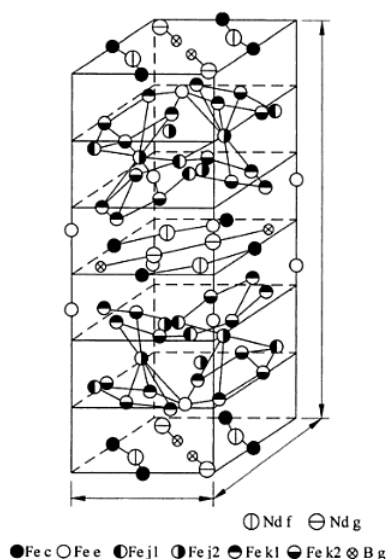


Figura 2.17. Celda tetragonal del compuesto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [5].

Una forma de obtener aleaciones magnéticas duras base $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ policristalinas es en forma de cintas metálicas mediante el método de “melt spinning” (ver Capítulo 1) en el que se pueden obtener diferentes valores de $(BH)_{\text{max}}$ para diferentes velocidades tangenciales v_T del disco giratorio o sustrato [1]. Por ejemplo, se pueden alcanzar valores de hasta $(BH)_{\text{max}}=14 \text{ MGOe}$ para v_T de entre 15 y 20 m/s, como se muestra en la figura 2.18 [1]. Resultados similares se han observado para aleaciones $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [1].

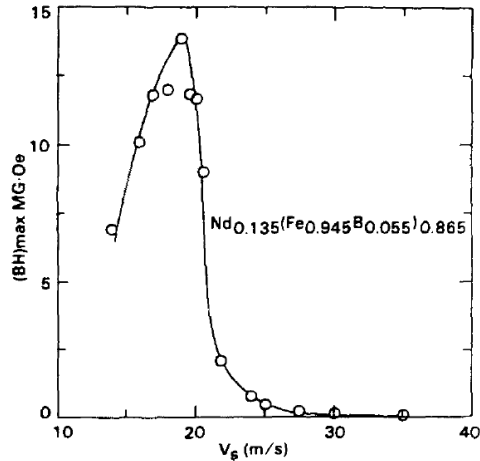


Figura 2.18. Producto $(BH)_{max}$ a temperatura ambiente vs. velocidad del sustrato en las muestras de $Nd_{0.135}(Fe_{0.945}B_{0.055})_{0.865}$ durante el proceso de melt spinning. [1]

Las aleaciones magnéticas duras preparadas mediante melt-spinning pueden presentar tres tipos de curvas de histéresis según la microestructura y la composición química que tengan:

1. Histéresis muy anchas con campos coercitivos muy altos (>1000 kA/m) y remanencias medianas (< 0.8 T) para composiciones sobre-estequiométricas $Nd_{14}Fe_{80}B_6$, cuya microestructura policristalina contiene granos nanométricos (< 100 nm) desacoplados por una fase paramagnética propiciada por el exceso en el contenido de tierra rara de la aleación.
2. Remanencias altas (entre $0.8 - 0.9$ T) y campos coercitivos altos (entre 700 y 1000 kA/m) para composiciones estequiométricas $Nd_{12}Fe_{82}B_6$, cuya microestructura policristalina contiene granos nanométricos (< 40 nm) con fuerte interacción de intercambio fuerte entre ellos.
3. Remanencias muy altas (> 0.9 T) y campos coercitivos intermedios (< 700 kA/m) para composiciones sub-estequiométricas $Nd_{10}Fe_{84}B_6$ en aleaciones con microestructuras policristalinas nanocompuestas α -Fe/ $Nd_2Fe_{14}B$. La presencia de la fase α -Fe (< 20 nm) en combinación con la fase $Nd_2Fe_{14}B$ (< 40 nm) contribuye al mejoramiento notable de la remanencia y el producto de energía máximo.

En este tipo de aleaciones se ha reportado que conforme el tamaño de los granos disminuye, se favorece la interacción de intercambio entre los momentos magnéticos superficiales de granos vecinos, lo que resulta en un aumento de la magnetización de remanencia y en consecuencia, del producto de energía máximo. En contraste, el campo coercitivo disminuye debido a que el acoplamiento intergranular facilita la rotación coherente de los momentos magnéticos durante el proceso de desmagnetización.

Por otro lado, Coerhoon y colaboradores sintetizaron materiales magnéticos duros nanocompuestos novedosos que contenían una fase magnéticamente suave y otra dura [6]. Este material fue preparado también por melt-spinning en forma de cintas. En estas aleaciones se observaron, además de la fase dura $Nd_2Fe_{14}B$, las fases secundarias Fe_3B y α -Fe. Las propiedades magnéticas logradas en estas aleaciones fueron las siguientes: una inducción de remanencia $B_r=1.2$ T y un producto de energía máxima $(BH)_{max}=86.4$ kJ/m³ [6].

A nivel teórico, Kneller y Hawig [11] propusieron un modelo de acoplamiento de intercambio para un material magnético compuesto de granos de fase dura y suave. La fase dura contribuye a la coercitividad del material, mientras que la fase suave contribuye a la magnetización de saturación y a la temperatura de Curie del material. Para que exista el acoplamiento de intercambio entre granos de estos dos tipos de fases, los granos de la fase suave deben tener un tamaño del orden del espesor de la pared de los dominios de la fase dura. La longitud de interacción que representa el espesor de la pared hace que los vectores de magnetización de ambas fases permanezcan alineados durante el proceso de desmagnetización, lo cual explica que el cociente M_r/M_s sea más alto que el predicho por el modelo de Stoner-Wohlfarth para partículas monodominio que no interactúan entre ellas. Para el caso de las fases $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (dura) y $\alpha\text{-Fe}$ (suave) la longitud de interacción para el acoplamiento de intercambio intergranular es de 4.87 nm [11]

Por otro lado, cabe señalar que en el proceso de melt-spinning, la muy alta velocidad de enfriamiento favorece una alta frecuencia de nucleación para las fases $\alpha\text{-Fe}$ y $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, lo cual produce estructuras con granos de orden nanométrico, gracias a los cuales se tienen propiedades magnéticas óptimas [6]. Sin embargo, este proceso tiene algunas desventajas prácticas, como por ejemplo, las fluctuaciones que se presentan en el grosor de las cintas metálicas, lo cual puede modificar la microestructura y, por lo tanto, las propiedades de la aleación. Para evitar eso, se puede llevar a cabo un proceso alternativo en el que la muestra se sobreenfría de manera que la aleación resultante sea amorfa (es decir, cuyos átomos carezcan de orden atómico periódico de largo alcance) para después devitrificarla mediante un tratamiento térmico o recocido. En particular, cuando se trata de la precipitación de las fases $\alpha\text{-Fe}$ y $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, el proceso de formación de la microestructura empieza con el crecimiento de los granos $\alpha\text{-Fe}$, los cuales tienden a aumentar rápidamente por encima de los 100 nm, lo que estropea el intercambio magnético intergranular y por ende, el desempeño magnético del material. Para resolver este inconveniente, se agregan en baja proporción ($< 5\% \text{at}$) elementos refractarios insolubles en Fe (como Nb o Zr) los cuales limitan eficientemente el crecimiento tanto de los granos $\alpha\text{-Fe}$ como de la fase dura $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [6]. Esta estrategia ha funcionado muy bien en aleaciones $\text{Nd}_8\text{Fe}_{82-x}\text{Nb}_x\text{B}_{10}$ [3] en las que se reportó un aumento notorio en el valor de campo coercitivo y en el producto $(BH)_{\text{max}}$ conforme aumentaba el contenido de Nb, como se ilustra en la Fig.2.19. Las fases encontradas en estas aleaciones fueron $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\alpha\text{-Fe}$ y Fe_3B [3]

En general, la combinación de fases suaves y duras da lugar a que las propiedades magnéticas como la remanencia, la magnetización de saturación, el campo coercitivo y el producto de energía máxima aumenten. En el caso de la fase suave $\alpha\text{-Fe}$, su alta magnetización de saturación contribuye a mejorar el desempeño magnético de la aleación compuesta. Por su parte, la fase dura $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ fomenta la anisotropía magnetocristalina del material y por ende, el desarrollo de campos coercitivos altos.

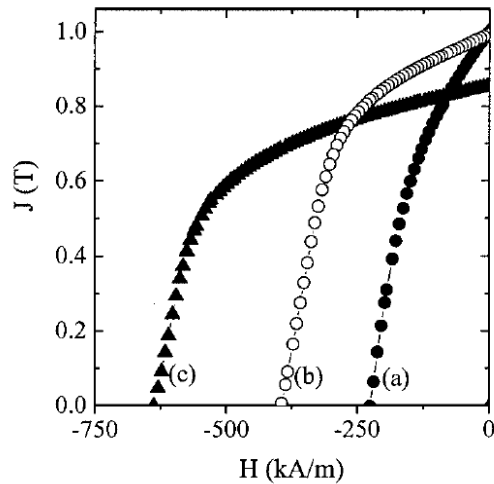


Figura 2.19. Curvas de desmagnetización para aleaciones $\text{Nd}_8\text{Fe}_{82-x}\text{Nb}_x\text{B}_{10}$: a) $x = 0$, b) $x = 2$ y c) $x = 4$. [3]

Referencias

- [1] Croat J. J., et. al., J. Appl. Phys., 55 (1984) 6.
- [2] Croat J. J., et. al., J. Appl. Phys. 69 (1991), 8.
- [3] Betancourt I., Davies H. A., Appl. Phys. L, 87, (2005), 162516.
- [4] Betancourt I., Acta Materialia, 56 (2008), 4890.
- [5] I. Betancourt, Rev. Mex. Fis, 48(2002)283.
- [6] LIU Y. et. al., *Handbook of advanced magnetic materials* vol. 1, Springer, USA- 2006, pp. 115.
- [7] Valenzuela R., *Magnetic Ceramics*, Cambridge University Press, Gran Bretaña-1994, pp.98.
- [8] Cullity B. D., C. D Graham., *Introduction to Magnetic Materials*, 2a ed., Wiley- IEEE Press, E.U.A.-2009, pp. 87, 477.
- [9] Reitz F., Et. al., *Foundations of electromagnetic theory*, 1993
- [10] Kronmüller H., Fähnle M., *Micromagnetism and the Microstructure of Ferromagnetic Solids*, Cambridge University Press, 2003.
- [11] E. F. Kneller and Hawing, IEEE Trans Magn, 27 (1991) 3588.
- [12] T. Schrefl, F.Fidler, *Concise encyclopedia of magnetic & superconducting materials*, K.H.J. Buschow (Editor). Amsterdam, Elsevier, 2005.
- [13] J. Fidler, T. Schrefl, *J Phys D:Appl Phys* 33 (2000) R135.
- [14] H. Kronmuller, K.D. Durst, M. Sawaga, J. Magn. Magn. Mater. 74 (1988) 291.
- [15] G. Martinek, H. Kronmuller, J. Magn. Magn. Mater. 86 (1990) 177.
- [16] M. Seeger, D. Kohler, H. Kronmuller, J. Magn. Magn. Mater. 130 (1994) 165.
- [17] J. Bauer, M. Seeger, H. Kronmuller, J. Magn. Magn. Mater. 139 (1995) 323.
- [18] J. Bauer, M. Seeger, A. Zern, H. Kronmuller, J. Appl. Phys. 80 (1996) 1667.

3. Técnicas experimentales.

3.1. Obtención de aleaciones.

Se obtuvieron cintas metálicas de las composiciones $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$ y $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{82-x}\text{Nb}_2\text{B}_{6+x}$ (donde $x=0,2,4,6,8$) mediante la técnica de “melt spinning” (ver Capítulo 1) en atmósfera inerte de He a presión parcial de 1/3 atm, presión de eyección de 0.2 bar y velocidad tangencial $v_T = 30$ m/s del disco de cobre. El material se obtuvo en forma de hojuelas metálicas quebradizas con las siguientes dimensiones en promedio: 20μ de espesor, 3mm de ancho y 1cm de largo. Posteriormente, las aleaciones fueron sometidas a un tratamiento térmico de 700°C durante 10 minutos.

3.2. Difracción de rayos X.

Se obtuvieron difractogramas de rayos X de la muestra de referencia $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$ y de la serie de aleaciones $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{88-x}\text{Nb}_2\text{B}_x$ ($x=6,8,10,12,14$), mediante un difractómetro Siemens D5000 con ánodo de cobre y longitud de onda de $\lambda=1.540598\text{\AA}$ con corridas de 8 horas con un tamaño de paso de 0.01° en un intervalo de tiempo de 6.6s. El ángulo inicial fue de 15.0° y el ángulo final es de 80.0° .

3.2.1. Producción de rayos X.

Cualquier fuente de rayos X debe contener por lo menos una fuente de electrones, un alta diferencia de potencial que acelere los electrones y un ánodo metálico contra el cual se impacten los electrones, éste ánodo debe estar continuamente enfriado para que no se funda debido a que la mayor parte de la energía de las colisiones electrónicas se transforma en calor.

Un tipo de tubos de rayos X es que se utiliza más comúnmente: el tubo con filamento, el cual consiste en un tubo al vacío que aísla el ánodo del cátodo. El cátodo es un filamento, generalmente de tungsteno y al ánodo es un bloque de cobre. Se conecta un extremo del transformador de alto voltaje al cátodo y el otro a tierra; el ánodo tiene conexión a un conducto lleno de agua que lo enfría. El filamento se calienta con una corriente de donde se emiten los electrones los cuales son conducidos al ánodo por la diferencia de potencial. Además el cátodo, generalmente está rodeado de una capa metálica que está al mismo potencial que éste y que tiene como función enfocar a los electrones que se trasladan al objetivo (al ánodo). Una vez que los rayos X se producen en el ánodo, éstos salen del tubo por dos o más ventanas generalmente hechas de berilio debido a que el material del que estén hechas las ventanas debe ser transparente a los rayos X.

Es posible operar un tubo de rayos X con una fuente de corriente AC debido a que el tubo mismo tiene propiedades de rectificador de onda.

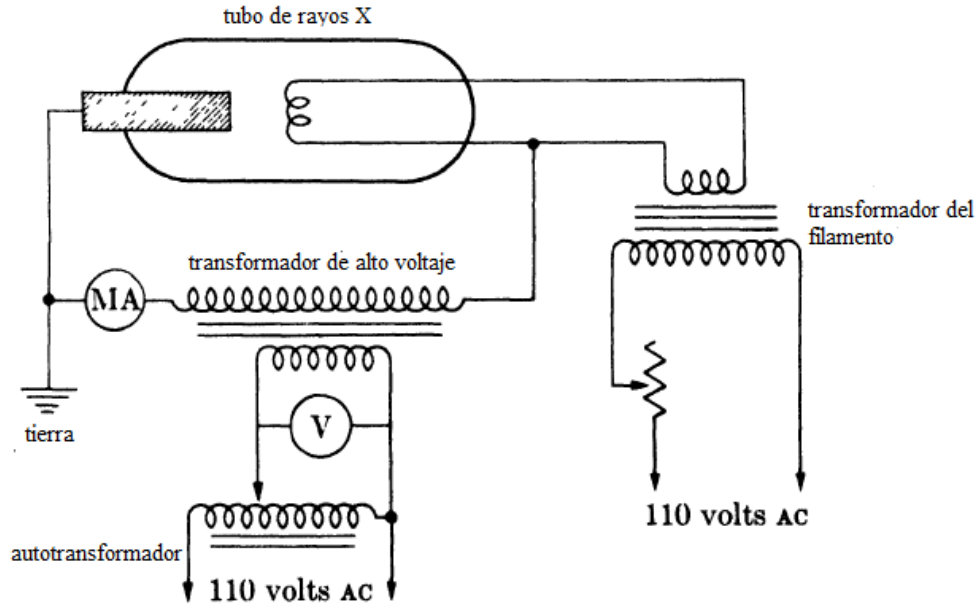


Figura 3.1. Diagrama simplificado de un tubo con filamento autorectificador.

Los principales medios para detectar rayos X son pantallas fluorescentes, películas fotográficas y la ionización que se produce en una cámara de gas.

3.3. Propiedades magnéticas.

Para determinar las propiedades magnéticas de las aleaciones obtenidas se utilizó un Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM, por sus siglas en inglés) marca LDJ a 4000 kA/m de campo aplicado. Se hicieron hasta cuatro curvas de histéresis por composición para obtener los valores promedios de M_s , M_r , H_c y $(BH)_{max}$. Las curvas “recoil” se obtuvieron en un VSM marca LDJ a 1000kA de campo aplicado máximo.

La técnica de magnetometría de muestra vibrante está basada en el flujo magnético variable producido por una muestra magnetizada que vibra como se esquematiza en la figura 3.2. Es decir, se basa en la ley de inducción de Faraday. La muestra oscila sinusoidalmente y la oscilación de la muestra magnetizada induce una fuerza electromotriz en las bobinas de detección. El potencial inducido está dado por:

$$V = -na \frac{d(B_a + B_m)}{dt} \quad (3.1)$$

Donde B_a es el campo constante en el tiempo producido por el electroimán y $B_m = gm$ donde m es el momento magnético de la muestra y g es una función de la posición de la muestra. Como el movimiento de la muestra es sinusoidal, se toma $g = Ake^{i\omega t}$ como:

$$V = Akie^{i\omega t} m \quad (3.2)$$

donde $k = nah$ es una constante que depende de qué tan sensibles sean las bobinas de detección y A es la amplitud. Se puede escribir $K = Aike^{i\omega t}$ como una constante de calibración del magnetómetro y entonces escribir el potencial inducido como:

$$V=Km \text{ ó bien } V=vKM \quad (3.3)$$

donde v es el volumen de la muestra. En esta última expresión se puede observar la proporcionalidad directa entre el voltaje inducido y la magnetización de la muestra.

La corriente inducida es amplificada por un amplificador de tipo “lock in” que detecta frecuencias de vibración. El amplificador debe tener una señal de referencia a la frecuencia de la vibración del portamuestras. De igual manera el mecanismo oscilador está conectado a un amplificador el cual a su vez está conectado a un generador de funciones.

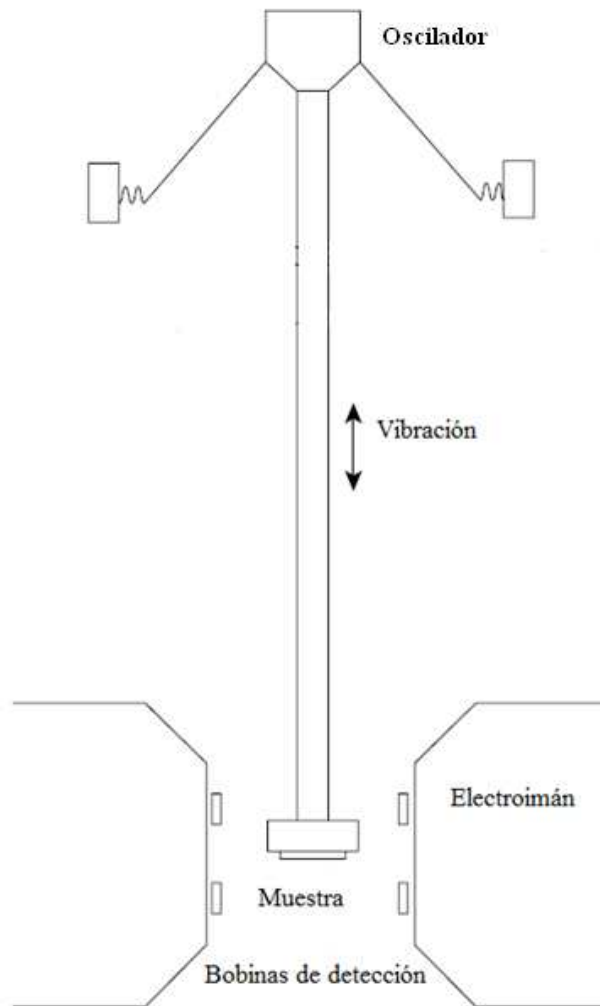


Figura 3.2. Esquema del Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM).

El sistema de vibración mecánico utiliza un motor con frecuencias de vibración que son menores a 100Hz y la amplitud de vibración de unos cuantos milímetros. El VSM mide el momento magnético de una muestra y por lo tanto la magnetización M . El VSM es versátil y muy sensible; puede detectar la magnetización de saturación de hasta 0.04mg de Fe [1]. Se utiliza para obtener curvas de histéresis y de magnetización pero también se pueden hacer estas mediciones variando la temperatura de la muestra.

Referencias.

- [1] Cullity B. D., Introduction to Magnetic Materials, 2^a ed., IEEE Press, E.U.A. 2009.
- [2] Buschow K. H. J., F. R. de Boer, Physics of Magnetism and Magnetic Materials.
- [3] Cullity B. D., S. R. Stock *Elements of X ray diffraction*, 2001.

4. Resultados y discusión.

4.1. Difracción de rayos X.

4.1.1. Aleación de referencia $Nd_{10}Fe_{84}B_6$

En la figura 4.1 se muestra el difractograma de la muestra de referencia $Nd_{10}Fe_{84}B_6$ en la que únicamente se identifican dos fases de acuerdo con la comparación hecha con fichas del JCPDS-International Centre of Diffraction Data: a) la fase principal $Nd_2Fe_{14}B$ (ficha 39-0473) con celda unitaria tetragonal que difracta en los ángulos que se indican en el Apéndice I y b) la fase α -Fe con celda unitaria cúbica que difracta en los ángulos que se indican en el mismo apéndice. El pico muy intenso de la fase α -Fe a $2\theta = 44.4^\circ$ indica un porcentaje muy alto de ésta en la muestra, de aproximadamente 30% del volumen [2]. No se observaron otras fases adicionales a éstas.

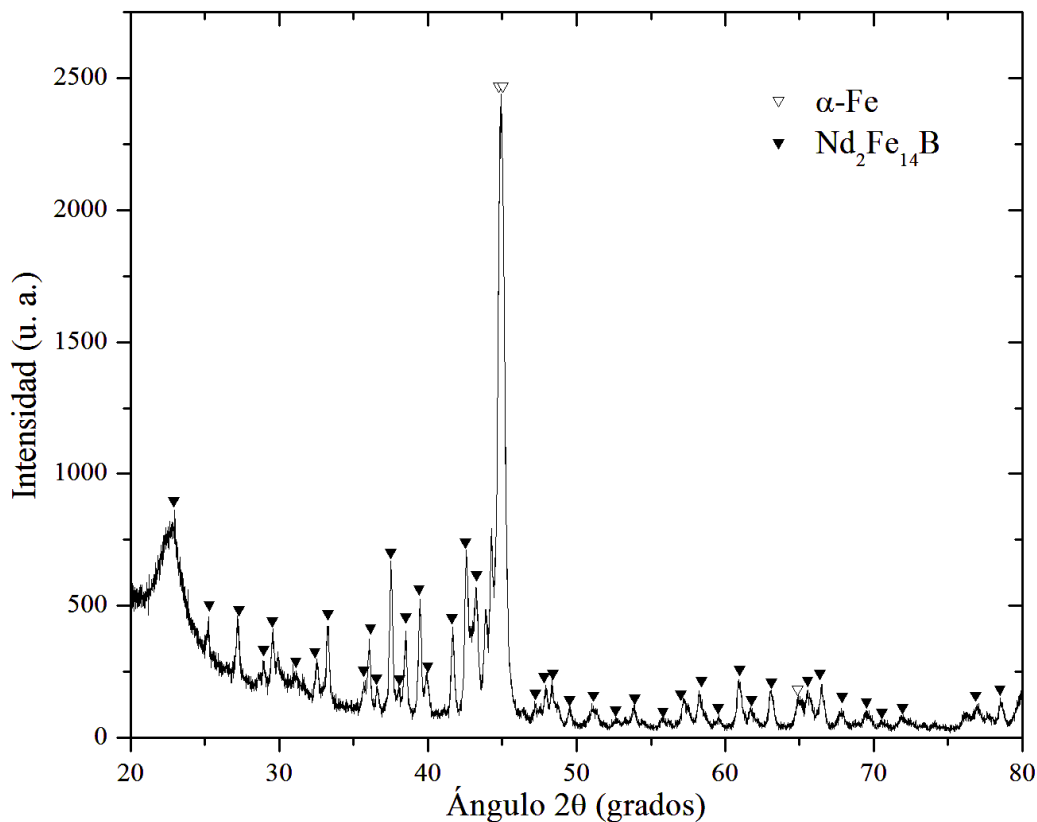


Figura 4.1. Difractograma obtenido para la muestra $Nd_{10}Fe_{84}B_6$. Se señalan los picos correspondientes a las fases de α -Fe y $Nd_2Fe_{14}B$ respectivamente.

Se calcularon los parámetros de celda de ambas fases de acuerdo a la siguiente metodología: Para la fase α -Fe se determinó la distancia interplanar a partir del ángulo 2θ del difractograma mediante la ley de Bragg, con la cual se calculó el parámetro de celda a de acuerdo a la ecuación 1.8 del capítulo I para una celda cúbica. De la ecuación 1.9 del mismo capítulo para una celda tetragonal, se pueden calcular los parámetros de celda a y c con las distancias interplanares para los ángulos 2θ obtenidas de los difractogramas de los índices de Miller correspondientes a los ángulos enlistados

en el Anexo I. Debido a que se trata una ecuación con dos incógnitas, se tomaron los valores de distancias interplanares para dos ángulos 2θ consecutivos para así obtener un sistema de dos ecuaciones. Se hizo lo mismo para todos los pares de ángulos 2θ y distancias interplanares consecutivos y finalmente se obtuvo un promedio de todos los valores de los parámetros de celda calculados. La incertidumbre asociada en este caso es la desviación estándar del conjunto de datos del que se calculó el promedio.

Para la fase principal $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (o fase magnéticamente dura) se obtuvieron los valores de $a=8.79 \text{ \AA} \pm 0.004 \text{ \AA}$ y $c=12.08 \text{ \AA} \pm 0.0001 \text{ \AA}$. Con estos datos se puede calcular el volumen de la celda unitaria como: $v = 933.10 \text{ \AA}^3 \pm 0.009 \text{ \AA}^3$. De acuerdo con la ficha 39-0473 (ver apéndice I), los valores de los parámetros de celda para esta fase son los siguientes. $a=8.8050 \text{ \AA}$ y $c=12.2050 \text{ \AA}$ y el volumen de la celda unitaria es de $v=946.2295 \text{ \AA}^3$. Por lo tanto el valor obtenido en los difractogramas de a es el 99.79% del valor reportado en la ficha; mientras que el de c es el 99.01% y el del volumen v de la celda es el 98.61%, lo cual nos indica una muy buena estimación de los parámetros de celda. Para la fase $\alpha\text{-Fe}$ se obtuvo a partir del difractograma el valor de: $a = 2.84 \pm 0.0022\% \text{ \AA}$ y un volumen de $v = 22.96 \pm 0.006\% \text{ \AA}^3$. De acuerdo con la ficha 06-0696, $a = 2.8664 \text{ \AA}$, el volumen de la celda unitaria es de $v=23.5510 \text{ \AA}^3$. Por tanto, el valor obtenido en los difractogramas de a es el 99.17% del valor reportado en la ficha mientras que el valor del volumen de la celda unitaria obtenido de los difractogramas es del 97.53% del reportado en la ficha, lo cual nos indica también una muy buena estimación de los parámetros de celda.

Mediante la fórmula de Scherrer (ecuación 1.12, capítulo I), y con los ángulos medidos de los difractogramas, se estimó el tamaño de grano T de cada fase como sigue:
 $T_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}} = 70.6 \pm 0.00012\%nm$ y $T_{\alpha\text{-Fe}} = 35.5 \pm 0.00024\%nm$.

4.1.2. Serie $Nd_{10}Fe_{82-x}Nb_2B_{6+x}$

En la figura 4.2 se muestran los difractogramas correspondientes a la serie de aleaciones con contenido variable de boro $Nd_{10}Fe_{82-x}Nb_2B_{6+x}$, en las que se identifican tres fases de acuerdo con la comparación hecha con fichas del JCPDS-International Centre of Diffraction Data (Apéndice I): la fase principal $Nd_2Fe_{14}B$, la fase suave α -Fe y otra fase suave Fe_3B (ficha 39-1315) con celda unitaria tetragonal que difracta en los ángulos indicados en el Apéndice I. No se observaron otras fases adicionales a éstas.

También en la figura 4.2 se puede observar que a medida que aumenta la cantidad de B en la serie $Nd_{10}Fe_{82-x}Nb_2B_{6+x}$, aumenta la intensidad del pico asociado a la fase de Fe_3B y también la intensidad de los picos asociados a la fase dura $Nd_2Fe_{14}B$, a diferencia de la intensidad del pico asociado a la fase α -Fe, la cual va disminuyendo progresivamente. Se calcularon los parámetros de celda de las fases α -Fe y $Nd_2Fe_{14}B$ con la metodología descrita en la sección anterior. No se calcularon para la fase de Fe_3B debido a que en los difractogramas no se obtiene más que la distancia interplanar para un ángulo 2θ y se necesitan al menos dos. Las figuras 4.3 y la tabla 4.4 son gráficas comparativas de los parámetros de celda y del volumen de celda para las fases α -Fe y $Nd_2Fe_{14}B$ respectivamente.

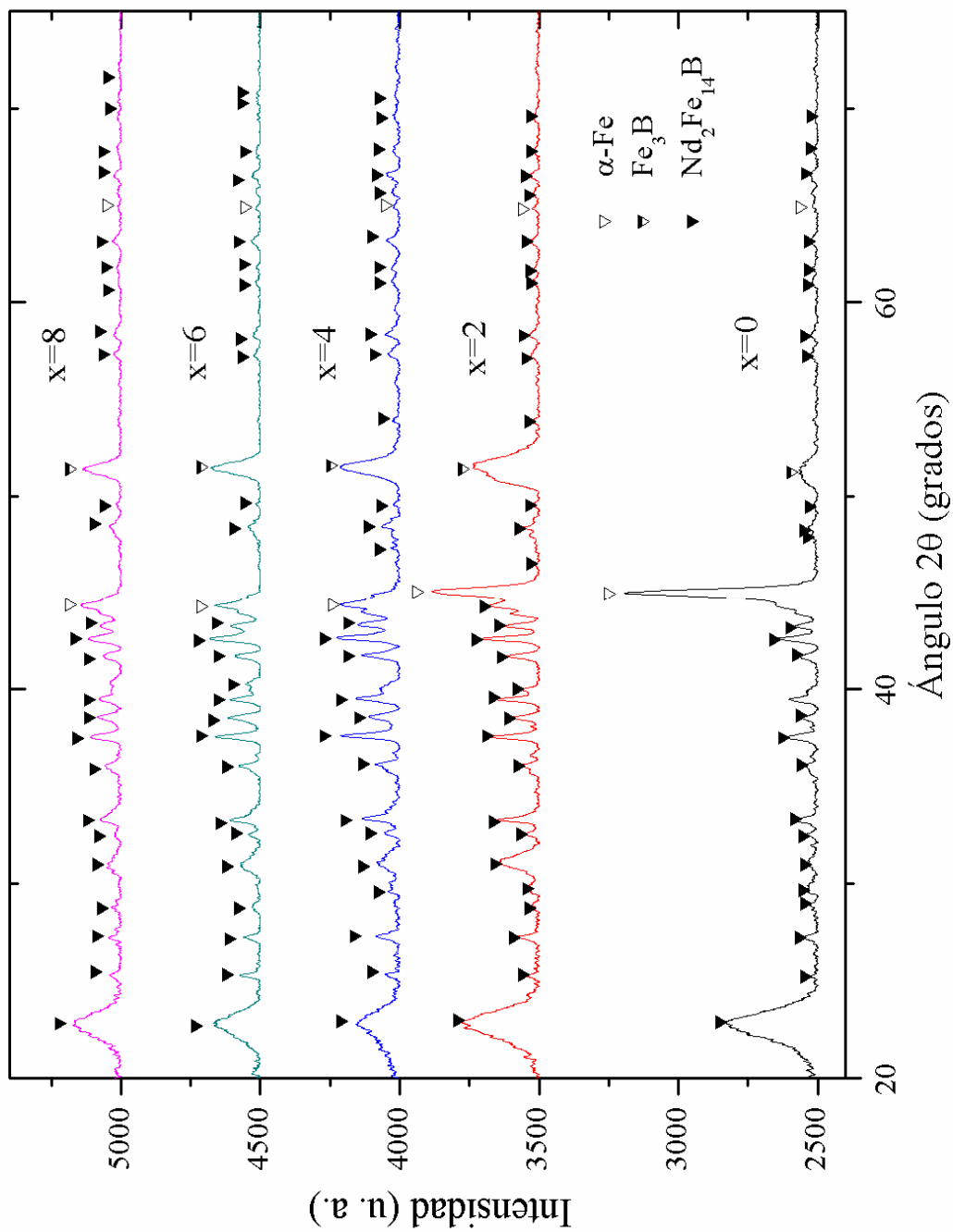


Figura 4.2. Difractogramas obtenidos para la serie de aleaciones $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{82-x}\text{Nb}_2\text{B}_{6+x}$. Se señalan los picos correspondientes a las fases de $\alpha\text{-Fe}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ y Fe_3B respectivamente.

En la figura 4.3 puede observarse que el tamaño del parámetro de celda a se mantiene casi constante para las diferentes cantidades de B en la serie. De la misma forma el volumen de la celda unitaria varía muy poco a lo largo del intervalo de %at B, presentando un leve disminución para la muestra $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{74}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$.

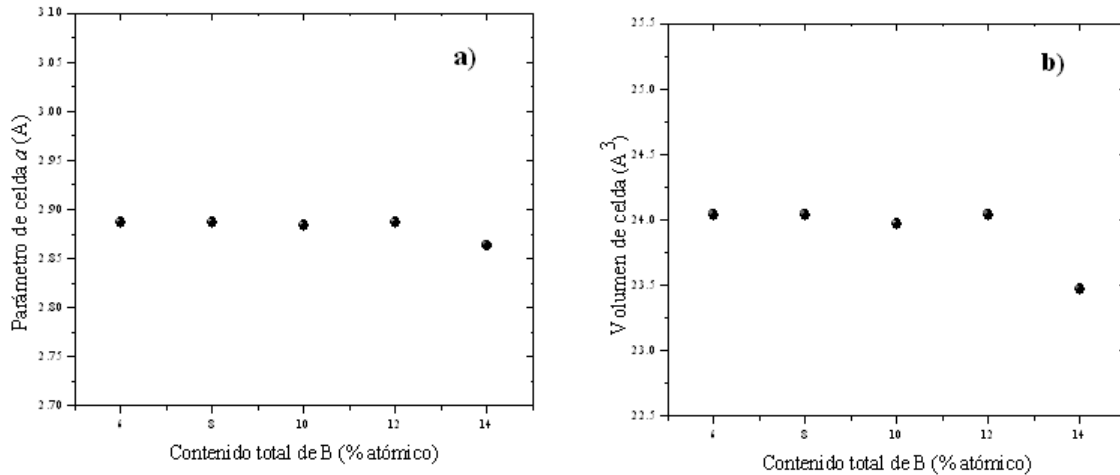


Figura 4.3. a) Parámetro de celda a de la celda unitaria de la fase α -Fe en función de la cantidad de B en la serie de aleaciones $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{82-x}\text{Nb}_2\text{B}_{6+x}$ b) Volumen de la celda unitaria para la fase α -Fe en función de la cantidad de B en la misma serie. La incertidumbre asociada a cada punto no se alcanza a visualizar debido a que la barra de error es más pequeña que el símbolo usado para cada dato (ver Apéndice II).

Por su parte, en la figura 4.4 a) puede observarse que el parámetro de celda a para la fase dura de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ presenta variaciones pequeñas de hasta un 1.5%. En la parte b) puede observarse que el parámetro de celda c presenta también variaciones moderadas de hasta 9.2 % en $x=2$. Estas variaciones se reflejan en el volumen calculado de la celda unitaria, la cual presenta un máximo también en $x=2$ con una variación porcentual del 6.7%.

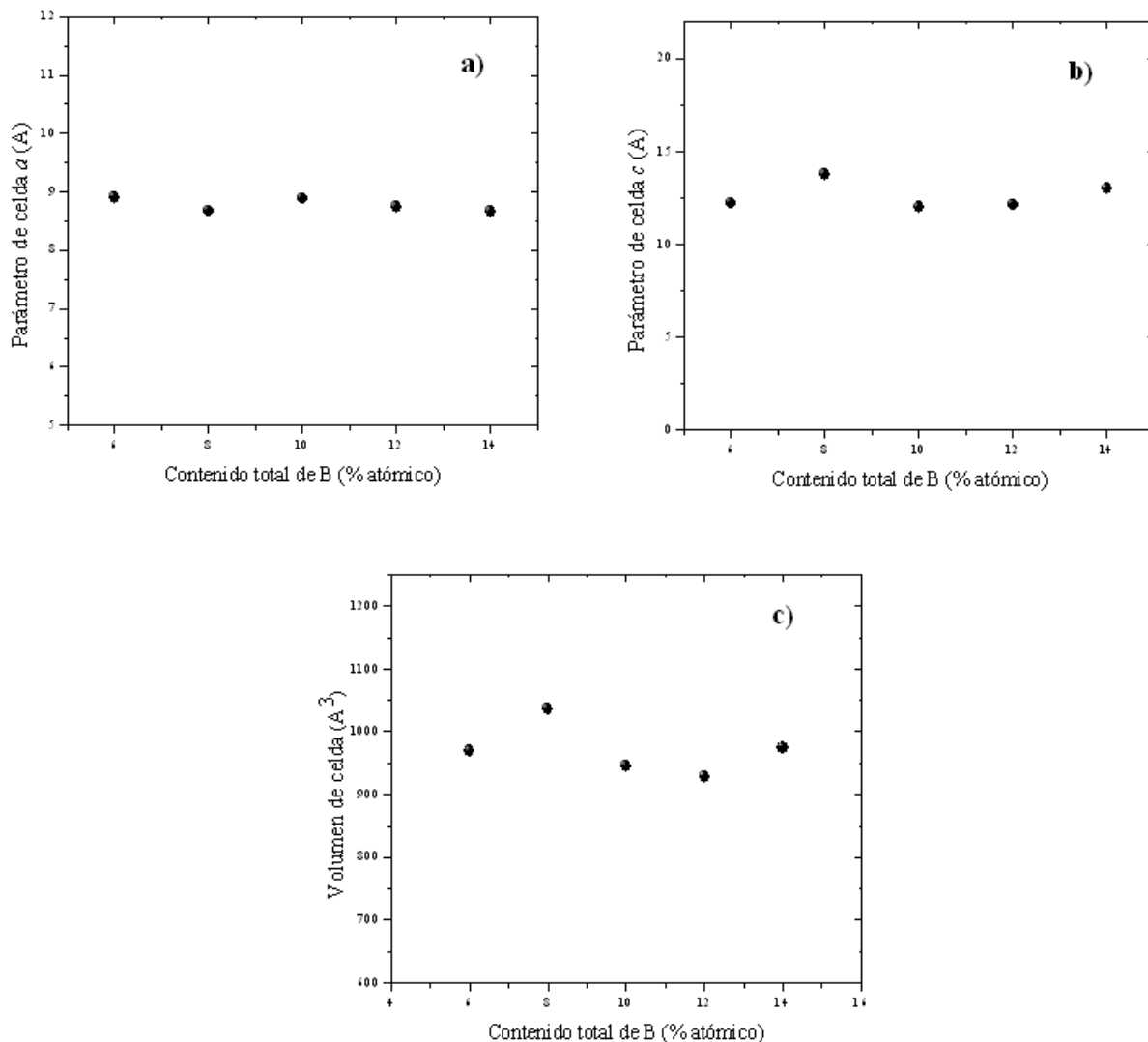


Figura 4.4. a) Parámetro de celda a de la fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ en función de la cantidad de boro en las muestras $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{82-x}\text{Nb}_2\text{B}_{6+x}$. b) Parámetro de celda c de la fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ en función de la cantidad de boro. c) Volumen de la celda unitaria de la fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ en función de la cantidad de B. La incertidumbre asociada a cada punto no se alcanza a visualizar debido a que la barra de error es más pequeña que el símbolo usado para cada dato (ver Apéndice II).

Los tamaños de grano para las fases de α -Fe, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ y Fe_3B se estimaron mediante la fórmula de Scherrer (Capítulo I). La figura 4.5 muestra las gráficas del tamaño de grano en función de la cantidad de B en la serie de composiciones $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{82-x}\text{Nb}_2\text{B}_{6+x}$.

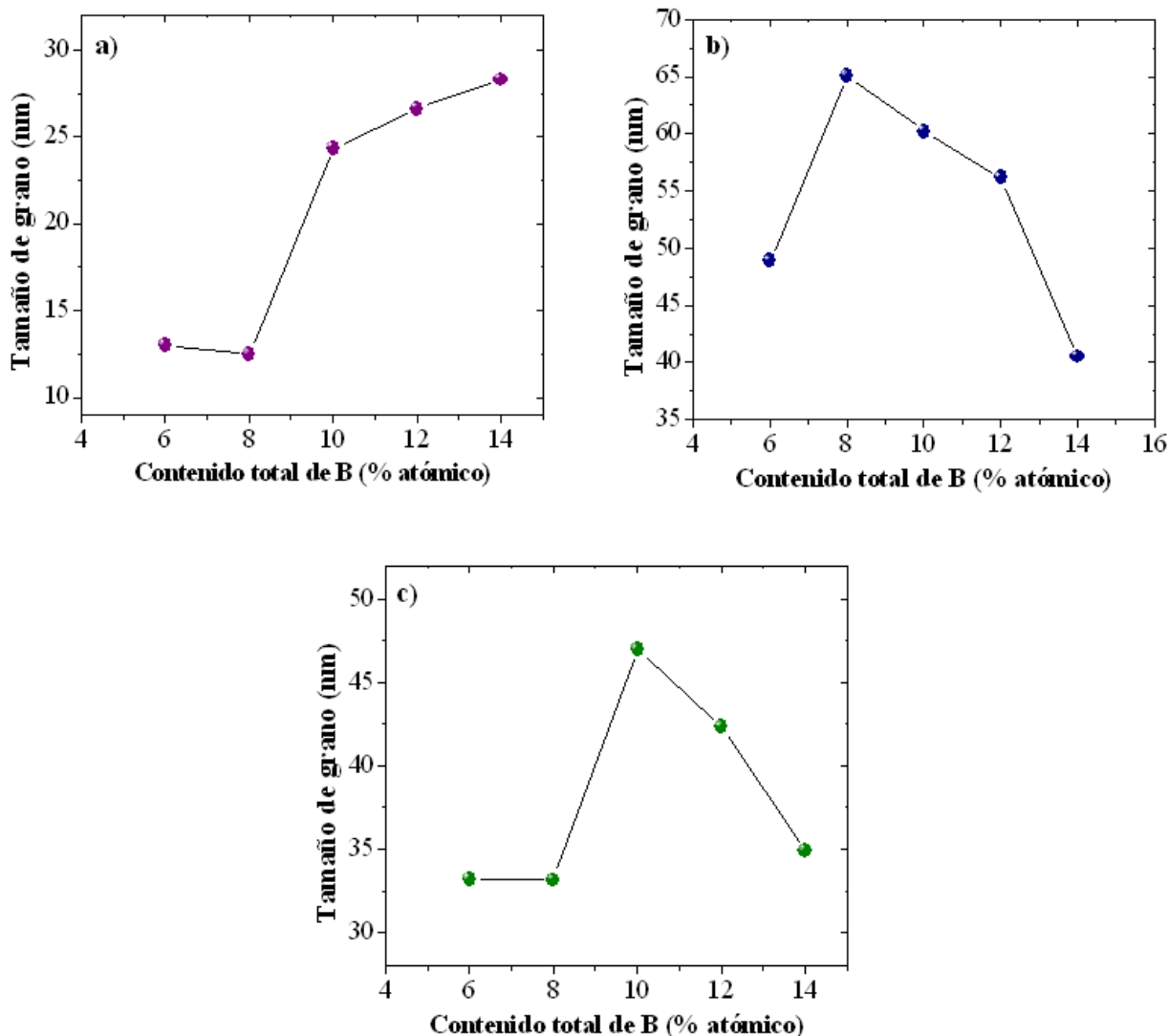


Figura 4.5 Tamaños de grano promedios para la serie de aleaciones $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{82-x}\text{Nb}_2\text{B}_{6+x}$. en función de la cantidad de B a) α -Fe. b) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ c) Fe_3B . La incertidumbre asociada a cada punto no se alcanza a visualizar debido a que la barra de error es más pequeña que el símbolo usado para cada dato (ver Apéndice II).

En la figura 4.5 a) se observa que el tamaño de grano para la fase α -Fe inicia con valores pequeños de alrededor de 13 nm en las composiciones iniciales %at B = 6 y 8, para luego aumenta paulatinamente hasta un máximo de 29 nm en la composición $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{74}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$. Por su parte, en 4.5 b) se observa que el tamaño de grano de la fase dura $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ presenta un valor máximo de 65 nm para la composición $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{80}\text{Nb}_2\text{B}_8$, para luego disminuir hasta alcanzar hasta 40 nm para el contenido de B = 14 at%. Finalmente en c) se puede observar que el tamaño de grano para la fase suave Fe_3B inicia en 33 nm para las composiciones iniciales %at B = 6 y 8, para después alcanzar un máximo en la composición $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{78}\text{Nb}_2\text{B}_{10}$. Posteriormente el tamaño de grano decrece progresivamente para contenidos de Boro > 10 %at.

Los resultados obtenidos para el tamaño de grano de la fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ en todas las composiciones, indican que se trata de partículas monodominio, ya que según la ecuación 2.20, para todas las

composiciones consideradas, el tamaño de grano es muy inferior al diámetro crítico para partículas monodominio de la fase de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, el cual es $D_{\text{crit}}^{\text{do}} = 196 \text{ nm}$. Por otro lado, para la fase $\alpha\text{-Fe}$ se observa que, de acuerdo a la ecuación 2.28 se pasa de partículas monodominio para cantidades de B de hasta 8% (ver figura 4.5 a)) a partículas multidominio para porcentajes de B mayores o igual a 10%. Este comportamiento coincide con el aumento significativo observado del campo coercitivo debido a su efecto sobre el acoplamiento intergranular, como se discutirá mas adelante.

4.2. Caracterización magnética.

4.2.1. Magnetometría de muestra vibrante.

Aleación de referencia $Nd_{10}Fe_{84}B_6$.

En la figura 4.6 se muestra la curva de histéresis M vs H correspondiente a la aleación de referencia $Nd_{10}Fe_{84}B_6$, en la que se obtuvieron las siguientes propiedades magnéticas: magnetización de saturación $M_s=1.49$ T, magnetización de remanencia $M_r=0.98$ T, campo coercitivo $H_c=497$ kA/m y producto de energía máximo $(BH)_{max}=107$ kJ/m³. Aunque el cociente $M_r/M_s = 0.65 > 0.5M_s$ es indicativo del acoplamiento de intercambio intergranular entre partículas monodominio (según el modelo de Stoner-Wolfarth) el bajo valor de campo coercitivo esta determinando un producto de energía también bajo. Las propiedades observadas son consistentes con aquellas observadas en aleaciones similares [2,3]

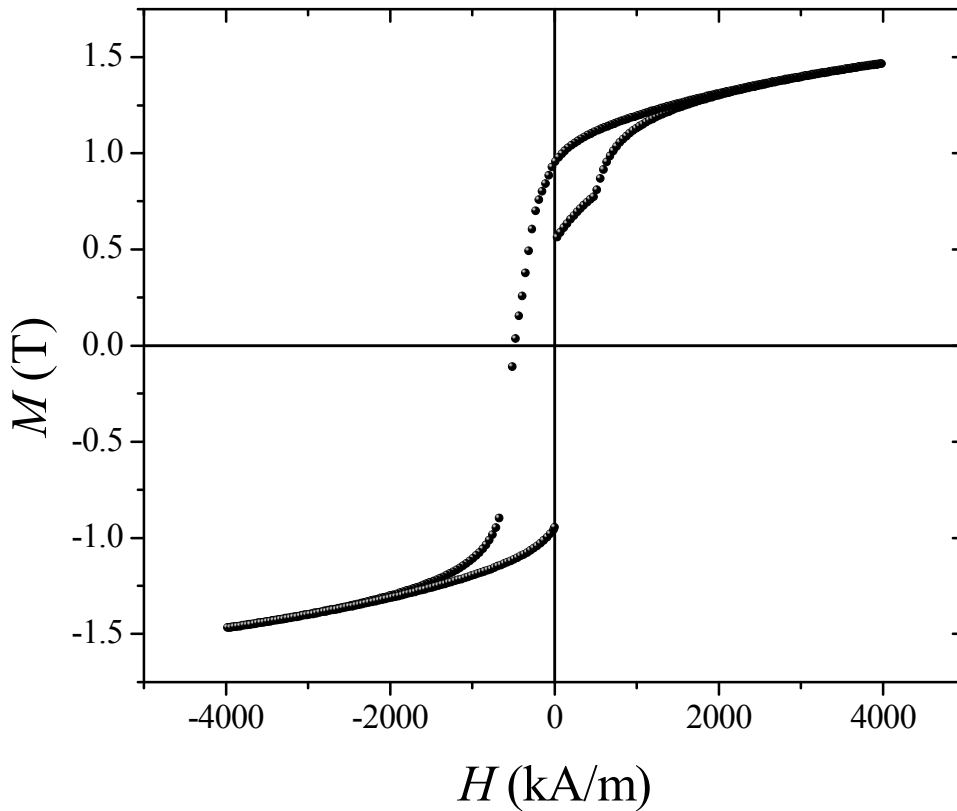


Figura 4.6. Curva de histéresis para la aleación de referencia con composición $Nd_{10}Fe_{84}B_6$.

Serie $Nd_{10}Fe_{82-x}Nb_2B_{6+x}$.

En la figura 4.7 se muestran las curvas de histéresis promedio para todas las composiciones $Nd_{10}Fe_{82-x}Nb_2B_{6+x}$ ($x=0, 2, 4, 6, 8$)

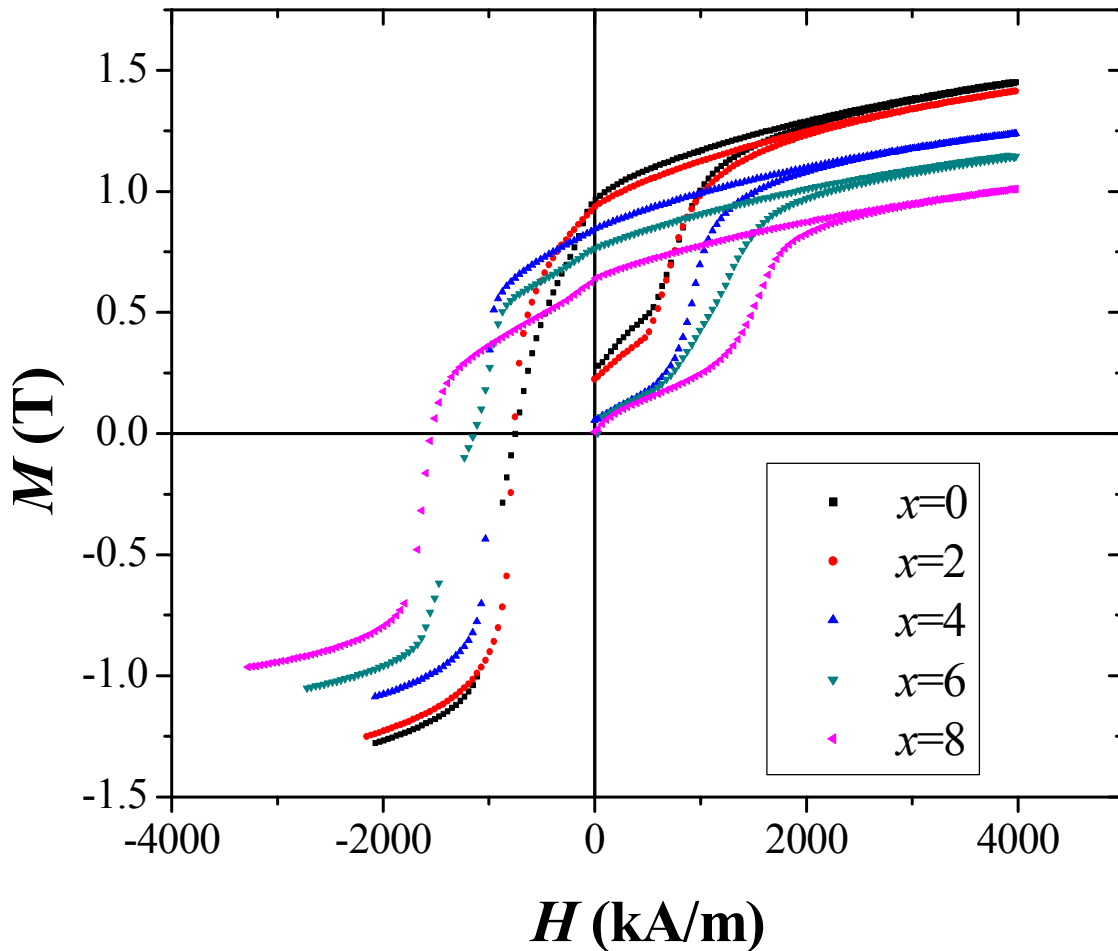


Figura 4.7. Curvas de histéresis para las composiciones $Nd_{10}Fe_{82-x}Nb_2B_{6+x}$ con ($x=0, 2, 4, 6, 8$) respectivamente.

En la figura 4.7 se puede observar que a medida que x aumenta, las curvas de histéresis presentan valores de H_c más grandes, es decir, el material se va endureciendo magnéticamente. Por el contrario, M_s y M_r disminuyen conforme se añade B a las composiciones. Estas tendencias se ilustran en las gráficas comparativas de la figura 4.8.

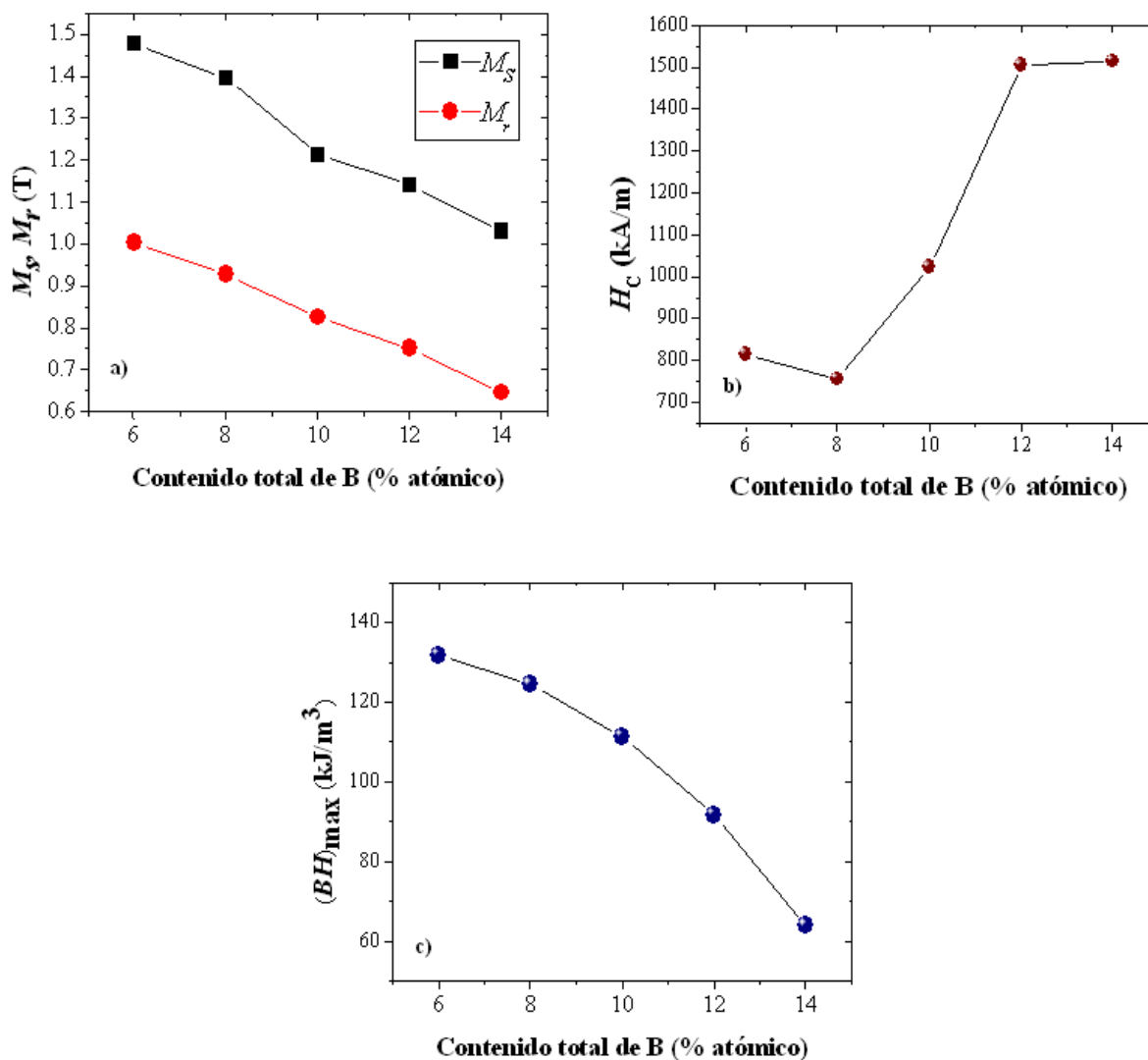


Figura 4.8. Propiedades magnéticas para la serie de aleaciones $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{82-x}\text{Nb}_2\text{B}_{6+x}$ en función del contenido de boro: a) Magnetización de saturación y de remanencia M_s , M_r b) Campo coercitivo H_c c) Producto de energía máximo $(BH)_{\max}$

La disminución de la magnetización de saturación M_s esta asociada a la disminución de la fracción de volumen de la fase α -Fe conforme aumenta el contenido de B (como se describió en la sección 4.1). La fase α -Fe posee una M_s muy alta (de 2.2 T) en comparación con la M_s de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (de 1.6 T) y de Fe_3B (de 1.6 T a 298 K) [5] por lo que al ir aumentando la fracción de volumen de Fe_3B a expensas de las otras dos, se produce una disminución de M_s . Por su parte, la reducción de la remanencia M_r se puede atribuir a un proceso de desacoplamiento magnético entre las fases presentes, como consecuencia del crecimiento del tamaño de grano de las fases suaves (α -Fe y Fe_3B) y del aumento de Fe_3B en detrimento de las otras dos. En la figura 4.9 se muestran los valores de M_r/M_s para los diferentes porcentajes atómicos de B y se observa que a medida que la cantidad de B aumenta, el cociente M_r/M_s disminuye hasta un valor mínimo en $x=8$ de $M_r/M_s=0.62$.

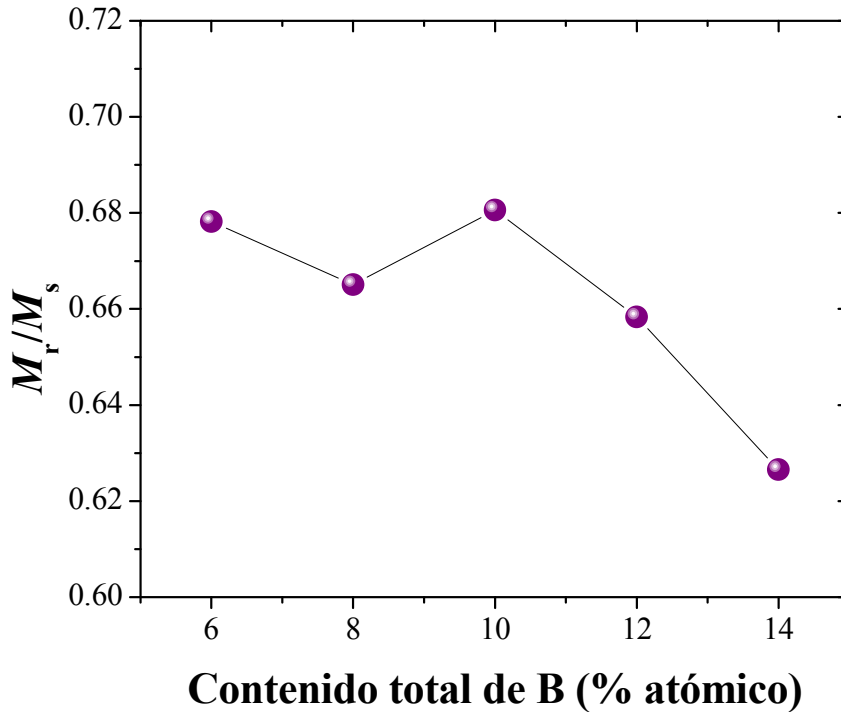


Figura 4.9. M_r/M_s vs. contenido total de B.

Este desacoplamiento intergranular con el aumento del B en las aleaciones repercute también en el aumento progresivo de H_c (Fig. 4.8 b), el cual llega hasta valores excepcionales de casi 1500 kA/m, los cuales son muy difíciles de lograr en aleaciones con menos del 12%at RE [4]. Por su parte, la disminución de M_r afecta directamente al producto $(BH)_{max}$, por lo que éste último va disminuyendo progresivamente su valor. A pesar de ello, hasta un contenido de B de 10 %at, $(BH)_{max}$ presenta valores muy aceptables, por encima de 110 kJ/m³, lo cual representa mejoramientos notables en esta propiedad en comparación con aleaciones similares [2,3].

El acoplamiento de intercambio produce una respuesta reversible durante la desmagnetización del material a campos bajos. Este efecto se ilustra en la figura 4.10 para la composición Nd₁₀Fe₇₈Nb₂B₁₀ en la que se observan ciclos menores de desmagnetización (conocidos como curvas de “recoil”) muy estrechos para campos aplicados bajos $H (< 5000 \text{ Oe})$. Conforme H aumenta su intensidad, los ciclos menores se van abriendo, lo que refleja la rotación irreversible de momentos magnéticos [3].

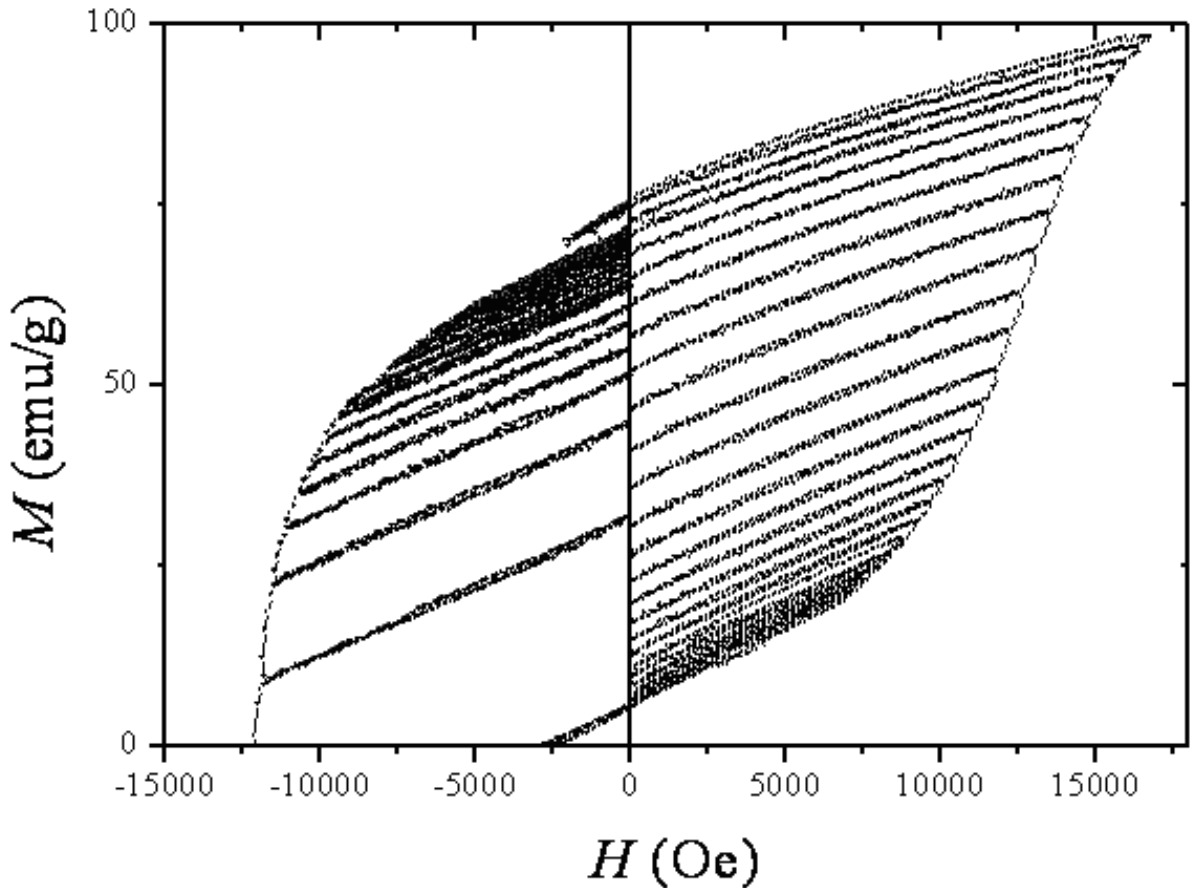


Figura 4.10. Curvas recoil de la aleación con composición $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{78}\text{Nb}_2\text{B}_{10}$.

El acoplamiento intergranular de intercambio puede evaluarse en aleaciones magnéticas duras mediante curvas de Henkel, en las cuales se caracteriza la magnitud del acoplamiento de intercambio por medio de la relación de Wohlfarth, cuyos parámetros son: la remanencia de saturación m_{sr} que resulta después de remover el campo aplicado que satura a la muestra en dirección positiva; la remanencia m_d que resulta de aplicar y remover un campo negativo $-H$ a partir de m_{sr} y la remanencia m_r que resulta de aplicar y remover un campo positivo $+H$ en una muestra desmagnetizada. La relación de Wohlfarth se expresa como:

$$m_d(H) = m_{sr} - 2m_r(H) \quad (4.1)$$

donde H es el campo aplicado. Una gráfica de $m_d(H)$ en función de $m_r(H)$ se conoce como curva de Henkel. Si las partículas monodominio no interactuaran entre sí y se comportaran como describe el modelo de Stoner- Wohlfarth, la curva de Henkel resulta en una recta con pendiente negativa. Las desviaciones de los resultados experimentales de dicha recta se deben a la interacción de granos. La parte positiva de la desviación se debe a interacción intergranular de intercambio y la parte negativa se debe a la interacción magnetostática entre granos vecinos [6,7]. Las curvas de Henkel para la serie de aleaciones estudiada en este trabajo se muestran en la Figura 4.11.

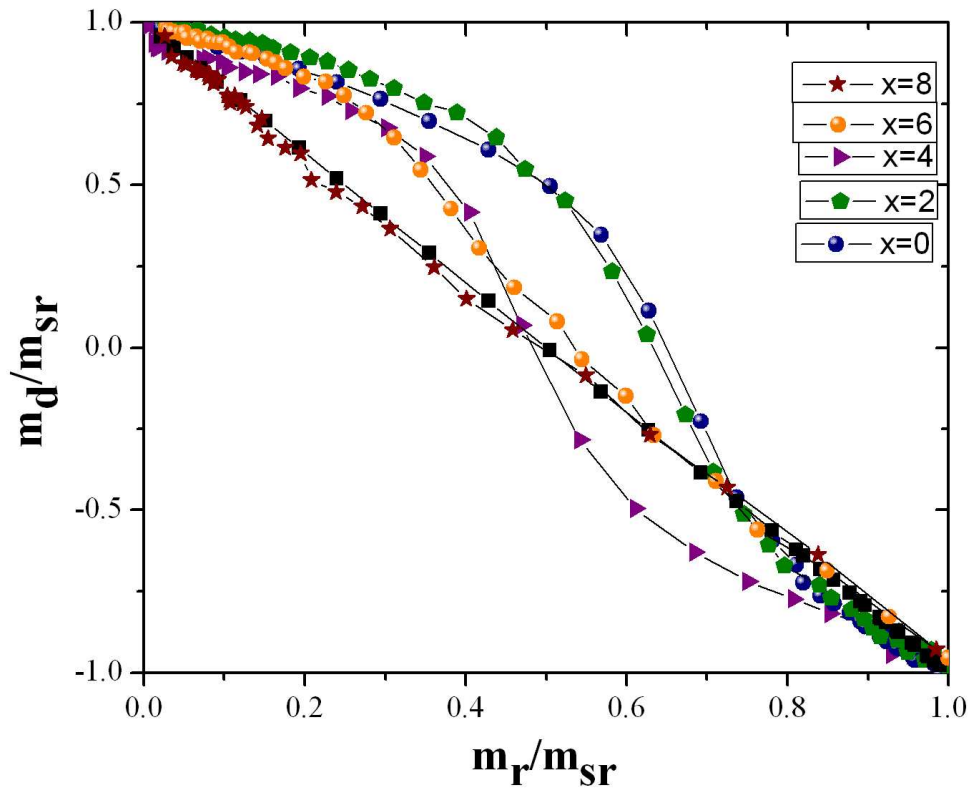


Figura 4.11. Curvas de Henkel para la serie de aleaciones $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{82-x}\text{Nb}_2\text{B}_{6+x}$.

Estas curvas de Henkel son consistentes con la disminución del acoplamiento de intercambio intergranular en la aleaciones que se estudiaron.

Adicionalmente, el modelo de coercitividad por nucleación (sección 2.3.6) también coincide con la disminución del acoplamiento intergranular de intercambio, ya que la Ecuación de Kronmüller (Ec.2.28) aplicada a la serie de aleaciones $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{82-x}\text{Nb}_2\text{B}_{6+x}$, en la que se considera el factor $\alpha_{\text{ex}}\alpha_{\text{K}}$ como parámetro de ajuste único, arroja valores crecientes de $\alpha_{\text{ex}}\alpha_{\text{K}}$ (Tabla 4.1), lo que es indicativo de un proceso de desacoplamiento intergranular [3,4]. Los parámetros $\alpha_{\text{ex}}\alpha_{\text{K}}$ fueron calculados como se describe en el Apéndice III.

x	$\alpha_{\text{ex}}\alpha_{\text{K}}$	H_C medido (kA/m)	H_C calculado (kA/m)
0	0.2825	816.2	816
2	0.2451	755.7	756
4	0.2885	1023.1	1023
6	0.3989	1504.7	1505
8	0.3628	1515.0	1515

Tabla 4.1. Ajuste de la ecuación de Kronmüller con parámetro de ajuste $\alpha_{\text{ex}}\alpha_{\text{K}}$ y comparación entre campo coercitivo medio y campo coercitivo calculado.

Referencias

- [1] 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data.
- [2] I. Betancourt . and H.A. Davies, *J. Magn. Magn. Mater.* 246 (2002) 6
- [3] I. Betancourt, H.A. Davis, *International Journal of Material Engineering and Technology*, 1(2009) 53.
- [4] Kronmüller H., Fähnle M., *Micromagnetism and the Microstructure of Ferromagnetic Solids*, Cambridge University Press, 2003.
- [5] Coehoorn R., D. B. Mooij, C. de Waard, , *J. Magn. and Magn. Mater.*, 80 (1989) 101.
- [6] García Otero J., Pato M. y Rivas J., *J Appl. Phys.* 87(2000) 73.
- [7] W. Liu, Y. Liu, R. SKomski, D. J. Sellmyer, *Handbook of Advanced Magnetic Materials*, , Tsinghua University Press, Springer, Nueva York, 2006.

5. Conclusiones.

1. La microestructura de las aleaciones de tipo $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{82-x}\text{Nb}_2\text{B}_{6+x}$ depende marcadamente del porcentaje de B: Las fases identificadas fueron: $\alpha\text{-Fe}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ y Fe_3B . A medida que aumentó el porcentaje de B, aumentó la cantidad de la fase Fe_3B a expensas de las otras dos.
2. El tamaño de grano promedio de la fase magnéticamente dura disminuyó para porcentajes de B mayores a 10% at, al igual que los tamaños de grano promedio en la fase Fe_3B después del 10% at B. Sin embargo, para la fase magnéticamente suave $\alpha\text{-Fe}$, el tamaño promedio de grano aumentó de manera sostenida para porcentajes de B mayores a 8% at. Los granos de la fase dura son monodominio magnético.
3. Las propiedades magnéticas de las aleaciones de tipo $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{82-x}\text{Nb}_2\text{B}_{6+x}$ dependen fuertemente del porcentaje de B que hay en ellas: A medida que el porcentaje de B aumenta, la magnetización de saturación M_s , la magnetización de remanencia M_r y el producto de energía máximo $(BH)_{\text{max}}$ disminuyen progresivamente debido a la disminución paulatina de la fase $\alpha\text{-Fe}$.
4. Por su parte, el campo coercitivo aumenta significativamente conforme el contenido de boro se incrementa, hasta alcanzar valores de 1500 kA/m, los cuales son muy difíciles de lograr en aleaciones con menos del 12% de tierra rara. El H_c creciente indica que el material se hace magnéticamente más duro. Este comportamiento se debe al desacoplamiento intergranular progresivo entre las fases presentes, el cual es ocasionado por el crecimiento desigual entre las fases $\alpha\text{-Fe}$ y Fe_3B .
5. Debido al incremento del campo coercitivo conforme aumenta el porcentaje de B presente en las aleaciones; se puede concluir que la composición $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{74}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ es la más adecuada (de entre las composiciones estudiadas) para ser utilizada como fuente de campo magnético, es decir, como imán permanente los cuales son muy utilizados, por ejemplo, en la fabricación de motores de paso.

Apéndice I

En las tablas A1. I, A1. II y A1. III se muestran datos relevantes obtenidos de las fichas 06-0696, 39-0473 y 39-1315 correspondientes a las fases α -Fe, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ y Fe_3B respectivamente del International Centre of Diffraction Data de 1997 [1]. Todos los picos de estas Tablas aparecen en los difractogramas de las Figuras 4.1 y 4.2.

Tabla A. I. Datos de difracción de la fase α -Fe.

Sistema: cúbico. $a=2.8664 \text{ \AA}$					
2θ	Distancia interplanar (\AA)	Intensidad relativa	h	k	L
44.671	2.0268	100	1	1	0

Tabla A.II. Datos de difracción de la fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Sistema: tetragonal. $a=8.8050 \text{ \AA}$ $c=12.2050 \text{ \AA}$					
2θ	Distancia interplanar (\AA)	Intensidad relativa	h	k	L
32.259	2.7726	32	2	2	2
32.979	2.7137	60	3	1	1
35.779	2.5075	34	2	0	4
36.309	2.4721	18	2	2	3
38.229	2.3523	50	1	0	5
39.179	2.2974	67	3	1	3
39.719	2.2674	26	3	2	2
41.409	2.1787	56	2	2	4
42.289	2.1353	100	4	1	0
42.959	2.1036	64	4	1	1
43.579	2.0751	45	3	3	0
44.229	2.0461	42	3	3	1
46.959	1.9333	8	1	1	6
48.469	1.8765	8	3	0	5
49.249	1.8486	11	3	3	3
51.129	1.7850	4	4	0	4
52.449	1.7431	5	4	3	1
53.549	1.7099	12	5	1	1
57.978	1.5893	20	5	1	3
60.828	1.5215	8	2	2	7
61.428	1.5081	11	4	4	2
64.608	1.4413	12	2	0	8
65.558	1.4227	10	2	1	8
66.238	1.4097	23	5	1	5

Tabla A. III. Datos de difracción de la fase Fe₃B.

Sistema: tetragonal. $a=8.6899 \text{ \AA}$ $c=4.3178 \text{ \AA}$					
2θ	Distancia interplanar (\AA)	Intensidad relativa	h	k	L
42.930	2.105	100	3	2	1
44.438	2.037	50	1	1	2
46.711	1.943	40	4	2	0
47.995	1.894	60	4	1	1
51.688	1.767	15	2	2	2
53.784	1.703	15	5	1	0
53.955	1.698	30	3	1	2

Referencia

[1] 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data.

Apéndice II

Para estimar el error asociado en la determinación de los parámetros de celda de las fases α -Fe y $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ de las Figuras 4.3 y 4.4, se calculó la desviación estándar a partir de la lista de datos utilizada para calcular el promedio. Ejemplo: Para la composición $\text{RE}_{10}\text{Fe}_{78}\text{Nb}_2\text{B}_{10}$, los datos obtenidos para el parámetro de celda c fueron los siguientes (todos los datos están dados en Å):

11.8476349
 11.408549
 12.1060527
 12.1203099
 12.1079037
 12.1199206
 11.9075528
 12.1397865
 11.5035334
 12.1641942
 12.2753233

El valor promedio de estos datos es de 11.9727964 Å. La desviación estándar a partir de éste

promedio se calculó según la expresión: $S_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^{11} (X_i - \bar{X})^2}{11}$ donde X_i son cada uno de los datos

de la lista, $n=11$ (el número de datos en la lista) y $\bar{X} = 11.9727964$ Å. Finalmente el valor de dicha desviación fue de 0.27 Å (equivalente al 2.24%). Como puede verificarse en las Figuras 4.3 y 4.4, la magnitud del error estimado es menor que el diámetro del punto que representa el promedio de cada dato.

Por otro lado, la incertidumbre asociada a los tamaños de grano se estimó a partir de la incertidumbre propagada en la fórmula de Scherrer: $t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B}$ como se describe a continuación.

:

$x \pm \Delta x = \frac{a \pm \Delta a}{b \pm \Delta b}$. Donde $\Delta a=0$, ya que la longitud de onda es un valor fijo bien establecido por

el fabricante del equipo de difracción, por lo tanto $\Delta x = \frac{\Delta b}{b} \frac{a}{b} = \frac{\Delta b a}{b^2}$. (A2.1) Para obtener la

incertidumbre asociada al divisor, se utilizó a su vez la fórmula de propagación de incertidumbres de un producto con dos magnitudes con incertidumbres asociadas:

$b + \Delta b = (c + \Delta c)(d \pm \Delta d)$, donde $\Delta b = \left(\frac{\Delta c}{c} + \frac{\Delta d}{d} \right) cd$. En este caso $c = \cos(\theta)$,

$\Delta c = \cos(\theta) \pm \Delta \theta |\sin \theta|$ y $\Delta \theta = 8.2667 \times 10^{-6}$ ya que los ángulos están dados en radianes

Por lo tanto $\Delta c = 2.4999 \times 10^{-7}$ para todos los casos. Como Δd es la incertidumbre asociada al ancho de la campana, $\Delta d = 1.4533 \times 10^{-5}$, por lo tanto si se toma como ejemplo, el pico asociado a la fase de α -Fe, en la composición $\text{RE}_{10}\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_6$, se tiene que el ancho del pico, i.e. $d = 0.008718$, $c = 0.39213277$ y por lo tanto $\Delta b = 6.8464 \times 10^{-6}$. Además $a = 0.1386 \text{ nm}$, y $b = 0.0087 \text{ rad}$, por lo tanto

utilizando la fórmula (A2.1), se obtiene: $\Delta x = 1.39348 \times 10^{-2} \text{ nm}$, este valor es más pequeño que el diámetro de los puntos en las gráficas de la figura 4.5, los cuales son de aproximadamente 1 nm.

Apéndice III.

Para el ajuste de la ecuación de Kronmüller (ecuación 2.32) de la coercividad:

$$H_c = \alpha_K \alpha_{ex} H_N^{\min} - N_{eff} M_s$$

Se tomaron en cuenta las siguientes consideraciones:

1. El campo de nucleación se calculó de acuerdo a la ecuación 2.31. como sigue:

$$H_N^{\min} = \frac{K}{M_s} \text{ con } K=4.30 \times 10^6 \text{ J/m}^3 \text{ [ref. 4, cap. 4] y } M_s=1.53 \text{ T [ref. 4, cap. 4] para la fase de}$$

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Se tiene entonces que $H_N^{\min} = 2.81 \times 10^3 \text{ kA/m}$.

2. La M_s de cada composición se tomó como el máximo valor de saturación al campo aplicado máximo (ver figura 4.7).
3. El factor de desmagnetización efectivo N_{eff} es de $N_{eff}=0.14-0.15$ en aleaciones de $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$ [ref. 16, 17 y 18, cap. 2].
4. El factor $\alpha_K \alpha_{ex}$ varía entre 0.19 y 0.5 en aleaciones de NdFeB con estequiometrias diversas [ref. 16, 17 y 18, cap. 2].