



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

“PROPIEDADES MAGNÉTICAS SUAVES DE ALEACIONES BASE Mn”

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
**MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

PRESENTA:

**ING. MARCO ANTONIO CAMACHO PERALTA**

TUTOR PRINCIPAL

DR. JOSÉ ISRAEL BETANCOURT REYES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR  
Dr. FRANCISCO MORALES LEAL  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES  
Dr. ARTURO BARBA PINGARRÓN  
FACULTAD DE INGENIERIA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., AGOSTO 2021



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

## *Dedicatoria*

*A mi esposa y amiga Miriam, estuviste a mi lado incluso en los momentos más difíciles siempre apoyándome. Este proyecto no fue sencillo, sin embargo, siempre creíste en mí, tus palabras de aliento me motivaron a seguir adelante día con día y alcanzar nuestras metas. Te amo y le doy gracias a la vida por haberte puesto en mi camino. Gracias amor.*

*A mi hija Mary, en este momento probablemente no entiendas estas palabras pero cuando seas capaz, quiero que sepas lo que significas para mí. Esta tesis es un logro que llevo a cabo gracias a ti y a tu mami. A tu corta edad me has enseñado muchas cosas y me ayudaste a encontrar el lado dulce de la vida, tu afecto y cariño son los detonantes de mi felicidad, de mis ganas de buscar lo mejor para ti. Gracias nena.*

*A mis padres por brindarme todo su amor y apoyo a lo largo de mi vida, me han dado todo lo que soy como persona, mis valores, mis principios, mi perseverancia y empeño. Gracias por sus consejos y comprensión en todo momento. Gracias mamá y papá.*

*A mi hermano por su apoyo y alentarme a siempre seguir adelante, por escucharme y apoyar mis ocurrencias. Gracias Pepe*

## Agradecimientos

Al Doctor José Israel Betancourt Reyes, por su asesoría y atención que me brindo para la realización de este trabajo. Gracias por creer en mi y darme la oportunidad de realizar mis estudios de Maestría.

Al Doctor Francisco Morales Leal y al Doctor Arturo Barba Pingarrón por ser parte de mi comité tutorial y por su apoyo y recomendaciones durante mis estudios.

Al Doctor Jonathan Zamora por su amistad e invaluable apoyo, en la obtención de las aleaciones así como sus consejos para el desarrollo de la presente tesis.

Al Doctor Ignacio Alejandro Figueroa Vargas por su apoyo y consejos para la fabricación de los lingotes maestros.

Al Doctor José Elizalde Galindo, del Instituto de tecnología de la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, por su apoyo con las mediciones magnéticas.

Al Doctor Omar Novelo (IIM), a la Doctora Lourdes Bazán (IIM), por la caracterización en SEM.

A la Maestra Adriana Tejeda (IIM), por la caracterización de XDR.

A la Ingeniera Karla Eriseth Reyes Morales, por la caracterización de mTGA.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) por abrirme las puertas de sus aulas y laboratorios para mi formación académica y la conclusión del presente trabajo de tesis.

A mis formadores, académicos e investigadores por sus valiosas enseñanzas.

A todas aquellas personas que de una u otra forma me apoyaron y contribuyeron en la realización de este trabajo.

Al CONACYT por la beca otorgada durante mis estudios de Maestría.

Por último, pero no por eso menos importante, a mis amigos y compañeros; Rafa, Alfonso, Aida, Edith.

# ÍNDICE

Resumen.....	iiv
Abstract .....	vvi
<b>OBJETIVO GENERAL.....</b>	<b>1</b>
<b>OBJETIVOS PARTICULARES .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 1. MARCO TEORICO.....</b>	<b>2</b>
<b>1.1 Aleaciones Metálicas .....</b>	<b>2</b>
<b>1.2 Métodos convencionales de obtención de aleaciones.....</b>	<b>3</b>
<b>1.2.1 Colada.....</b>	<b>4</b>
<b>1.2.1.1 Procesamiento en moldes permanentes.....</b>	<b>6</b>
<b>1.2.2 Metalurgia de polvos.....</b>	<b>9</b>
<b>1.3 Solidificación .....</b>	<b>11</b>
<b>3.1.1 Solidificación ultra rápida .....</b>	<b>12</b>
<b>1.3.1.1 Colada por succión en molde de cobre “Suction Casting”:</b>	<b>14</b>
<b>1.3.1.2 Melt-Spinning.....</b>	<b>14</b>
<b>1.4 Diagramas TTT.....</b>	<b>15</b>
<b>1.5 Aleaciones de Importancia Tecnológica .....</b>	<b>17</b>
<b>1.5.1 Aceros.....</b>	<b>17</b>
<b>1.5.2 Aleaciones no ferrosas.....</b>	<b>21</b>
<b>1.5.2.1 Aleaciones de aluminio .....</b>	<b>21</b>
<b>1.5.2.2 Aleaciones de Cobre.....</b>	<b>23</b>
<b>1.5.2.3 Superaleaciones.....</b>	<b>25</b>
<b>1.6 Aleaciones magnéticas.....</b>	<b>28</b>

1.6.1 Aleaciones ferromagnéticas base Mn .....	28
1.6.2 Aleaciones Heusler .....	29
1.6.3 Aleaciones Mn–B.....	30
<b>CAPÍTULO 2. PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LOS MATERIALES .....</b>	<b>31</b>
2.1 Origen del momento magnético .....	31
2.2 Energía de Intercambio.....	37
2.3 Anisotropía Magnética.....	40
2.3.1 Anisotropía magnetocristalina .....	41
2.3.1.1 Anisotropía en estructuras cristalinas cúbicas .....	42
2.3.1.2 Anisotropía en cristales hexagonales .....	47
2.3.1.3 Origen físico de la anisotropía magnetocristalina .....	48
2.4 Dominios Magnéticos .....	49
2.4.1 Estructura de las paredes de los dominios .....	50
2.4.2 Observación de las paredes de los dominios .....	56
2.4.2.1 Método Bitter o patrón de polvo.....	56
2.5 Histéresis Magnética.....	58
2.6. Aleaciones magnéticas suaves .....	63
<b>CAPÍTULO 3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....</b>	<b>66</b>
3.1 Preparación de los lingotes maestro o botones de 3g:.....	66
3.2 Procesamiento del material .....	67
3.2.1 Solidificación ultra-rápida o “Melt Spinning”:.....	67
3.2.2 Colada por succión en molde de cobre o “Suction Casting”:.....	68
3.3 Caracterización microestructural.....	69
3.3.1 Difracción de Rayos X .....	69

3.3.2 Microscopía electrónica de barrido .....	73
3.4 Caracterización de propiedades magnéticas .....	78
3.4.1 Magnetometría de muestra vibrante .....	78
3.4.2 Análisis Termogravimétrico magnético .....	80
3.4.3 Espectroscopia de impedancias .....	81
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>84</b>
4.1. Caracterización microestructural y magnética de las aleaciones $Mn_{55}B_{45}$ .....	84
4.1.1. Difracción de rayos X.....	84
4.1.2. Microscopia óptica y Microscopia electrónica de barrido .....	92
4.1.3. Magnetometría de muestra vibrante .....	102
4.1.4. Análisis Termogravimétrico magnético .....	104
4.1.5. Espectroscopia de Impedancias .....	105
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>109</b>
<b>Referencias Bibliográficas .....</b>	<b>111</b>

## Resumen

Los materiales magnéticos juegan un papel fundamental en el desarrollo económico y tecnológico; estos se usan en una gran variedad de dispositivos tales como transformadores, generadores, motores y en las últimas décadas en dispositivos electrónicos tales como: transductores, sensores y actuadores magnéticos. La demanda de este tipo de materiales magnéticos continúa creciendo y se buscan materiales alternativos a los convencionales.

Uno de los elementos que ha llamado la atención de la comunidad científica en los últimos años es el manganeso. El manganeso es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre (0.09%), en estado puro es antiferromagnético, sin embargo, al alearse con otros elementos tales como el Si, B, Bi y Al presentan un momento magnético atractivo. Por ejemplo, la aleación de manganeso boro (MnB) es un material magnético suave prometedor, que presenta una temperatura de Curie de 270°C y  $M_s$  entre 130 y 155 emu/gr.

En esta tesis se presenta un estudio sobre la elaboración y caracterización de materiales magnéticos suaves  $Mn_{55}B_{45}$ . Para ello se obtuvieron dos aleaciones por métodos distintos: por colada en molde de cobre y melt-spinning; los cuales permiten alcanzar altas velocidades de enfriamiento, con la intención de estudiar el comportamiento magnético y como lo afecta su microestructura.

El análisis por DRX corroboró que la fase MnB, con una estructura ortorrómbica, se encontraba presente en ambos casos. Los parámetros de celda calculados para la fase MnB de la muestra colada en molde de cobre fueron:  $a = 5.5574 \pm 4.15E-3 \text{ \AA}$ ,  $b = 2.9749 \pm 1.35E-3 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.1393 \pm 3.64E-3 \text{ \AA}$  y volumen de la celda unitaria  $V = 68.4329 \pm 3.24E-2 \text{ \AA}^3$ , para melt-spinning fueron:  $a = 5.5692 \pm 7.08E-3 \text{ \AA}$ ,  $b = 2.9733 \pm 4.46E-3 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.1379 \pm 1.2E-2 \text{ \AA}$  y volumen de la celda unitaria  $V = 68.5196 \pm 7.45E-2 \text{ \AA}^3$ . Para el caso del bulto, su microestructura mostró cambios entre la punta del cono (con estructura tipo equiaxial con un tamaño de grano ASTM promedio de  $n_{promedio} = 12.68$  y un tamaño promedio de grano =  $4.441 \mu m \pm 0.37789$ ) y la parte superior del mismo (con estructura tipo dendrítica). De igual forma, las cintas presentaron una microestructura equiaxial, con un tamaño promedio de grano =  $5.52E - 1 \pm 2.2E - 1 \mu m$ . Mientras que, las propiedades magnéticas de la muestra en bulto fueron las siguientes:  $M_s = 109.7827 \text{ emu/g}$ ,  $T_c = 301.40^\circ C$  y  $H_c = 25.12 \text{ Oe}$ , confirmando un típico comportamiento magnético suave. Además, se observó una segunda transición magnética a una temperatura de 535 °C, la cual se asocia a una posible transformación microestructural.

Con base en los resultados obtenidos estas aleaciones de MnB presentan propiedades ferromagnéticas típicas de un material suave. Las cuales pueden ser útiles para dispositivos electrónicos que requieran operar a altas temperaturas sin afectar su comportamiento magnético.

## Abstract

Magnetic materials play an important role in the economic and technological development, these materials are used in a wide variety of devices such as electrical transformers, electric generators, electrical motors and in the last decade in electronic devices like transducers, magnetic sensors, and actuators. The demand of these type of magnetic materials is still growing and alternative materials are sought.

Manganese is one of the most abundant elements in the Earth's crust (0.09%); and in recent years it has caught the attention of the scientific community. In its pure state it is antiferromagnetic, however, when alloyed with other elements such as Si, B, Bi and Al, it exhibits an interesting magnetic moment. For example, the manganese boron alloy (MnB) is a promising soft magnetic material with a Curie temperature of 270 °C and  $M_s$  between 130 and 155 emu/g.

This thesis presets a research on the fabrication and characterization of soft magnetic materials Mn55B45. For this purpose, two alloys were obtained by different methods: by suction casting and melt-spinning; high cooling rates were reached with the intention of studying the magnetic behavior and how the microstructure affects it.

XRD analysis corroborate that the MnB phase, with an orthorrombic structure, was present in both cases. The lattice parameters for the MnB phase were calculated for the suction casting sample:  $a = 5.5574 \pm 4.15E-3 \text{ \AA}$ ,  $b = 2.9749 \pm 1.35E-3 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.1393 \pm 3.64E-3 \text{ \AA}$  and unit cell volume  $V = 68.4329 \pm 3.24E-2 \text{ \AA}^3$ , for melt-spinning sample:  $a = 5.5692 \pm 7.08E-3 \text{ \AA}$ ,  $b = 2.9733 \pm 4.46E-3 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.1379 \pm 1.2E-2 \text{ \AA}$  and unit cell volume  $V = 68.5196 \pm 7.45E-2 \text{ \AA}^3$ .

For the lump case, its microstructure showed changes between the tip of the die (with an equiaxial type structure, average ASTM grain size of  $n_{promedio} = 12.6$  and an average grain size =  $4.441 \mu m \pm 0.37789$ ) and the top of it (with a dendritic type structure). Similarly, the ribbons exhibit an equiaxial microstructure, with an average grain size =  $5.51E - 1 \pm 2.14E - 1 \mu m$ . While the magnetic properties of the sample in bulk were the following: and  $M_s = 109.7827 \text{ emu/g}$ ,  $T_C = 301.40 \text{ }^\circ\text{C}$   $H_c = 25.12 \text{ Oe}$ , confirming a typical soft magnetic behavior. In addition, a second magnetic transition was observed at a temperature of 535 °C, which is associated with a possible microstructural transformation.

Based on the results the MnB alloys exhibit ferromagnetic properties that are typical of a soft material. Which can be useful for electronic devices that require operating at high temperatures without affecting their magnetic behavior.

## OBJETIVO GENERAL

Determinar las propiedades magnéticas de las aleaciones MnB obtenidas por solidificación rápida.

## OBJETIVOS PARTICULARES

Obtención de aleaciones MnB monofásicas a partir de dos técnicas de solidificación rápida: colada en molde de cobre (bulto) y melt-spinning (cinta)

Determinar las características microestructurales de aleaciones MnB mediante DRX y SEM

Determinar las propiedades magnéticas de aleaciones MnB

Establecer la correlación obtención-microestructura-propiedades para aleaciones MnB

# CAPÍTULO 1. MARCO TEORICO

## 1.1 Aleaciones Metálicas

Una aleación es un sólido o líquido metálico formado por una combinación de dos o más elementos. El elemento que contribuye con la mayor proporción de la composición se le llama solvente, mientras que los de menor cantidad son los solutos. Pueden clasificarse de acuerdo con el número de componentes presentes, en binario (sistemas con dos componentes), ternario (sistemas con tres componentes) y así sucesivamente [1].

Las aleaciones tienen dos categorías, soluciones sólidas y fases intermedias. Una solución sólida es una aleación en la que un elemento se disuelve en otro para formar una estructura con una sola fase, donde todos los granos del material tienen la misma red cristalina. Aunque los solventes de las aleaciones suelen ser siempre elementos metálicos, los solutos pueden ser metálicos, semimetálicos (Si, Ge, As, Se y Te) y no metálicos. Las soluciones sólidas también pueden clasificarse como sustitucionales (cuando los átomos de soluto reemplazan a los átomos del solvente en sitios regulares de la red) figura 1.1.a o intersticiales (cuando los átomos de soluto se colocan en los intersticios de la red) figura 1.1.b.

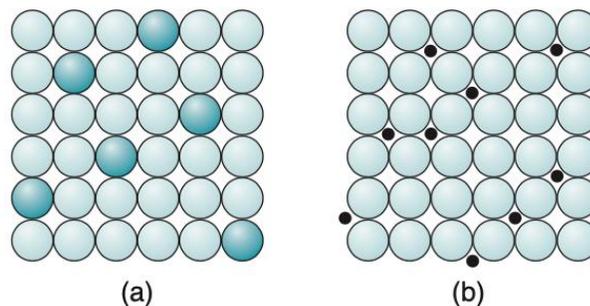


Fig. 1.1. Representación de las soluciones sólidas a) sustitucionales, b) intersticiales. Adaptado de [2].

Para que se forme una solución sólida sustitucional se deben de cumplir algunas reglas: 1) el radio atómico de los elementos debe ser similar, por lo general dentro de un 15%, 2) el tipo de red debe ser la misma, 3) si los elementos tienen valencias diferentes, es más probable que el de menor valencia sea el solvente, 4) si los elementos tienen una afinidad química elevada entre ellos, es menos probable que formen una solución sólida y más probable que formen un compuesto. En las soluciones intersticiales los átomos que ocupan los intersticios de la red deben ser pequeños en

comparación con los átomos del solvente. A estas reglas se les conoce como reglas de Hume Rothery.

Existen límites a la solubilidad de un elemento en otro, y cuando la cantidad del soluto en la aleación excede el límite de solubilidad sólida del solvente, se forma una segunda fase en la aleación. A esta fase se le conoce como *fase intermedia* debido a que su composición química es intermedia entre los dos elementos. Además, su estructura cristalina también es diferente y dependiendo de su composición estas fases pueden ser: compuestos metálicos (metal y no metal como el Fe<sub>3</sub>C), compuestos intermetálicos (dos metales que forman un compuesto como Mg<sub>2</sub>Pb) [2].

La versatilidad de los materiales metálicos se debe en gran medida a la variedad de propiedades mecánicas que son susceptibles de ser alteradas por diferentes métodos. Dichas propiedades se fundamentan en sus características microestructurales que pueden modificarse mediante tratamientos adicionales. Estos tratamientos producen una alteración en la microestructura del material que implica una transformación de fase, por lo menos una nueva fase se forma con características físicas y químicas diferentes y/o una estructura cristalina diferente a la fase de partida [1].

En el desarrollo de aleaciones ferromagnéticas, la principal preocupación es el límite de solubilidad del soluto, esto es el porcentaje máximo de soluto que puede disolverse completamente en el solvente. Conocer este límite puede dar una idea para asegurar la preparación de la aleación en un estado de una sola fase. Una evaluación real de un nuevo sistema magnético suave debe basarse en muestras monofásicas en lugar de muestras con dos o más fases. Mejorar ciertas propiedades ya existentes en los materiales ha motivado el desarrollo de las aleaciones ferromagnéticas. Además de las propiedades magnéticas, se busca reducir las corrientes de Eddy mediante la resistencia eléctrica, el desgaste del material bajo condiciones severas de esfuerzo, resistencia a la corrosión, por citar algunas [1].

## 1.2 Métodos convencionales de obtención de aleaciones

En su mayoría de los materiales se producen partiendo de una fundición, que consiste en el calentamiento de un material por arriba de su temperatura de fusión durante un tiempo determinado (en el cual se alcanza una composición homogénea). A este proceso le sigue el vaciado del metal líquido dentro de un molde para su solidificación. Los procesos de fundición son múltiples, en este trabajo solo se mencionarán los más importantes.

## 1.2.1 Colada

La fundición de metales o “metal casting” es uno de los procesos de manufactura más antiguos y como consecuencia existen un gran número de variantes del proceso [3]. La colada es el proceso por el cual un metal líquido fluye por gravedad u otra fuerza hacia un molde y solidifica con la forma de la cavidad de este. Para llevar a cabo el proceso primero se calienta el metal hasta una temperatura por arriba del punto de fusión del material y por un tiempo suficiente para transformar el metal completamente a su estado líquido. Una vez listo el metal se vierte en la cavidad de un molde que puede ser abierto, donde el metal líquido se vierte hasta llenar la cavidad abierta; o cerrado, donde el metal se vierte a través de un sistema de paso que le permite al metal fundido fluir a través de la cavidad del molde, figura 1.2.

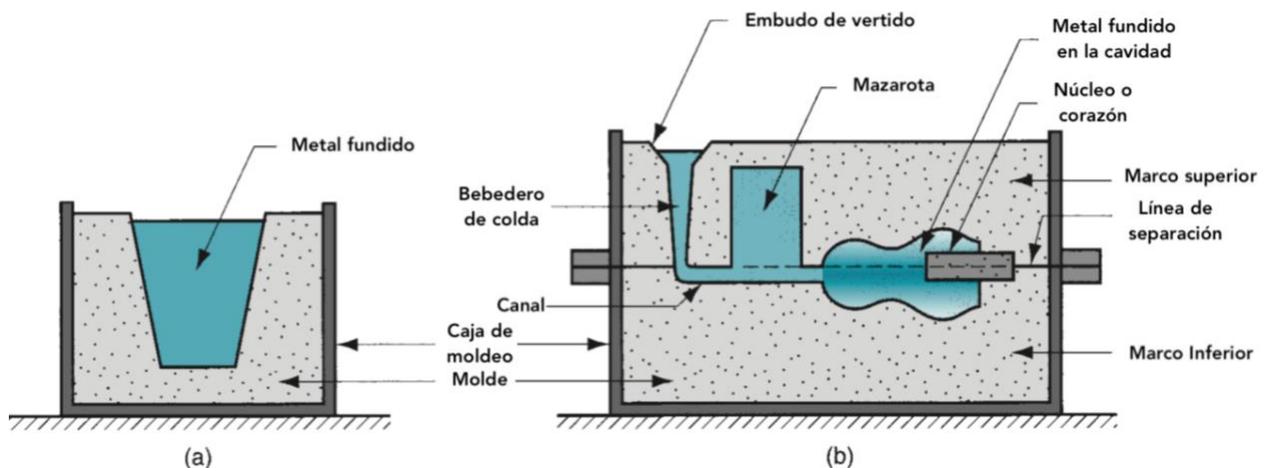


Fig.1.2. Representación esquemática del molde a) abierto, b) cerrado. Adaptado de [2].

El metal líquido debe fluir hacia todas direcciones del molde antes de solidificarse, para esto se debe tomar en cuenta la diferencia entre la temperatura de vertido y la temperatura a la cual comienza la solidificación, además de la velocidad de vertido y la turbulencia. En la curva de enfriamiento de la figura 1.3, se describe el proceso de enfriamiento por el que pasa el metal fundido hasta que se solidifica y enfría. Un elemento metálico puro solidifica a una temperatura constante conocida como punto de fusión.

El tiempo de solidificación total abarca desde que se vierte el metal hasta que solidifica completamente. Cuando se vierte el metal líquido y toca en el molde, se forma una pequeña capa de metal solidificado en las paredes del molde debido al gradiente de temperatura entre el molde y el metal líquido. El espesor de esta capa aumenta hacia el centro del metal fundido formando un cascarón que envuelve el metal líquido conforme la solidificación avanza. Una vez que el líquido toca el molde, el segundo comienza a retirar calor, cuando la temperatura del metal líquido ha

disminuido hasta alcanzar su temperatura de fusión el metal líquido que no se encuentra en contacto con las paredes comienza a solidificar. Esta transformación de fase del metal puede ser a temperatura constante para metales puros o en un rango de temperaturas para aleaciones, que depende del sistema y la composición particular. La velocidad de enfriamiento depende de la transferencia de calor del molde, así como las propiedades térmicas del metal a fundir. Una vez que la transformación de fase ha concluido, el metal sólido comienza a enfriarse.

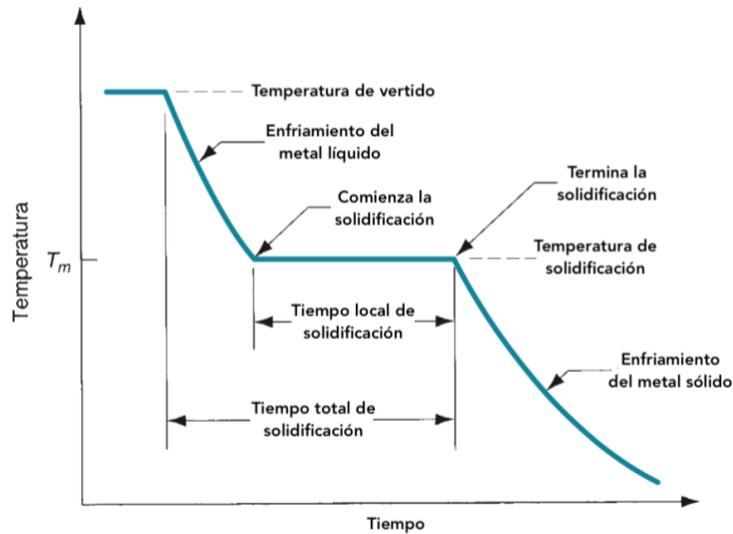


Fig.1.3. Curva de enfriamiento para un metal puro durante la fundición. Adaptado de [2].

Para una aleación, la curva de enfriamiento depende del sistema y la composición indicada. Para un sistema Ni-Cu y una composición al 50% el proceso sigue la curva mostrada en la figura 1.4. Una vez que el metal se vierte, comienza el enfriamiento. Conforme la temperatura disminuye, y se alcanza la temperatura indicada por la línea de liquidus, comienza la solidificación y termina cuando se alcanza la línea de solidus. El proceso es similar al del metal puro con la diferencia de que ahora existe una zona donde coexisten el metal sólido y líquido. Esta región solido-liquido depende de las condiciones de enfriamiento y puede ser relativamente estrecha o puede estar presente a todo lo largo de la fundición. Estas zonas gradualmente solidifican conforme la temperatura disminuye hasta formar el sólido con la composición de la aleación dada.

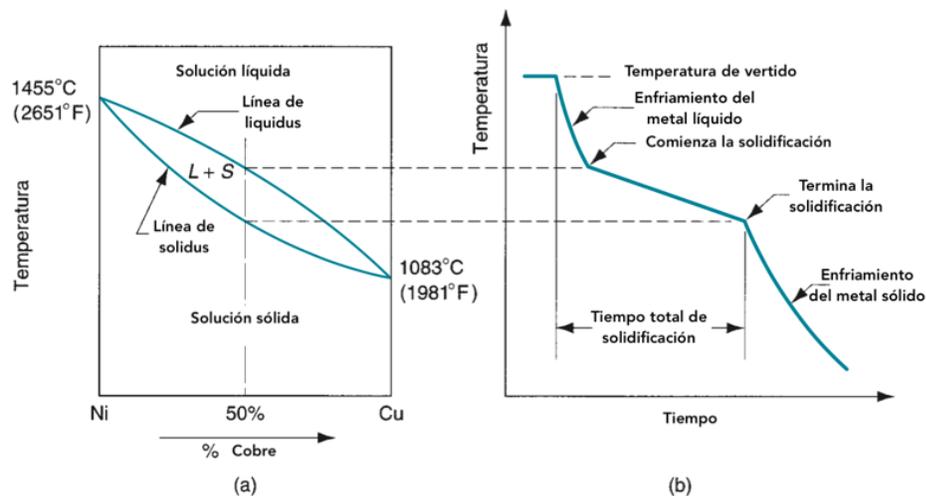


Fig.1.4 a) diagrama de fase para un sistema Cu-Ni, b) curva de enfriamiento para una composición 50% Ni y 50% Cu. Adaptado de [2].

Ya sea un que se trate de un metal puro o una aleación, la solidificación requiere tiempo para que el proceso concluya y este depende del tamaño y la forma del molde.

El proceso de fundición puede dividirse de acuerdo con el tipo de molde que se emplea, ya sea molde desechable o molde permanente. El molde desechable es de un solo uso hechos de arena o yeso cuya forma se mantiene mediante aglutinantes y que se destruyen una vez el metal ha solidificado. Las formas de las piezas son más complejas que en los moldes permanentes. El molde permanente esta generalmente hecho de metal, soporta altas temperaturas, y consiste en dos o mas secciones diseñadas para facilitar la apertura y cierre del molde para permitir desmontar la pieza solidificada.

### 1.2.1.1 Procesamiento en moldes permanentes

El procesamiento en molde permanente puede clasificarse de acuerdo con la forma en que se llena el molde en: por gravedad, a baja presión y a elevada presión.

La fundición en molde por gravedad es la forma mas simple de colada en molde, esta fabricado en acero para trabajo en caliente (H13) y para obtener piezas con buena calidad el molde debe incluir un bebedero, piqueta y un sistema de apertura.

Las presiones y velocidades de llenado bajas permiten el uso de corazones de metal o arena. El proceso se lleva a cabo de manera relativamente lenta, pero es capaz de producir componentes con

forma compleja. Para evitar un desgaste excesivo en el molde producto de las altas temperaturas este se recubre con una capa de grafito o recubrimiento cerámico. Estos recubrimientos pueden ser aislantes o lubricantes.

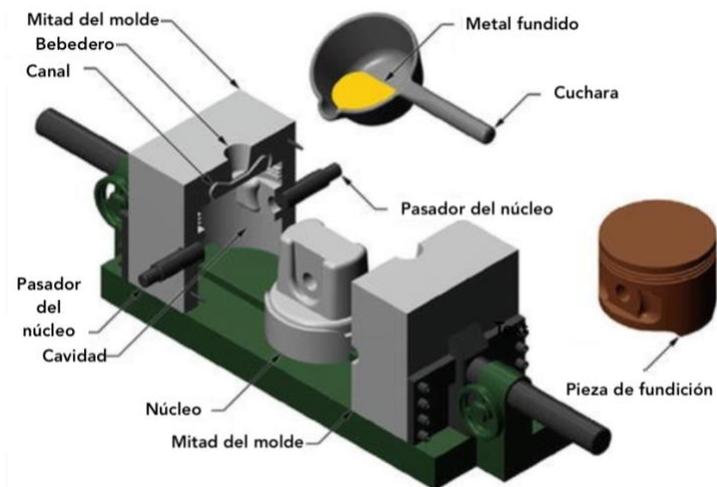


Fig.1.5. Fundición en molde por gravedad. Adaptado de [3].

Fundición a baja presión: es un proceso similar al proceso por gravedad, aquí la presión de un gas obliga al metal líquido a entrar en la cavidad del molde desde la parte inferior del mismo como ilustra la figura 1.6. La ventaja de este método es que permite la entrada al molde de metal líquido “limpio” que no ha entrado en contacto con el aire lo que mejora las propiedades mecánicas al minimizar la porosidad y los defectos de oxidación.

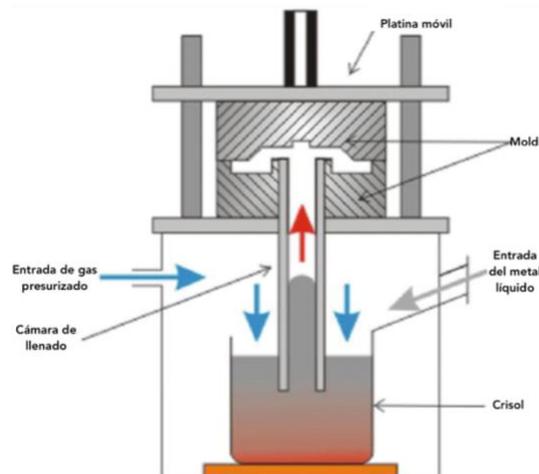


Fig.1.6 Fundición por llenado a baja presión. Adaptado de [3].

Llenado a presión elevada o “Die casting”: la principal característica de este proceso es el uso de una presión elevada para inyectar el metal fundido en la cavidad del molde, las presiones usadas generalmente se encuentran entre el rango de 7 a 350 MPa [2].

Esta presión se mantiene durante la solidificación de la pieza. Los moldes usados en este proceso usualmente reciben el nombre de dados o troqueles de donde deriva el nombre del proceso.

Esta operación se lleva a cabo en máquinas “die casting” especiales que pueden ser de cámara caliente y fría. La diferencia entre cada una es la forma en que el metal líquido se introduce en la cavidad del molde como se observa en la figura 1.6 y 1.8. Las máquinas se diseñan para que las dos piezas del troquel embonen y cierren con exactitud.

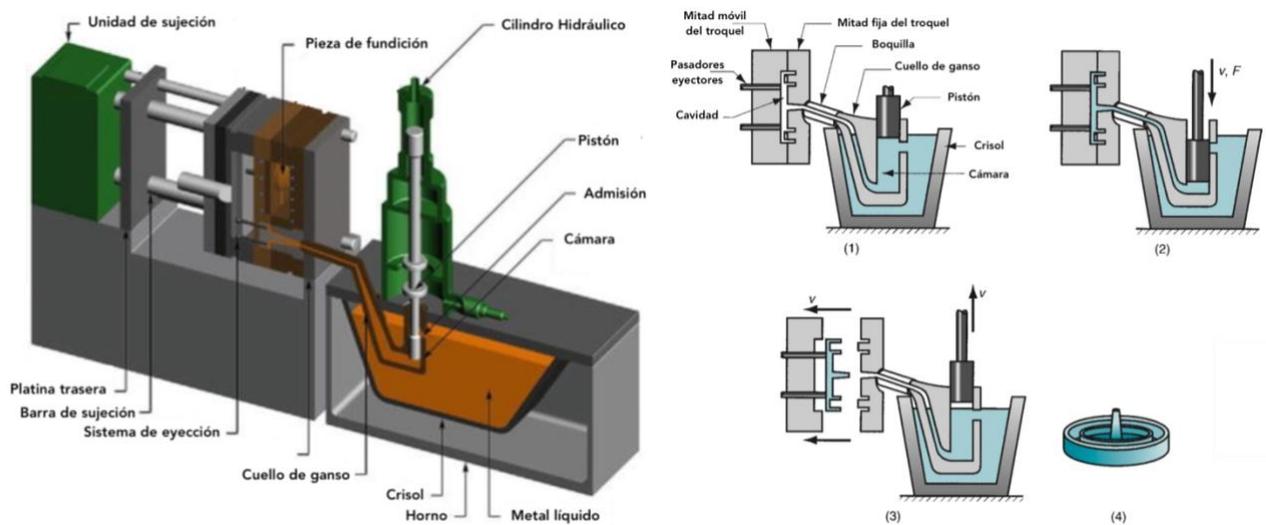


Fig.1.7 Máquina die casting de cámara caliente (izquierda), adaptado de [3]. Ciclo de la máquina de cámara caliente 1) se cierra el molde y se retrae el embolo, el metal líquido entra en la cámara, 2) el embolo desciende y hace fluir el metal hacia la cavidad del molde manteniendo la presión durante el enfriamiento y solidificación, 3) se retrae el embolo, se abre el molde y la pieza es expulsada, 4) pieza final, adaptado de [2].

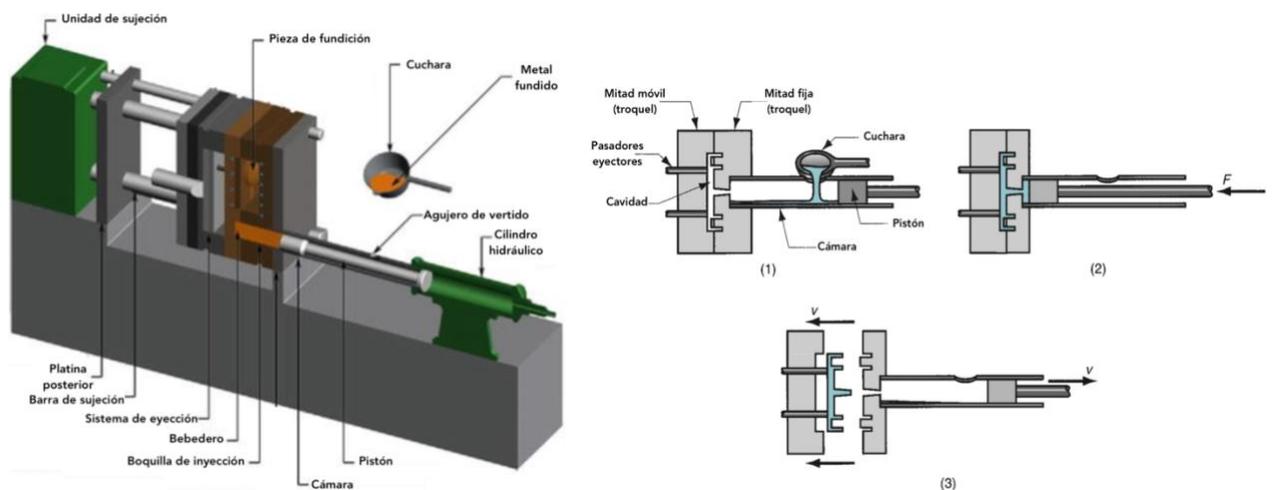


Fig.1.8 Máquina die casting de cámara fría (izquierda), adaptado de [3]. Ciclo de la máquina de cámara fría 1) se cierra el molde, se retrae el embolo y se introduce metal líquido en la cámara, 2) el embolo avanza y hace fluir el metal hacia la cavidad del molde manteniendo la presión durante el enfriamiento y solidificación, 3) se retrae el embolo, se abre el molde y la pieza es expulsada, 4) pieza final, adaptado de [2].

Entre las ventajas del “die casting” están las altas tasas de producción, el costo de producción baja para una alta producción, tolerancias pequeñas entre el rango  $\pm 0.076 \text{ mm}$ , buen acabado superficial, enfriamiento rápido que permite un tamaño de grano pequeño y buena resistencia de la pieza. Este es el proceso dominante para la manufactura de aleaciones ligeras y de zinc debido a la alta productividad y su capacidad para series grandes. Las limitantes de este proceso son las restricciones en la geometría de la pieza, el material desperdiciado generalmente excede el 30% de la masa de la pieza [2-3].

## 1.2.2 Metalurgia de polvos

La metalurgia de polvos es una técnica versátil que permite el procesamiento y síntesis de aleaciones y compuestos. Una de las principales ventajas de la metalurgia de polvos es que permite combinar elementos metálicos y producir materiales avanzados que serían imposibles o difíciles de producir mediante métodos convencionales [4-5]. Se pueden formar una amplia variedad de productos como pueden ser contactos eléctricos, imanes, filtros para fluidos, puntas de herramientas, varillas para soldar, filamentos, entre otros [6]. La flexibilidad de esta técnica permite la obtención de componentes con forma casi final o “near net shape”, esto quiere decir que requieren algún o ningún proceso adicional; piezas con geometrías complejas, propiedades superiores y aplicaciones potenciales para el desarrollo de componentes estructurales. Esta técnica permite además la producción de piezas prácticamente sin desperdiciar material y es particularmente económica cuando se requiere de una pequeña producción y las piezas tengan una geometría compleja [2-5].

Básicamente el proceso inicia con la obtención de los polvos metálicos, los cuales pueden producir por medios físicos, químicos o mecánicos, siendo la atomización el más empleado [4]. Estos polvos se hacen pasar por una serie de tamices y se clasifican de acuerdo con el tamaño y forma de la partícula [2]. Las características del polvo influyen directamente en la morfología de la pieza. Una vez que se obtienen los polvos el proceso convencional consta de tres pasos: 1) mezclar los polvos, 2) compactación de la mezcla en la forma deseada, 3) sinterizado.

La mezcla de los polvos se hace por medios mecánicos como son: rotación en tambor, en contenedor de cono doble rotatorio, agitación en un mezclador de tornillo, por agitación en un mezclador de paletas (figura 1.9). Para lograr mejores resultados en la compactación y sinterizado, se debe homogeneizar por completo el polvo metálico antes del proceso. Para reducir la porosidad usualmente se combinan partículas con la misma composición química de distintos tamaños.

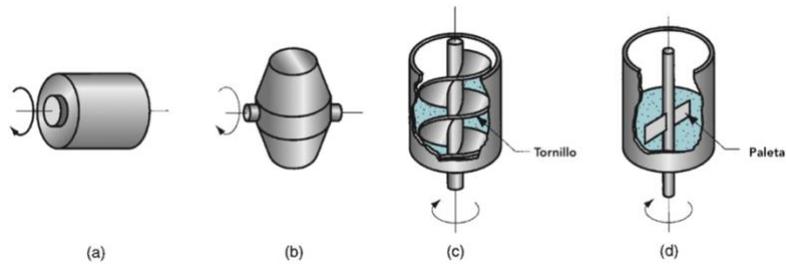


Fig. 1.9 Dispositivos para mezclar: a) tambor rotatorio, b) de doble cono rotatorio, c) mezclador de tornillo, d) mezclador de paleta. Adaptado de [2].

Durante la combinación de los polvos se añaden aditivos como 1) lubricantes para reducir la fricción entre las partículas, la preforma y las paredes del dado durante la compactación, 2) aglutinantes para lograr una resistencia adecuada de la pieza verde, 3) desfloculantes para inhibir la aglomeración de los polvos y mejorar las características del flujo durante procesamiento subsecuente. El siguiente paso en la formación de la pieza puede o no requerir un proceso de compactación. La manufactura aditiva es un ejemplo de una técnica que no requiere compactación del polvo.

En la compactación se aplica una presión a la mezcla de polvos y aditivos para darles la forma requerida. A la pieza obtenida después de este prensado se le conoce como pieza verde. La presión durante la compactación deforma plásticamente las partículas, reduciendo el tamaño de los poros y aumenta el área de contacto entre las partículas. Estas piezas carecen de fuerza y resistencia mecánica (se desmoronan fácilmente), requieren de un tratamiento térmico para lograr la formación de enlaces metalúrgicos entre las partículas [2-4]. El sinterizado es un tratamiento térmico que se le aplica a la pieza verde para unir las partículas metálicas y de esta manera incrementar su fuerza y resistencia. Usualmente el tratamiento se lleva a cabo a temperaturas entre el 0.7 y 0.9 del punto de fusión del metal (en escala absoluta). Durante el sinterizado los puntos de contacto entre las partículas crecen y se convierten en cuellos y los poros entre las partículas se reducen de tamaño y se desarrollan límites de grano entre las partículas en las regiones donde se forman los cuellos, figura 1.10.

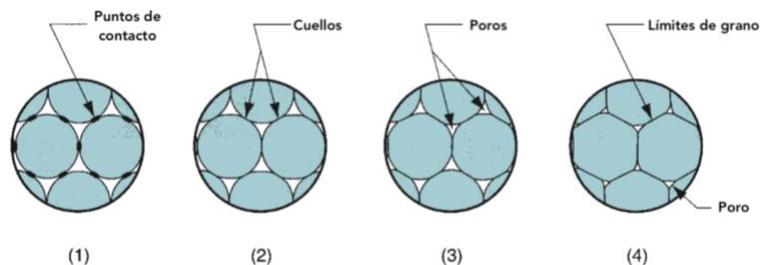


Fig.1.10. representación microscópica del sinterizado 1) la unión de las partículas inicia en los puntos de contacto, 2) puntos de contacto crecen y forman cuellos, 3) los poros entre las partículas reducen su tamaño y 4) se desarrollan límites de grano donde existieron los cuellos. Adaptado de [2].

El tratamiento térmico consiste en tres etapas realizadas en tres cámaras continuas. La primera cámara es la de precalentado donde se queman los lubricantes y aglutinantes, la segunda es la de sinterizado y la tercera la de enfriamiento. Se emplea atmósferas controladas de gas inerte o vacío dentro del horno de sinterizado para remover óxidos existentes, prevenir la oxidación, ayudar a remover los lubricantes y aglutinantes y suministrar una atmósfera carburizadora, la representación del proceso se puede observar en la figura 1.11 [2].

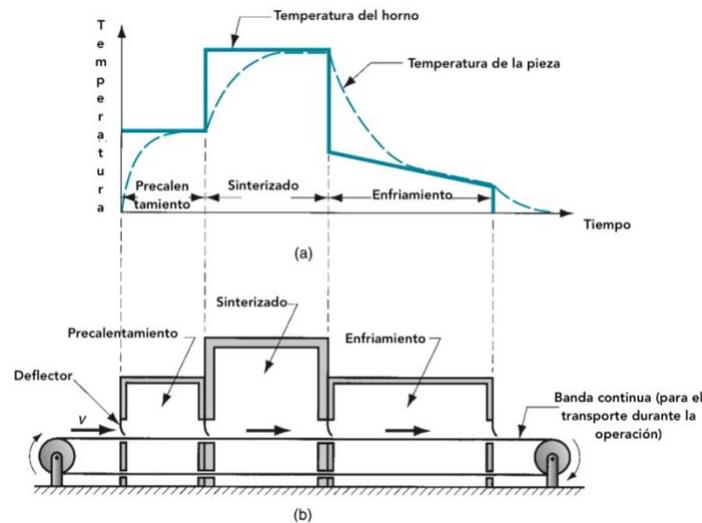


Fig.1.11. a) Ciclo típico del tratamiento térmico de sinterizado, b) esquemático del sinterizado de la forma verde. Adaptado de [2].

Las materias primas para el procesamiento por metalurgia de polvos son más costosas que para otro proceso debido a la energía adicional requerida para reducir el metal a polvo. Sus principales limitaciones y desventajas incluyen: 1) el alto costo del equipo y las herramientas, 2) alto costo de los polvos metálicos, 3) dificultades en el almacenamiento y manejo de los polvos metálicos (degradación del metal por el paso del tiempo y riesgo de incendio del metal en polvo fino), 4) Los polvos metálicos no fluyen fácilmente en dirección lateral dentro del dado durante el prensado, y 5) la variación de la densidad del material a través de la pieza. Por consiguiente, la metalurgia de polvos solo es competitiva en ciertos tipos de aplicaciones [2].

### 1.3 Solidificación

El proceso de solidificación es considerado como un proceso tecnológico de gran importancia ya que puede usarse para controlar las propiedades de los materiales, este depende en gran medida de la velocidad con la que se extrae el calor.

Para que inicie el proceso de solidificación de un metal, que se encuentra en estado líquido, debe producirse un cambio negativo en su energía libre, a esto le seguirá un proceso de nucleación homogénea o heterogénea y finalmente una etapa de crecimiento. La nucleación es el agrupamiento y ordenamiento de los átomos formando nanocristales o embriones en el metal fundido, si estos los embriones son estables crecerán en tamaño por el movimiento y reordenamiento de los átomos. En la mayoría de los casos la solidificación se da en lugares preferentes del sistema, donde la energía de activación es menor que en otros, a esto se le conoce como nucleación heterogénea. Las condiciones para que la nucleación se lleve a cabo son: a) los embriones deben alcanzar un tamaño crítico, de lo contrario estos se disolverán en el líquido y b) la temperatura del metal líquido debe ser menor a la temperatura de solidificación para que la solidificación inicie. A la diferencia entre la temperatura de solidificación y la temperatura de nucleación se le conoce como subenfriamiento, entre mas grande es, menor será la energía de activación [7].

Generalmente en el proceso de solidificación el metal líquido se vierte en un molde a una temperatura mucho menor, el líquido que entra en contacto con la superficie del molde alcanza el subenfriamiento necesario para favorecer la nucleación en las paredes del molde. Además de las paredes, las impurezas no metálicas presentes en la fase líquida también sirven como puntos de nucleación. Algunos de los numerosos núcleos formados continúan solidificando hacia el interior en forma perpendicular a las paredes del molde y opuesta a la dirección de extracción de calor. Este proceso de enfriamiento líquido-sólido sigue a lo largo de toda la solidificación [7].

### 3.1.1 Solidificación ultra rápida

El “Procesado por Solidificación Ultra rápida” se refiere a las técnicas y procesos en los que un metal o aleación en estado líquido es enfriado a velocidades muy altas, entre  $10^4$ - $10^6$  K s<sup>-1</sup>[8]. Estas velocidades de enfriamiento se han alcanzado de tres maneras:

Métodos de gota: se atomiza el metal líquido en pequeñas gotas y estas se dejan solidificar sobre sustratos con buena conducción térmica (como en “gun quenching”) o parando las gotas por un vapor frío de aire o un gas inerte (atomization solidification).

Métodos de chorro: consisten en estabilizar un chorro continuo de metal líquido de tal manera que el material solidifica en forma de un filamento, listón, u hoja de manera continua al entrar en contacto con una superficie disipadora de calor en movimiento (chill block melt spinning y sus variantes).

Tecnologías de fusión de superficie: consiste en la fusión rápida de la superficie de un metal en bulto seguida de una solidificación a altas velocidades de enfriamiento (Tratamientos superficiales por laser).

Estas técnicas han revolucionado muchos de los conceptos de metalurgia y ciencia de materiales, un ejemplo de esto es que los materiales metálicos pueden existir además de su estado cristalino normal en un estado vítreo (no-cristalino o amorfo) o en un estado cuasi cristalino. Además, ha hecho posible sintetizar una variedad de fases metaestables como las soluciones solidas súper saturadas y fases intermedias fuera del equilibrio. Las aleaciones enfriadas por solidificación rápida han encontrado grandes aplicaciones tanto en materiales magnéticos suaves (laminas del núcleo de los transformadores), magnéticos duros, aleaciones ligeras resistentes al desgaste, materiales para aplicaciones en celdas de combustible con un desempeño catalítico mejorado, aceros herramientales y súper aleaciones de metalurgia de polvos, así como nuevas aleaciones para implantes médicos y amalgamas dentales [8].

Una de las condiciones para alcanzar estas elevadas velocidades de enfriamiento durante la solidificación rápida y por consecuencia los efectos metaestables en los materiales, es la rápida extracción de calor del metal fundido, lo cual es posible sólo cuando una de las dimensiones del espécimen es delgado (del orden de 20-50  $\mu\text{m}$ ). Como resultado los productos que se obtienen de los procesos de solidificación rápida pueden ser alambres, listones o polvos metálicos. En la solidificación rápida se produce: refinamiento extremo de tamaño de grano, una extensión de la solubilidad en estado sólido de un metal en otro, formación de nuevas fases cristalinas metaestables, así como una reducción considerable de la microsegregación [8].

Tabla.1.1. Velocidades de enfriamiento y tamaño de grano asociado a diversos procesos de solidificación [7]

Velocidad de enfriamiento $\frac{K}{s}$	Designación	Procesos y productos	Espesor	Tamaño de grano
<b>Procesos por solidificación normal</b>				
$10^{-6}$ - $10^{-3}$	Muy baja	Grandes fundiciones en arenas y lingotes	6 m	0.5 - 5 mm (500-5000 $\mu\text{m}$ )
$10^{-3}$ - $10^0$	Baja	Fundición estándar y lingotes	0.2 - 6 m	50 - 500 $\mu\text{m}$
$10^0$ - $10^3$	Media	Cintas delgadas, fundiciones en dado y automatización normal	6 - 20 mm	5-50 $\mu\text{m}$
<b>Procesos por solidificación rápida</b>				
$10^3$ - $10^6$	Alta	atomización de polvo fino, melt extrusion y melt extraction	0.2 - 6 mm (200-6,000 $\mu\text{m}$ )	0.5 5 $\mu\text{m}$
$10^6$ - $10^9$	Ultra rápida	Melt spinnig, laser Glazing	6-200 $\mu\text{m}$	0.05 -0.5 $\mu\text{m}$

### 1.3.1.1 Colada por succión en molde de cobre “Suction Casting”:

El principio de esta técnica es la succión de la aleación fundida hacia una cavidad ya sea molde o dado mediante una diferencia de presiones entre la cámara de fusión y la cámara de colado. Donde la base del dado se encuentra conectado a una fuente de vacío que al activarse causa una diferencia de presión que fuerza el metal fundido hacia la cámara de colado. El vacío resulta de la abertura del paso que conecta la cámara de colado con una cámara pre-evacuada mediante un pistón mecánico o una válvula solenoide. Este proceso tiene ventajas similares a la de fundición en dado a alta presión ya que la alta velocidad de enfriamiento y las grandes diferencias de presión generan pocos defectos de fundición [9].

### 1.3.1.2 Melt-Spinning

Uno de los avances más importantes en los procesos de solidificación ultra rápida fue el desarrollo de la técnica de melt-spinning en la década de 1970. El melt-spinning es un método usado para la solidificación ultra rápida de ciertas aleaciones principalmente para obtener listones, alambres y filamentos, completamente no-cristalinos, amorfos o vidrios metálicos que no pueden fabricarse por métodos convencionales de laminado y fundición continua [10]. Su principal ventaja radica en que el material obtenido presenta una sección transversal uniforme. La técnica debe su nombre al hecho de que emplea el proceso de extrusión de metal líquido para producir listones finos de una forma similar a como se producen las fibras textiles sintéticas. En este proceso el metal fundido se eyecta a través de un orificio y el flujo metálico solidifica al entrar en contacto con una rueda que gira a gran velocidad. La rueda rotatoria actúa como un disipador, al solidificar el metal se produce un listón continuo que es expulsado de la superficie. Dependiendo de las condiciones de operación se pueden alcanzar velocidades de enfriamiento muy elevadas que se encuentran entre  $10^4 - 10^6 \text{ K s}^{-1}$  [8]. Dependiendo de la composición química y propiedades físicas de la carga, la operación del melt spinning se puede llevar a cabo en vacío, aire, atmósfera inerte o un gas reactivo. Las dimensiones de los listones son típicamente de un espesor de 2–5 mm y un espesor de 20-50  $\mu\text{m}$ . La técnica de melt spinning es un proceso extremadamente complejo donde la velocidad de la rueda, la sobrepresión de eyección, el espacio entre el crisol y la rueda y la temperatura de fusión son parámetros cruciales. Sin embargo, otros parámetros pueden afectar la forma, tamaño de grano, uniformidad como pueden ser la geometría de la boquilla, la rugosidad de la superficie de la rueda, si el proceso se lleva en vacío o con una atmósfera de gas inerte incluso el tipo de gas que se usa para eyectar la aleación. Para que el proceso se lleve a cabo de manera adecuada se requiere de

la experiencia y habilidad del operador, quien es el encargado de monitorear visualmente la temperatura y condiciones del metal fundido dentro del crisol antes de ser eyectado [10].

## 1.4 Diagramas TTT

El diagrama tiempo-temperatura-transformación (diagrama TTT) esquematiza y explica el concepto de la velocidad crítica de enfriamiento de una manera más sencilla para una aleación hipotética. En el eje -Y- se encuentra la temperatura y en el eje -X- el tiempo. Debido a que el tiempo requerido para que una transformación se lleve a cabo por completo, es muy largo, este se grafica en escala logarítmica [8].

La curva de transformación tiene forma de C y representa el tiempo requerido para iniciar la transformación de una fase sólida estable (cristalina) para cualquier temperatura. Si la aleación se enfría desde el estado líquido bajo condiciones de equilibrio, en otras palabras, un enfriamiento extremadamente lento, la solidificación requerirá de un tiempo muy largo y el resultado de la solidificación siempre será un sólido cristalino. Aun si la aleación en estado líquido se enfría un poco más rápido el resultado sigue siendo un sólido cristalino (se observa en la curva 1 en la figura 1.12 que la transformación ocurre a una temperatura  $T_1$  y tiempo  $t_1$ ). Lo mismo sucede si la solidificación ocurre a velocidades de enfriamiento más altas, pero si la aleación líquida es enfriada a una velocidad de enfriamiento mayor a la representada por la curva 2, la cual representa la tangente a la nariz de la curva-C (es la temperatura a la cual se lleva a cabo la formación de la fase cristalina en el menor tiempo), entonces no se lleva a cabo la formación cristalina. En vez de esto la fase líquida es retenida en condiciones de superenfriamiento (o subenfriamiento). Si la temperatura del líquido subenfriado sigue disminuyendo (sin permitir que la cristalización se lleve a cabo), la viscosidad del líquido continuara aumentando hasta alcanzar un valor de  $10^{12}$  Pa\*s, típica de un estado sólido. Entonces el líquido superenfriado se encuentra ahora congelado "Frozen-In" y se forma la fase vítrea a temperaturas por debajo de  $T_g$ .

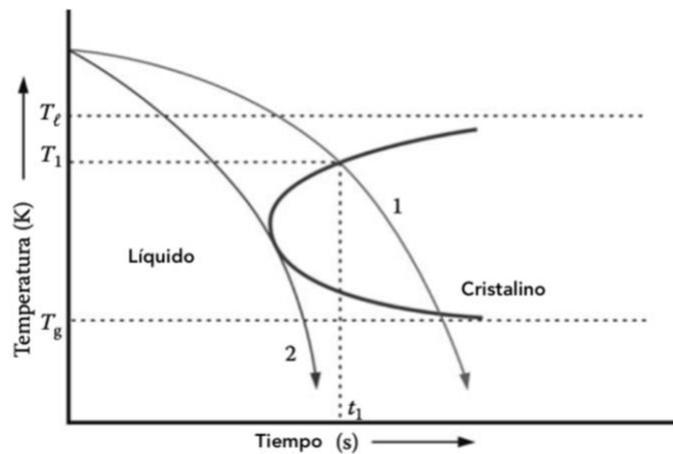


Fig.1.12 Diagrama tiempo-temperatura-transformación (T-T-T) para un sistema hipotético. Cuando la aleación en estado líquido es enfriada por encima de la temperatura de liquidus,  $T_l$  a la velocidad de enfriamiento de la curva 1, la solidificación comienza en la temperatura  $T_1$  y el tiempo  $t_1$ . El resultado es un sólido cristalino. Si la misma aleación en estado líquido se enfría nuevamente desde  $T_l$  pero a una velocidad de enfriamiento mayor que la indicada en la curva 2, el líquido permanecerá en un estado de superenfriamiento y al enfriarse por debajo de la temperatura de transición vítrea  $T_g$  el líquido queda en un estado "frozen-in" y se forma una fase vítrea. La velocidad de enfriamiento crítica,  $R_c$ , curva 2. Adaptado de [8].

La velocidad de enfriamiento crítica está representada por la curva 2 y comúnmente se designa por  $R_c$ . Este valor indica que, si una aleación líquida es enfriada a una velocidad por encima de  $R_c$ , entonces la formación completa de una estructura vítrea es posible, tomando en cuenta que el líquido superenfriado es enfriado hasta una temperatura por debajo de  $T_g$ .

La forma de la curva de los diagramas T-T-T, la temperatura y el tiempo de la nariz de la curva se deben a una competencia entre el aumento de la fuerza impulsora para la nucleación (debido al aumento del superenfriamiento) y el decaimiento en la movilidad atómica (debido a la disminución de la temperatura). Es posible calcular teóricamente la velocidad crítica de enfriamiento para diferentes sistemas mediante teoría de cinética de cristalización isotérmica. Los valores de  $R_c$  no son los mismos para diferentes sistemas de aleaciones, al igual que no serán iguales para distintas composiciones del mismo sistema [8]. En los metales puros los valores de  $R_c$  se encuentran entre  $10^{10}$ - $10^{12}$   $K*s^{-1}$ . La dificultad para alcanzar estas velocidades de enfriamiento es muy difícil por lo que no ha sido posible producir un estado vítreo en metales puros. Para las aleaciones binarias los valores de  $R_c$  se encuentran en el rango de  $10^4$ - $10^6$   $K*s^{-1}$ , conforme aumenta el número de componentes del sistema, el valor de  $R_c$  sigue disminuyendo y para sistemas de aleaciones multicomponentes los valores de  $R_c$  pueden ser de  $10^2$   $K s^{-1}$  o menores.

## 1.5 Aleaciones de Importancia Tecnológica

Las aleaciones metálicas pueden clasificarse en dos grupos principales: ferrosas (aleaciones base hierro) y no ferrosas (todas las demás). Las aleaciones ferrosas son las que tienen una mayor producción que cualquier otra aleación metálica, debido a que los compuestos de hierro abundan en la corteza terrestre. Su extracción, aleación y conformado son procesos relativamente económicos y debido a que las aleaciones ferrosas son extremadamente versátiles [11]. Pueden subdividirse en aceros y tipos de hierro colado.

### 1.5.1 Aceros

De todas las aleaciones binarias quizá las más prácticas son las aleaciones hierro-carbono. El término aceros se refiere a una gran familia de aleaciones Fe-C con concentraciones de otros elementos con diferentes composiciones y/o tratamientos térmicos [11]. Por lo general el diagrama hierro-carbono solo se extiende hasta una concentración 6.7 wt%, donde se forma el compuesto carburo de hierro o cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), que representa la línea final del diagrama. Sin embargo, los hierros colados que en la práctica tienen una concentración entre el 3 y 4.5 wt% de C, se encuentran completamente líquidos a temperaturas entre 1150 y 1300 °C. La cementita que es un compuesto metaestable puede disociarse bajo ciertas circunstancias en ferrita y grafito por lo que el diagrama verdadero del sistema hierro-carbono es el que se observa en la figura 1.13, de tal forma que el grafito es la fase rica en carbono en vez de la cementita.

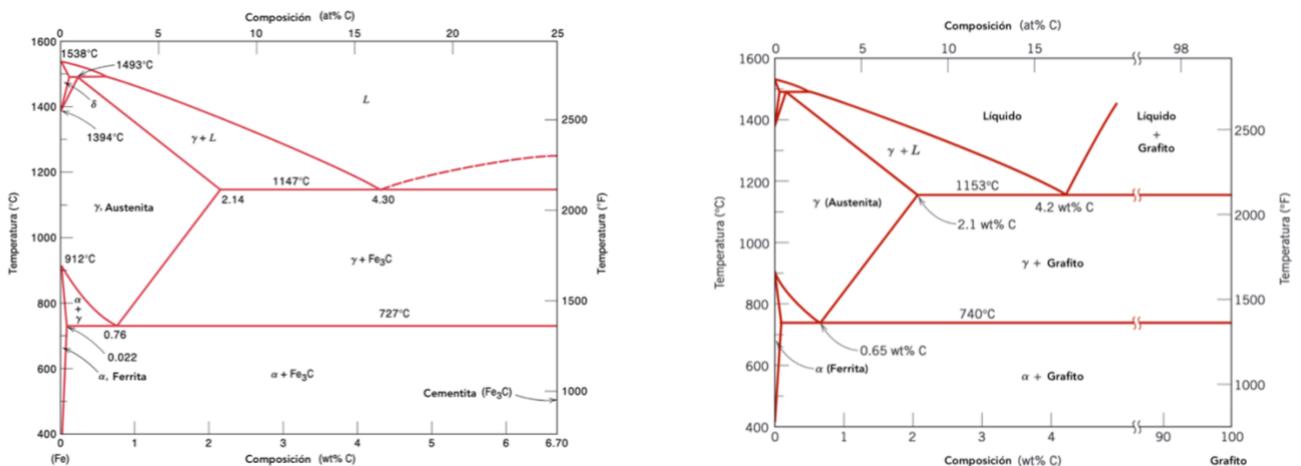


Fig1.13. Diagrama Fe-Fe<sub>3</sub>C (izquierda), Diagrama Fe-C verdadero (derecha) [10].

El carbono tiene poca solubilidad en el hierro, su solubilidad máxima es de 0.022 wt% a 727 °C de acuerdo con el diagrama Fe-Fe<sub>3</sub>C. Las propiedades mecánicas de estas aleaciones los son sensibles a la concentración de carbono, conforme aumenta el contenido de C en la aleación, la dureza y resistencia del acero se incrementan al igual que la fragilidad. Las aleaciones hierro-carbono se subdividen en “aceros” y “hierros fundidos”, los aceros tienen una concentración de carbono máxima de 2.11 wt% de C, figura 1.14 [12].

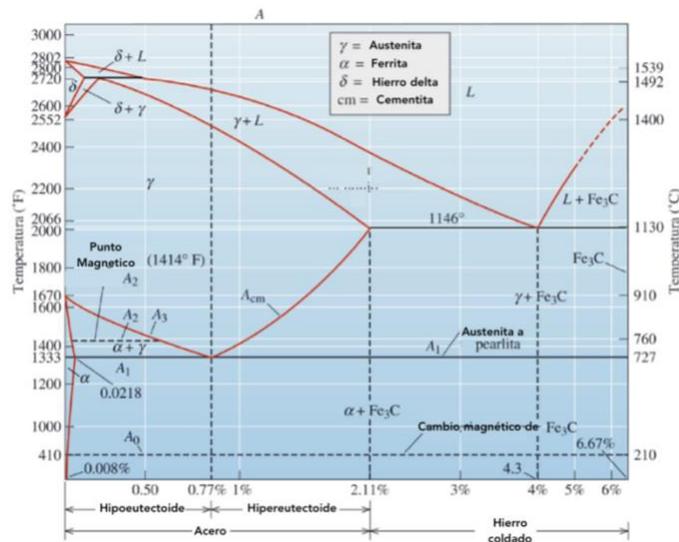


Fig.1.14 Diagrama Fe-Fe<sub>3</sub>C. División entre aceros y hierros. Los aceros se encuentran en la zona eutectoide donde se tienen identificadas la solubilidad y la isoterma del eutectoide. A<sub>3</sub> indica la temperatura a la que se forma la ferrita durante el enfriamiento. A<sub>cm</sub>, temperatura a la que comienza la formación de la cementita. A<sub>1</sub> es la temperatura eutectoide [12].

Los aceros pueden clasificarse dependiendo de su composición, métodos de manufactura, aplicaciones o características, métodos de acabado, forma del producto, microestructura y tratamiento térmico. De acuerdo con la concentración de C los aceros pueden clasificarse en: aceros al bajo carbono (menos del 0.25 wt% C), aceros al medio carbono (entre el 0.25 y 0.6 wt% C) y aceros al alto carbono (entre 0.6 y 1.4 wt% C).

Los aceros al bajo carbono no responden a tratamientos térmicos para aumentar su dureza solo a trabajo en frío. Son suaves y poco resistentes, pero dúctiles y tenaces. Se pueden mecanizar, soldar y son los más económicos de producir. Los aceros al medio carbono pueden tratarse térmicamente para mejorar sus propiedades mecánicas, son más resistentes que los aceros al bajo carbono, pero son menos dúctiles y tenaces. Los aceros al alto carbono son los más duros, y lo menos dúctiles de los aceros al carbono. También son muy resistentes al desgaste por lo cual son usados en aceros herramientales que a su vez se usan para fabricar herramientas de corte, moldes de fundición, dados de preforma, entre otras [11].

Existen diferentes sistemas de clasificación, normativa y reglamentación de los aceros como ASTM (American Society for Testing and Materials), AISI - SAE (American Iron and Steel Institute - Society of Automotive Engineers), DIN (Deutsches Normen-Ausschuss), entre otras. El sistema de clasificación de los aceros más usado es el desarrollado por la AISI y la SAE, que consta de cuatro o cinco dígitos para asignarle a los aceros un grado específico. Los primeros dos dígitos especifican a los principales elementos aleantes mientras que los últimos dos o tres corresponden al porcentaje de carbono [12].

**Tabla1.2. Clasificación respecto al primer dígito de las aleaciones de acero**

Designación	Aleante
1XXX	Carbono
2XXX	Níquel
3XXX	Níquel-Cromo
4XXX	Molibdeno
5XXX	Cromo
6XXX	Cromo-Vanadio
7XXX	Tungsteno-Cobalto
8XXX	Níquel-Cromo-Molibdeno
9XXX	Manganeso-Silicio

**Tabla 1.3. Clasificación de los aceros según la AISI-SAE de varios tipos de aceros [11].**

Designación	Tipo	Designación	Tipo
10XX	Aceros al carbón simples	51XXX	Acero resistente al desgaste, medio Cr 1%
11XX	Aceros al carbono re sulfurados de fácil maquinado (0.08 - 0.33 % S)	52XXX	Acero resistente al desgaste, alto Cr 1.45%
13XX	Aceros aleados con Mn (1.6 -1.9 %)	61XX	Aceros al Cromo-Vanadio, (0.5 - 1.1 % Cr, 0.1 - 0.15 %V)
15XX	Aceros al manganeso (1.0-1.65%)	8XXX	Aceros de triple aleación
23XX	Aceros al níquel, 3.5% de Ni (3.25-3.75%)	81XX	0.3%Ni, 0.4%Cr, 0.12%Mo
25XX	Aceros al níquel, 5% de Ni (4.75-5.25%)	86XX	0.4 - 0.7 %Ni, 0.5 - 0.6 %Cr, 0.15 - 0.25 %Mo
31XX	Aceros al níquel-Cromo, 1.25% Ni y 0.65% Cr	87XX	0.55%Ni, 0.50%Cr, 0.25%Mo
33XX	Aceros al níquel-Cromo, 3.5% Ni y 1.60% Cr	88XX	0.55%Ni, 0.50%Cr, 0.35%Mo
40XX	Aceros al molibdeno, 0.20 - 30 % Mo.	92XX	Acero al Silicio-Manganeso, (2%Si y 0.8%Mn)
41XX	Aceros con Cr (0.8 - 1.1%), Mo (0.15 - 0.25%)	93XX	Aceros de triple aleación, 3.25%Ni, 1.2%Cr, 0.12%Mo
43XX	Aceros al Ni-Cr-Mo (1.65 - 2.0 %Ni, 0.4 - 0.9 %Cr, 0.2 - 0.3%Mo)	98XX	Aceros de triple aleación, 1%Ni, 0.8%Cr, 0.25%Mo
44XX	Molibdeno, (0.4-0.53%)	XXBXX	Aceros con Boro, (mínimo 0.0005% B)
45XX	Molibdeno, (0.55%)	50BXX	0.5%Cr
46XX	Níquel- Molibdeno, (0.7 - 2.0 %Ni, 0.15 - 0.3 %Mo)	51BXX	0.8%Cr
47XX	Níquel- Cromo- Molibdeno, (1.05%Ni, 0.45%Cr, 0.2%Mo)	81BXX	0.3%Ni, 0.45%Cr, 0.12%Mo
48XX	Níquel- Molibdeno, (3.25 - 3.75 %Ni, 0.2 - 0.3 %Mo)	XXBVXX	Acero al Boro-Vanadio
50XX	Aceros al Cromo (bajo cromo, 0.28-0.40%)	XXLXX	Acero con plomo
51XX	Medio Cromo, (0.7 - 1.1 %)	XXXH	Acero con banda de templabilidad
50XXX	Acero resistente al desgaste, 0.5%Cr		

Tabla 1.4. Propiedades mecánicas de algunos aceros [11].

Numero AISI/SAE o ASTM	Esfuerzo máximo a la tracción [Mpa]	Esfuerzo de cedencia [Mpa]	Aplicaciones
<b>Aceros al carbono simples</b>			
1010	325	180	Paneles automotrices, clavos y alambre
1020	380	205	Tuberías, hojas de acero y acero estructural
1040	605 - 780	430 - 585	
1080	800 - 1310	480 - 490	Cinceles, martillos
1095	760 - 1280	510 - 830	Cuchillos, seguetas
A36	400	220	Acero estructural para puentes y edificios
A516 grado 70	485	260	Vehículos presurizados de baja temperatura
<b>Aceros aleados</b>			
4063	786 - 2380	710 - 1770	Resortes, herramientas de mano
4340	980 - 1960	895 - 1570	
6150	815 - 2170	745 - 1860	pistones, engranes
A440	435	290	
A633 grado E	520	380	
A656 grado 1	655	550	chasis de camiones y carros de tren

## 1.5.2 Aleaciones no ferrosas

Aunque los aceros y las aleaciones ferrosas son las más producidas y consumidas, presentan algunas limitantes como su alta densidad, tienen baja conductividad eléctrica y son susceptibles a la corrosión. Por lo que para algunas aplicaciones es necesario usar otras aleaciones que tengan una combinación de propiedades más adecuadas. Las aleaciones no ferrosas se clasifican de acuerdo con el metal base o de mayor cantidad y estas incluyen, pero no son exclusivas de las aleaciones base aluminio, cobre, níquel, cobalto, circonio, zinc, superaleaciones, metales preciosos (como el oro, plata, platino, paladio) y otros metales (niobio, tántalo, tungsteno) [11,12].

### 1.5.2.1 Aleaciones de aluminio

El aluminio es el tercer elemento más abundante en la tierra, cerca del 8.2% de la corteza terrestre esta compuesta de aluminio, sin embargo, este se encuentra como compuesto unido a otros elementos y nunca en estado puro. La naturaleza compleja del aluminio significó un reto para su

obtención como elemento. En 1827 Friedrich Wöhler logró reducir por primera vez el aluminio y no fue sino hasta 1885 durante la revolución industrial que se desarrolló el proceso Hall-Hérault, proceso industrial que sigue usándose hasta el día de hoy para la extracción y refinamiento del aluminio [13].

La versatilidad del aluminio y sus aleaciones las hace atractivas y económicas para una gran variedad de aplicaciones. El aluminio tiene una densidad de 2.7 g/cm<sup>3</sup> equivalente a una tercera parte de la densidad del acero y un modulo de elasticidad de 70 GPa. Posee una alta conductividad térmica y eléctrica y no muestra una transición de dúctil a frágil a bajas temperaturas. Es dúctil, pero puede fallar por fatiga aun a esfuerzos bajos. No es tóxico y es reciclable (solo se emplea el 5% de la energía necesaria para producirlo a partir de la alúmina). Es resistente a la corrosión atmosférica, oxidación debido a la formación instantánea de una película de óxido que se adhiere a la superficie, la cual protege al metal. Debido a su bajo punto de fusión, 660 °C, no tiene buen desempeño a altas temperaturas, tiene baja dureza y pobre resistencia al desgaste además de no presentar comportamiento ferromagnético [11-12]. En la industria automotriz y de transporte ha avanzado considerablemente al reducir el peso de los autos reemplazando piezas de hierro colado y acero por piezas de aluminio (por ejemplo, blocks de motores, en pistones, discos de freno) proporcionando mejoras económicas en la eficiencia del combustible [13-14].

Las aleaciones de aluminio se dividen en dos categorías i) aluminios para procesos metalmecánicos y ii) para fundición. Estas categorías cuentan con nomenclaturas para clasificarlas. Las aleaciones para procesos metalmecánicos se usa un sistema de cuatro dígitos que los clasifica por familias, tabla 1.5. Mientras que los aluminios para fundición se describen por un sistema de tres dígitos seguidos de un valor decimal el cual indica los limites de la fundición de la aleación, tabla 1.6 [15].

**Tabla 1.5. Designación de las aleaciones de aluminio para procesos de mecanizado [15]**

Aleaciones para procesos metalmecánicos		
Aluminio puro con mínimo de 99.0% de pureza	1xxx	Se utilizan principalmente para trabajos de laminados en frío.
Aleado con cobre, también contienen magnesio	2xxx	Se utiliza en la fabricación del fuselaje de aviones
Aleado con manganeso principalmente	3xxx	Se utilizan en componentes que requieran buena maquinabilidad
Aleado con silicio principalmente	4xxx	Se utiliza en componentes que trabajan a altas temperaturas como pistones
Aleado con magnesio principalmente	5xxx	Se utiliza para tubería, barra y alambre
Aleado con magnesio y silicio principalmente	6xxx	Se utiliza para perfiles y estructuras en general.
Aleado con zinc principalmente, también contiene cobre magnesio, cromo y zirconio	7xxx	Se utiliza para fabricar estructuras de aviones, concretamente la parte superior de las alas en las que se precisa una gran resistencia.
Aleado con estaño y litio	8xxx	
Reservada para uso futuro	9xxx	

Tabla 1.6. Designación de las aleaciones de aluminio para fundición [15]

Aleaciones para coladas.	
Aluminio puro con mínimo de 99.0% de pureza	1xx.x
Aleado con cobre.	2xx.x
Aleado con silicio y adiciones de cobre y/o magnesio	3xx.x
Aleado con silicio	4xx.x
Aleado con magnesio.	5xx.x
Aleado con zinc	7xx.x
Aleado principalmente con estaño.	8xx.x
Aleado con otros elementos.	9xx.x
Serie no utilizada.	6xx.x

### 1.5.2.2 Aleaciones de Cobre

El cobre y sus aleaciones poseen una combinación de propiedades físicas que las han hecho útiles desde la antigüedad y hoy en día constituyen uno de los grupos metálicos de mayor comercialización. Es después de la plata el mejor conductor térmico y eléctrico, tiene una elevada ductilidad y maleabilidad. Posee una gran resistencia a la corrosión en una gran variedad de ambientes incluidos el agua de mar y algunos químicos industriales. En el cobre como en todos los metales, los átomos se mantienen unidos por enlaces metálicos, en este tipo de enlace interviene una distribución compartida de electrones de manera no direccional, en este caso, se dice que los electrones de valencia están deslocalizados, no son exclusivos de un átomo en particular por lo que es igualmente probable que estén asociados con cualquiera de un gran número de átomos adyacentes, esa deslocalización ocurre en todo el material, lo que ocasiona una “nube” de electrones o un “gas de electrones”, que es la base de la alta conductividad eléctrica de los metales como el cobre [16].

Las propiedades mecánicas de las aleaciones de cobre rivalizan con las de algunos aceros, tienen mayores densidades que los aceros y aunque algunas aleaciones presentan un punto de cedencia alto, su relación resistencia-densidad es menor que las aleaciones de aluminio y magnesio [12]. Como elemento puro el es un material blando y dúctil, difícil de mecanizar y tiene una capacidad casi ilimitada para deformarse en frío. La mayoría de las aleaciones de cobre no pueden endurecerse por tratamiento térmico por lo que se endurecen por trabajo en frío y aleándolas con otros elementos. La deformación plástica en un cristal individual o en un grano ocurre por el movimiento combinado de planos atómicos deslizándose unos sobre otros. La superficie o plano sobre el cual se desarrolla el movimiento es aquel en el cual los átomos están más compactos unos a otros [16]. El cobre posee

una estructura cúbica centrada en las caras y en estas estructuras los planos más compactos cortan la celda como se muestra en la figura 1.15.

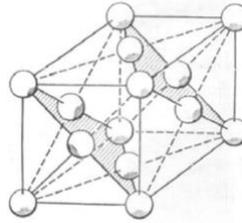


Fig. 1.15. Estructura cristalina del cobre (FCC), se observan los cuatro planos de deslizamiento [16].

Las aleaciones más comunes de cobre son los latones donde el zinc es el elemento aleante predominante, los átomos de zinc sustituyen a algunos átomos de cobre en la red. Como se observa en el diagrama de fases Cu-Zn, figura 1.16, la fase  $\alpha$  es estable para concentraciones hasta un 35 wt% Zn aproximadamente y tiene una estructura cristalina FCC. Los latones con esta estructura son relativamente suaves, dúctiles y fáciles de trabajar en frío. Cuando la concentración de zinc es mayor se forman las fases  $\alpha$  y  $\beta'$  estables a temperatura ambiente y presentan estructura cristalina FCC y BCC, respectivamente. Estos latones se trabajan en caliente por la mayor dureza y resistencia de la fase  $\beta'$  [11].

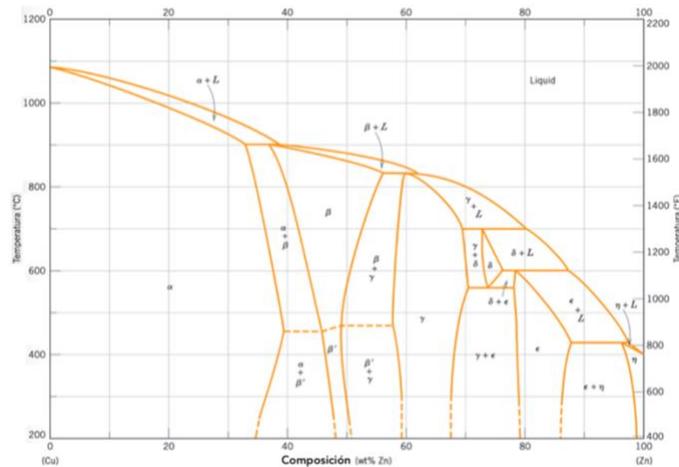


Fig. 1.16. Diagrama de fases Cu-Zn [11].

Los bronce son aleaciones de cobre y otros elementos entre los que se encuentran el estaño, titanio, aluminio, níquel y silicio. Estas aleaciones son más resistentes que los latones y conservan un alto grado de resistencia a la corrosión. Se usan generalmente cuando se requiere aparte de resistencia a la corrosión, buena resistencia a la tracción. Las aleaciones de cobre que más comúnmente son tratadas térmicamente son los cobres al berilio, tienen una buena combinación de propiedades: resistencia a la tracción de 140000 MPa, excelentes propiedades eléctricas y térmicas

además de resistencia al desgaste cuando se encuentran bien lubricadas. Pueden colarse, trabajadas en caliente o frío, y tratarse térmicamente. Son costosas debido a la alta cantidad de berilio, entre 1 y 2.5 wt%. Sus aplicaciones incluyen cojinetes, engranajes y resortes para trenes de aterrizaje al igual que instrumentos quirúrgicos y dentales. La tabla 1.7 muestra algunas aleaciones de cobre y sus principales aleantes.

**Tabla 1.7. Aleaciones de cobre, propiedades y aplicaciones [16]**

Aleación	Composición							Esfuerzo máximo a la tracción [Mpa]	Esfuerzo de cedencia [Mpa]	Ductilidad, alargamiento sobre 2 in, %	Aplicaciones
	Cu	Zn	Sn	Pb	Mn	Fe	Al				
<b>Aleaciones para procesos metalmecánicos</b>											
Metal para dorar	95	5						207.1	68.7	40	Monedas, base para joyas de fantasía enchapadas
Bronce comercial	90	10						227.7	68.7	45	Parrillas, joyas de fantasía
Latón rojo	85	15						248.3	68.7	48	Cañerías
Latón bajo en Zn	80	20						262	82.4	52	Instrumentos musicales
Latón de cartuchería	70	30						275.8	75.6	65	Radiadores, accesorios de lámparas
Latón amarillo	65	35						296.4	109.9	55	Reflectores, pasadores, muelles
Metal Muntz	60	40						372.9	144.3	40	Tuercas y tornillos, vástagos de válvulas
Latón al plomo (bajo)	64	35		0.5				296.4	109.9	55	Tuberías interiores
Latón al plomo (alto)	64	35		1				296.4	109.9	52	Ferretería, engranes, tornillos
Latón automático	62	35		3				296.4	116.8	51	Piezas de máquinas automáticas
Latón Almirantazgo	71	28	1					365.1	151.1	65	Tubos de condensador
Latón de Marina	60	39	1					400.4	186.5	45	Vástagos de válvulas
Bronce de Manganeso	58	39	1		0.3	1		448.5	207.1	33	Vástagos de transmisiones
<b>Aleaciones para coladas</b>											
Latón rojo colado	85	5	5	5				116.8	245.3	25	Conexiones de tuberías
Latón amarillo colado	60	38	1	1				96.2	245.3	25	Fundición decorativa
Bronce de Manganeso colado	58	40			0.3	1	1	193.3	294.4	30	Hélices

### 1.5.2.3 Superaleaciones

La búsqueda por superar los límites alcanzados por los primeros vuelos de los hermanos Wright llevó al desarrollo de las primeras turbinas de gas a inicios del siglo XX. Años antes del inicio de la segunda guerra mundial ya se habían desarrollado algunos tipos de turbinas de gas para la propulsión de aeronaves denominados motores a reacción. Los componentes de los motores requerían que estos conservaran un equilibrio estructural y buen desempeño durante periodos prolongados bajo condiciones de servicio que implicaban esfuerzos mecánicos elevados y agentes

corrosivos. Los aceros inoxidable se usaron para la fabricación de estas piezas, pero la búsqueda por aumentar el desempeño de los motores a reacción mostro algunas limitaciones de los aceros. Esto implico el desarrollo de una nueva clase de aleaciones metálicas, denominadas superaleaciones debido a que podían mantener sus propiedades estructurales incluso a altas temperaturas. Las principales características de las superaleaciones se pueden resumir de la siguiente manera:

- Capacidad para soportar cargas bajo temperaturas de operación que pueden ser mayores al 0.5 de su temperatura de fusión, expresado en términos de la relación  $T_{op}/T_m$ .
- Estabilidad mecánica a largo plazo. Para aplicaciones estructurales de alta temperatura se prefiere materiales con tasas bajas de fluencia. Para garantizar un desempeño seguro de los componentes estructurales, también se debe mantener el esfuerzo máximo a tracción, el esfuerzo de cedencia y la tenacidad a la fractura.
- Deben mantener la estabilidad superficial en ambientes corrosivos producidos por la combustión del combustible, la entrada de contaminantes y la posible condensación de depósitos de sales

Las primeras superaleaciones eran variedades de aceros inoxidable existentes, y subsecuentemente denominados oficialmente superaleaciones. La industria de las superaleaciones surgió realmente con la aparición de una aleación base Co inicialmente usada en ortodoncia: el Vitallium [17]. Al mismo tiempo otras aleaciones mostraron interés lo que condujo a que la familia de superaleaciones creciera. Hoy en día las superaleaciones se refieren a un grupo austenítico (estructura cristalina cubica centrada en las caras, fcc) de aleaciones base Fe, Co o Ni que son ampliamente usadas para aplicaciones que involucran la operación a temperaturas que exceden los 600°C. El níquel presenta esta estructura de temperatura ambiente hasta su punto de fusión. El cobalto presenta una estructura hexagonal compacta a temperatura ambiente y por debajo de esta, al calentarse su estructura cambia a una martensita polimorfa estable hasta el punto de fusión. El hierro presenta una estructura cubica centrada en el cuerpo (bcc) hasta los 911°C, por arriba de esta temperatura la fase estable es la austenita fcc. Debido a esto la fase austenita de las superaleaciones de las aleaciones hierro, cobalto necesita ser estabilizada usando elementos estabilizadores.

El desarrollo de las superaleaciones base cobalto se remonta a inicios del siglo XX. Elwood Haynes patenta en 1907 una aleación binaria Co-Cr y muchas de las aleaciones comerciales de base cobalto de uso actual se derivan de los sistemas ternarios Co-Cr-Mo y Co-Cr-W investigados primero por Haynes. Las aleaciones base Co-Cr presentaban alta resistencia mecánica y resistencia a la corrosión, la adición de Mo y W mejor la resistencia mecánica. En los años 1930's y 1940's se

desarrollaron las aleaciones base Co con resistencia a la corrosión a altas temperaturas mediante la adición en pequeñas cantidades de C, el Vitallium. para aplicaciones a altas temperaturas. Las aleaciones base cobalto fueron las primeras aleaciones deliberadamente diseñadas para componentes de turbina aeroespacial [17].

Las aleaciones de cobalto fueron sustituidas por la aparición de las superaleaciones base níquel por diversas razones, en primer lugar, el menor precio de la materia prima, mejores propiedades alcanzadas con las superaleaciones base níquel y el suministro limitado del cobalto. Sin embargo, siguen usándose para algunas aplicaciones específicas en las turbinas de gas.

Las superaleaciones base níquel son los materiales más usados para fabricar elementos de las turbinas de gas debido a su resistencia mecánica y a la corrosión, así como sus capacidades térmicas bajo diferentes regímenes de carga (estática, termo fluencia, fatiga). Estas son el resultado de la combinación de métodos sofisticados de fabricación que permiten optimizar composiciones complejas, refinamiento microestructural. Un ejemplo son los álabes monocristalinos de turbinas, que pueden operar con picos de temperatura que pueden alcanzar el 70% de la relación  $T_{op}/T_m$  en temperatura absoluta [17].

En 1907 Elwood Haynes patentó una aleación binaria de Ni-Cr usada como herramienta de corte para el mecanizado de componentes automotrices. Posteriormente aparecieron la serie Nicromo (aplicaciones eléctricas) y la serie Nimonic (Ni-Cr-Ti), la familia Hastelloy (Ni-Mo, presentan una alta resistencia a la corrosión), Monel K-500 (usada en los álabes de las turbinas de vapor), Nimonic 80 y Nimonic 80A.

Las superaleaciones base níquel por lo general contienen por lo menos 50 wt% de Ni, distintas combinaciones de Cr, Al y Ti (juntas no sobrepasan el 8 wt%), Co y elementos refractarios como el Mo, W, Nb y Re en bajas concentraciones. Pueden fabricarse en aleaciones para fundición y aleaciones para procesos metalmecánicos.

En cuanto a su composición y características microestructurales, las superaleaciones base hierro se encuentran entre los aceros inoxidable austeníticos y las superaleaciones de níquel. La fabricación de las superaleaciones de hierro sigue los mismos procesos que los aceros inoxidable austeníticos. Con el surgimiento de la industria aeronáutica, entre 1910 y 1915, comienza la era de los aceros inoxidable. Esta industria requería de materiales que pudieran conservar su estabilidad estructural a altas temperaturas, lo que condujo al surgimiento de las superaleaciones base hierro (hasta un 75%). Estas primeras aleaciones además contenían níquel y cantidades suficientes de cromo para mejorar la resistencia a la corrosión. Posteriormente se adicionaron pequeñas cantidades de

aluminio, niobio y titanio para producir una fase resistente a la termo fluencia. Muchas de las superaleaciones de hierro contienen grandes cantidades de níquel que en algunos casos llega a ser el elemento dominante de la aleación como la aleación 718. El níquel no sólo estabiliza la fase austenítica (estructura cristalina fcc), sino que también contribuye con el aumento de su resistencia [17].

## 1.6 Aleaciones magnéticas

Hoy en día los materiales magnéticos son esenciales en nuestra vida diaria, sin ellos los dispositivos y avances tecnológicos serían inimaginables. Las cintas magnéticas, discos de computadora, motores eléctricos, teléfonos, celulares, electroimanes, imanes permanentes, altavoces, conversión de energía (generadores y transformadores) son algunos ejemplos de estos [18]. Además, los materiales magnéticos están tomando interés en otras áreas como es el caso de la medicina donde se investigan métodos para la focalización magnética de fármacos, la hipertermia magnética de tumores malignos y distintos tipos de diagnosticarlos. En ingeniería las aplicaciones de partículas magnéticas se conecta con los fluidos magnéticos con propiedades reológicas variables, lubricación con fluido magnético [19].

### 1.6.1 Aleaciones ferromagnéticas base Mn

El manganeso es el elemento más ligero del grupo VIIB, es un metal de color plateado blanco grisáceo y quebradizo, muy similar al hierro, pero más ligero y duro. Es uno de los elementos más complejos y útiles debido a sus cuatro formas alotrópicas. Su densidad varía entre 7210-7440 Kg·m<sup>-3</sup> dependiendo de su forma alotrópica. La forma  $\alpha$ -Mn, es estable a temperatura ambiente hasta los 700 °C y presenta una estructura cúbica compleja, transforma en  $\beta$ -Mn con otra red cristalina cúbica compleja. A 1088 °C se presenta la forma  $\gamma$ -Mn con una estructura cúbica centrada en las caras (fcc). Por arriba de los 1139 °C y hasta que su punto de fusión (1246 °C) se presenta la  $\delta$ -Mn con una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc). Su punto de evaporación es de 2061 °C. A temperaturas criogénicas (0 K) el manganeso muestra un comportamiento antiferromagnético resultado de un acoplamiento antiferromagnético, por arriba de su temperatura de Néel (95~100 K) este se vuelve paramagnético con una susceptibilidad magnética de  $+1.21 \times 10^{-7}$  m<sup>3</sup>/kg.

**Tabla 1.11 Formas alotrópicas del Mn [20].**

	$\alpha$ -Mn	$\beta$ -Mn	$\gamma$ -Mn	$\delta$ -Mn
<b>Estructura cristalina</b>	Cubica compleja	Cubica compleja	fcc	bcc
<b>Parámetro de red</b>	a=891.39	a=631.45	a=386.24	a=308.1
<b>Grupo espacial (Hermann-Mauguin)</b>	I43m	P4132	Fm3m	Im3m
<b>Notación Pearson</b>	cI58	cP20	cF4	cI2

Las aleaciones y compuestos base manganeso presentan una variedad de propiedades magnéticas debido a que el momento magnético de los átomos de manganeso puede variar de cero a  $5 \mu_B$  dependiendo de su entorno debido [21]. Es conocido que las interacciones de intercambio entre los átomos de Mn cambian de un orden antiferromagnético a ferromagnético con la distancia interatómica entre los átomos vecinos de Mn. Cuando los átomos de Mn se encuentran cercanos unos a otros, su momento magnético prefiere un acoplamiento antiferromagnético, mientras que cuando estos se encuentran alejados el acoplamiento ferromagnético es preferente [22].

## 1.6.2 Aleaciones Heusler

Es un grupo de aleaciones ternarias que exhibe propiedades ferromagnéticas interesantes. El ferromagnetismo de ciertas aleaciones de Cu-Mn-Sn fue descubierto por F. Heusler en 1898. Y se han estudiado por más de 100 años. Una aleación Heusler es una solución sólida de la fase  $\beta$  de un sistema de manganeso ternario con una composición  $M_2MnM'$  donde M puede ser Cu, Pd, Ni o Co y M' puede ser Al, Ga, As, In, Sn, Sb o Bi. Puede aparecer en formas más complejas a través de una sustitución parcial de los elementos M y M' ( $PtMnM'$ ) o de formas más complejas  $Ag_5MnAl$ . Los valores de saturación encontrados para las aleaciones  $Cu_2MnAl$  y  $Cu_2MnSn$  son comparables con los del níquel  $\approx 5 \times 10^5 A m^{-1}$  a 17 °C. El descubrimiento del ferromagnetismo en estas aleaciones fue asombroso porque ninguno de los componentes de dichas aleaciones pertenecía al grupo de los metales ferromagnéticos. En la mayoría de las aleaciones Heusler, solo el Mn es un elemento de transición, los demás constituyentes (Cu, Al, Ga, In, Sn, As, Sb, Bi y Ag) son no transicionales. En 1968 los experimentos de Webster y Tebble sobre difracción de neutrones confirman que la magnetización en las aleaciones de Heusler se debía a los átomos de Mn.

### 1.6.3 Aleaciones Mn–B

En las aleaciones de manganeso-boro, el compuesto MnB es un material ferromagnético con una estructura cristalina ortorrómbica (B27 tipo FeB), (grupo espacial Pnma,62) con  $a = 5.56 \text{ \AA}$ ,  $b = 2.977 \text{ \AA}$  y  $c = 4.145 \text{ \AA}$  [23, 24]. Los átomos están distribuidos de tal manera que los átomos de B se encuentran muy próximos unos a otros, al igual que con los átomos metálicos de Mn. En 1962 se propuso que las propiedades magnéticas del MnB eran similares a las del hierro puro y en 1967 se observó que presentaba un momento magnético igual a 1.9 magnetones de Bohr [23].

A pesar de lo atractivo de sus propiedades, la investigación sobre monoboruros de metales de transición es escasa y esto puede deberse a la dificultad que conlleva la preparación de la muestra, como la lenta difusión de los componentes aun a altas temperaturas y la alta volatilidad a estas temperaturas [25, 26, 27]. La aleación MnB es un material magnéticamente suave con alta saturación magnética a temperatura ambiente. A pesar de que el Mn muestra un comportamiento antiferromagnético a 0 K, al agregarse B entre los átomos de Mn, el acoplamiento se vuelve ferromagnético, resultando un imán suave con una temperatura de Curie de 565 K [26].

Como ya se comentó el Mn presenta un comportamiento antiferromagnético a 0 K, la forma alotrópica  $\alpha$ -Mn presenta una transición magnética a 100 K de un estado antiferromagnético a uno paramagnético. Cuando aparecieron las primeras aleaciones de Heusler el criterio de Bethe-Slater para el acoplamiento ferromagnético explicaba que el Mn en estas aleaciones era el responsable del ferromagnetismo debido al incremento en la distancia entre los átomos de Mn. En la aleación de MnB, los átomos de B con menor radio atómico que los del Mn pueden expandir la estructura cúbica de la forma  $\alpha$ -Mn a una forma ortorrómbica del tipo FeB, que se espera tenga un valor elevado de magnetización y sea un candidato prometedor para aplicaciones magnéticas suaves [27].

La fabricación de la aleación MnB se ha llevado a cabo con distintas técnicas como la fundición por horno de arco eléctrico (arc-melting technique) [27, 28], alta presión y alta temperatura (High Pressure and High Temperature "HPHT") [29]. Las características que presenta la aleación MnB es una temperatura de Curie de 546.3 y 566 K, un valor de magnetización de entre 130 y 155.5 emu/g, incluso una dureza Vickers (AVH) de 15.7 GPa que es mayor a los materiales ferromagnéticos tradicionales [28, 29].

# CAPÍTULO 2. PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LOS MATERIALES

## 2.1 Origen del momento magnético

Un material posee un momento magnético intrínseco resultado de los electrones desapareados en la configuración electrónica de sus átomos. El núcleo de los átomos también produce un momento magnético sin embargo en comparación con el momento magnético de los electrones, es tres ordenes de magnitud menor, por lo que el momento magnético de los átomos se debe a los electrones. El momento magnético del electrón es generado por dos contribuciones. La primera de ellas relacionada con el movimiento orbital del electrón alrededor del núcleo. Los electrones al ser partículas cargadas que tienen un momento angular, que genera un momento magnético, similar al de una corriente de partículas cargadas en un circuito. De la teoría electromagnética, considerándose un electrón con una masa en reposo  $m_e$  y con carga  $e^-$ , moviéndose en una orbita circular de radio  $r$  a una velocidad  $v$ , alrededor de un núcleo fijo (figura 2.1), genera un momento magnético,  $\mu_\ell$  [1]. La carga que circula en una espira constituye una corriente que esta dada como:

$$i = \frac{e}{T} = \frac{e}{\frac{2\pi r}{v}} = -\frac{|e|v}{2\pi r} \quad \dots \quad (2.1)$$

donde  $T$  es el periodo orbital del electrón y cuya carga tiene una magnitud  $e$ . El signo menos se debe a que la carga del electrón es negativa y por esta razón la dirección de la corriente es opuesta al movimiento del electrón.

La magnitud del momento magnético,  $\mu_\ell$ , esta dado por

$$\mu_\ell = n IS \quad A \cdot m^2 \quad \dots \quad (2.2)$$

donde  $n$  es un vector unitario normal al plano orbital,  $S = 2\pi r^2$  es el área de la orbita circular y  $I$  es la corriente circulando por la espira.

$$\mu_\ell = -n \left( \frac{|e|v}{2\pi r} \right) \cdot (2\pi r^2) = -\frac{1}{2}|e|v r n \quad \dots \quad (2.3)$$

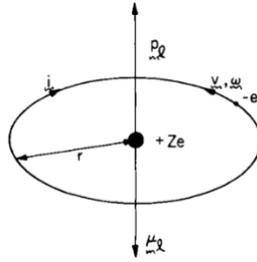


Fig.2.1. Representación del momento angular y magnético debido al movimiento orbital del electrón adaptado de [1].

El momento magnético es perpendicular al plano orbital, aplicando la regla de la mano derecha en el sentido de la corriente, el vector  $\mu_\ell$  tiene una dirección hacia abajo.

De acuerdo con la mecánica clásica, el momento angular orbital del electrón está dado como:

$$\mathbf{p}_\ell = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \mathbf{r} \times m_e \mathbf{v} \quad \dots \quad (2.4)$$

$$|\mathbf{p}_\ell| = |\mathbf{r}| |m_e \mathbf{v}| \sin \theta = m_e v r \quad \dots \quad (2.5)$$

Se puede observar que los vectores  $\mathbf{p}_\ell$  y  $\mu_\ell$  son colineales y debido a que el electrón tiene carga negativa su momento magnético es antiparalelo a su momento angular orbital. El momento angular y el magnético pueden relacionarse mediante las siguientes expresiones:

$$|\mu_\ell| = \frac{1}{2} e v r \Rightarrow v r = \frac{2\mu_\ell}{e} \quad \dots \quad (2.6)$$

$$p_\ell = m_e v r \Rightarrow v r = \frac{p_\ell}{m_e} \quad \dots \quad (2.7)$$

$$\frac{p_\ell}{m_e} = \frac{2\mu_\ell}{e} \quad \dots \quad (2.8)$$

$$\frac{\mu_\ell}{p_\ell} = \frac{e}{2m_e} \quad \dots \quad (2.9)$$

La contribución de un electrón al momento magnético es proporcional al momento angular del electrón y la constante de proporción depende solo de la carga y la masa del electrón; que la relación  $\mu_\ell$  y  $p_\ell$  no depende de la forma de su órbita.

Con la mecánica cuántica podemos expresar el momento angular mediante el número cuántico,  $l$ , que determina su momento angular orbital [30].

$$p_l = \sqrt{l(l+1)} \hbar = l^* \hbar \quad \dots \quad (2.10)$$

Donde,  $\hbar$ , es la constante de Planck reducida

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{2\pi} \text{ J} \cdot \text{s} \quad \dots \quad (2.11)$$

Sustituyendo en la ecuación 2.10 en la 2.9 obtenemos que

$$\mu_l = l^* \left( \frac{e}{2m_e} \hbar \right) \quad \dots \quad (2.12)$$

La cantidad  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.2732 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$  es llamada el magnetón de Bohr, y es la unidad elemental del momento orbital magnético en un átomo, es decir, es el momento magnético más pequeño posible [31].

$$\mu_l = l^* \mu_B \quad \dots \quad (2.13)$$

Como el número cuántico,  $l$ , solo tiene permitido valores tales que  $0 \leq l \leq n - 1$ . Por lo tanto  $l$  puede tomar los valores: 0, 1, 2, 3, ... correspondientes a los estados s, p, d, f, ... de los electrones. El momento angular puede tomar los valores  $0, \sqrt{2}, \sqrt{6}, \sqrt{12}, \dots$ . Así el momento orbital magnético de un electrón será de  $0, \sqrt{2}, \sqrt{6}, \sqrt{12}, \dots$  magnetones de Bohr, respectivamente.

La segunda contribución del momento magnético del electrón se basa en el espín de los electrones los átomos que, a diferencia del movimiento orbital, el espín es un efecto puramente cuántico. De forma similar a la relación cuántica del momento angular orbital, el momento angular del espín puede escribirse como:

$$p_s = \sqrt{s(s+1)} \hbar = s^* \hbar \quad \dots \quad (2.14)$$

Donde  $s$  es el número cuántico del momento del spin,  $s$  tomar el valor de  $\frac{1}{2}$  para los electrones desapareados y  $s^* = \sqrt{3}/2$ .

Este momento angular del espín también da lugar a un momento magnético del espín,  $\mu_s$ , de manera experimental se han encontrado que la relación  $\mu_s/p_s$  es dos veces el valor del movimiento orbital.

$$\frac{\mu_s}{p_s} = \frac{e \hbar}{m_e} \quad \dots \quad (2.15)$$

sustituyendo la ecuación 2.14 en la 2.15

$$\mu_s = s^* \frac{e \hbar}{m_e} = 2s^* \mu_B = \sqrt{3} \mu_B \quad \dots \quad (2.16)$$

El momento magnético producido por el espín del electrón interactúa con el campo magnético debido al movimiento orbital, a esta interacción se le conoce como el acoplamiento espín-orbital, acoplamiento  $l_s$ .

Esta interacción puede visualizarse con un modelo vectorial de Larmor mostrado en la figura 2.2.

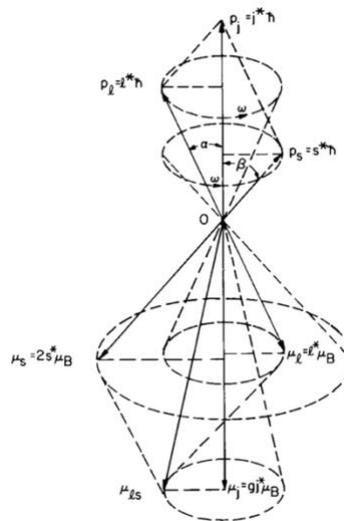


Fig. 2.2. Modelo vectorial de la interacción espín-orbital [1].

Una interacción electrostática se lleva a cabo entre movimiento orbital y el espín del electrón porque cada movimiento produce un campo magnético que afecta el movimiento del otro y como resultado tanto el eje del espín como el eje del orbital van a precesar con la misma velocidad angular  $\omega = H(\mu_s/p_s)$  y en la misma dirección sobre un eje común. Sumando los vectores del momento angular orbital y el momento angular del espín, el vector resultante es el vector del momento angular total  $p_j$  y su magnitud esta dada por:

$$p_j = \sqrt{j(j+1)}\hbar = j^*\hbar \quad \dots \quad (2.17)$$

donde  $j = l + s$ , es el número cuántico del momento total angular. El momento magnético total,  $\mu_j$ , no es igual a la suma de los vectores de los momentos magnéticos,  $\mu_{lS} = \mu_l + \mu_s$ . Para obtener el momento magnético total se necesita proyectar el momento magnético  $\mu_{lS}$ , sobre el eje de precesión. La magnitud de  $\mu_j$  esta dada por:

$$\mu_j = j^* g \mu_B \quad \dots \quad (2.18)$$

donde  $g$  se le conoce como factor de Landé

$$g = 1 + \frac{(j^*)^2 + (s^*)^2 - (l^*)^2}{2(j^*)^2} \quad \dots \quad (2.19)$$

La magnitud del acoplamiento espín-orbital esta determinada por la carga del núcleo que a su vez depende de su número atómico,  $Z$ . Si ahora no fuese el electrón el que orbite al núcleo sino viceversa entonces si el núcleo aumenta su carga, la corriente que genera al circular por la órbita también aumenta. La interacción espín-orbital de hecho es proporcional a  $Z^4$ , por lo que esta aumenta rápidamente con el número atómico [31].

Considerando el efecto de un campo externo,  $H$ , en el acoplamiento  $ls$ . Cuando el campo aplicado es menor al campo inducido por el movimiento orbital,  $H_i$ , donde  $H_i = l^* \hbar Z e / 4\pi m_e r^3$ ; la interacción espín-orbital prevalece. Sin embargo, el campo aplicado provoca que el momento angular total y el momento magnético total precesen sobre la dirección del campo como se observa en la figura 2.3a. Las componentes de  $\mu_j$  y  $p_j$  en la dirección  $H$  toman valores discretos:

$$p_H = m \hbar \quad y \quad \mu_H = m g \mu_B \quad \dots \quad (2.20)$$

donde  $m$  es el número cuántico magnético y sus valores permitidos son  $\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots, \pm j$ . El efecto Zeeman hace referencia al desdoblamiento de los niveles energéticos provocados por un campo magnético débil.

Cuando el campo externo aplicado es muy grande en comparación a  $H_i$ , el acoplamiento no puede mantenerse y se rompe y en consecuencia el eje del orbital al igual que el eje del espín precesan

independientemente sobre el campo aplicado (fig.2.3), este fenómeno se conoce como el efecto Paschen-Back.

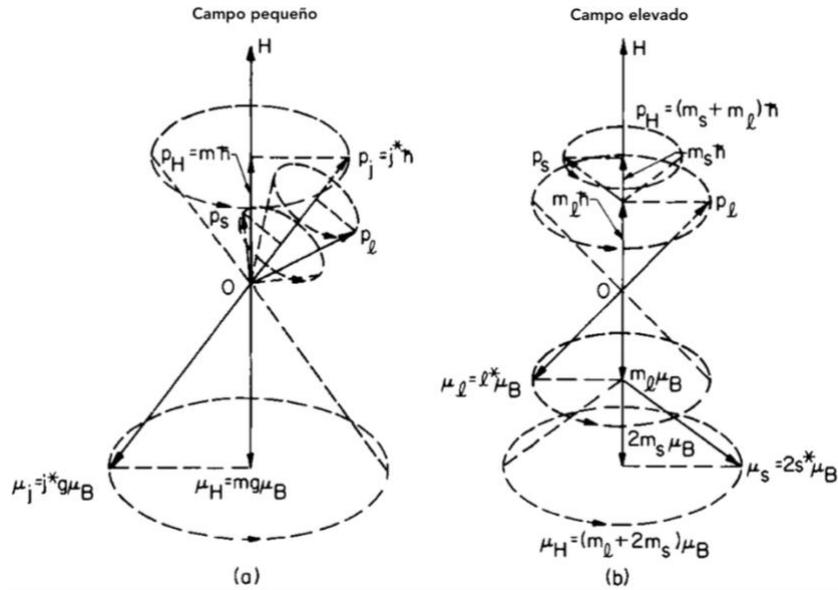


Fig.2.3. Precesión del momento angular y el momento magnético con un campo externo a) débil, b) fuerte. Adaptado de [1].

La figura 2.4 muestra un ejemplo del desdoblamiento causado por el efecto Zeeman en una transición entre un orbital  $s$  y un  $p$ . En ausencia de un campo magnético aplicado los orbitales  $s$  y  $p$  tienen cada uno un nivel energético. Al aplicarle un campo el nivel energético de  $s$  no se desdobra, ya que el orbital del electrón  $s$  es esférico y no depende del ángulo, por lo tanto, no tiene momento angular orbital. El nivel energético  $p$  se desdobra en tres valores de  $m = -1, 0, 1$ . Como resultado, se observan tres líneas en el espectro Zeeman normal [31].

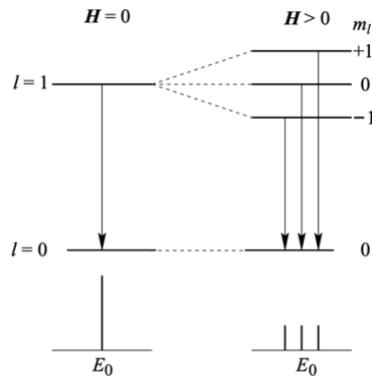


Fig.2.4. Efecto Zeeman normal para la transición entre los orbitales  $s$  y  $p$ . En la parte superior se muestran las transiciones permitidas, con y sin campo magnético externo. En la parte inferior se muestra el correspondiente espectro de absorción o emisión. Adaptado de [31].

El momento angular orbital total de un átomo está dado por  $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$  y el momento angular de espín total por  $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ , y se extienden sobre todos los electrones de las capas semi-llenas. Las resultantes  $\vec{L}$  y  $\vec{S}$  se acoplan por la interacción espín-órbita para dar la resultante del momento angular total  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  también conocido como acoplamiento LS o Acoplamiento Russell-Saunders [1].

## 2.2 Energía de Intercambio

Aunque la teoría de Weiss del campo molecular,  $H_m$ , no explicaba el origen de este; su hipótesis de que dicho campo era proporcional a una magnetización existente implicó que la magnetización era un fenómeno cooperativo. Así entre mayor es el grado de alineación de los spines en una región particular de una red cristalina, mayor será la fuerza que tienda a alinear cualquier spin en esa región. Este fenómeno cooperativo puede observarse en la forma en que decrece la saturación magnética,  $\sigma_s$ , al incrementarse la temperatura. La saturación magnética disminuye levemente cerca del cero absoluto (los espines se encuentran alineados en su totalidad), conforme se eleva la temperatura, la energía térmica desalinea a más y más espines, reduciendo la fuerza que mantiene alineados los espines restantes. Conforme los espines se van desalineando la saturación comienza a disminuir mas rápido hasta que hay un desorden casi completo en el punto de Curie (figura 2.5)

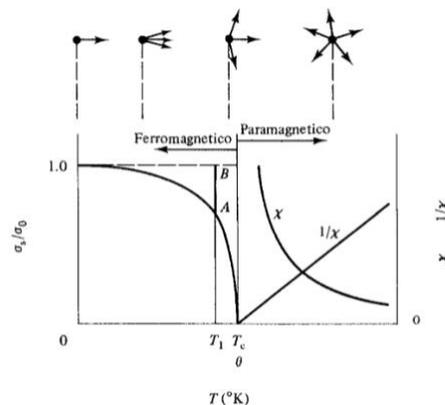


Fig. 2.5. Decaimiento de la saturación magnetización el incremento de la temperatura y la distribución de la alineación de los espines. Adaptado de [32]

En 1928 Heisenberg mostró que el campo molecular era causado por fuerzas de intercambio mecánico-cuánticas. Para un par de átomos, separados cierta distancia, habrá una fuerza electrostática de atracción (entre electrones y protones) o repulsión (entre dos electrones o dos protones) que puede ser calculada mediante la Ley de Coulomb. Existe otra fuerza que depende de la orientación de los espines de los electrones, esta es la fuerza de intercambio y es una

consecuencia del principio de exclusión de Pauli el cual dice “dos electrones pueden tener la misma energía solo si tienen espines opuestos” [32].

Heisenberg demostró que la energía de intercambio juega un papel importante en el ferromagnetismo. Si dos átomos  $i$  y  $j$  tienen un momento angular producido por su spin  $\left(\frac{S_i\hbar}{2\pi}$  y  $\frac{S_j\hbar}{2\pi}$  respectivamente) entonces la energía de intercambio esta dada por:

$$E_{ex} = -2J_{ex}S_iS_j = -2JS_i \cdot S_j \cos \phi \quad \dots \quad (2.21)$$

Donde  $J_{ex}$  es la *integral de intercambio* que proviene de calcular el efecto del intercambio entre dos espines cercanos y  $\phi$  es el ángulo entre los espines. Si la integral de intercambio es positiva, la energía de intercambio es mínima cuando los espines están alineados paralelamente ( $\cos \phi = 1$ ) y máxima cuando estos apuntan en direcciones opuestas ( $\cos \phi = -1$ ). Si  $J_{ex}$  es negativa, el estado de menor energía es consecuencia de espines en antiparalelo ( $\cos \phi = -1$ ). Una condición para que el ferromagnetismo ocurra es que el valor de la integral de intercambio debe ser positiva. En otras palabras, las fuerzas de intercambio provocan que los espines se alineen paralelamente.

Y aunque la expresión para la energía de intercambio es solo una aproximación que funciona muy bien en la molécula de hidrogeno pero que ha demostrado ser todo un reto para cristales como el hierro, el conocimiento ha permitido racionalizar la aparición del fenómeno ferromagnético en algunos metales y no en otros. Un ejemplo es la curva de Bethe-Slater; en 1930 Slater encontró la relación entre el signo de la interacción de intercambio y la razón  $\frac{r_a}{r_d}$ , en donde  $r_a$  representa la distancia interatómica y  $r_d$  representa el radio del orbital  $d$  incompleto. Para valores grandes de este cociente la integral de intercambio tiene signo positivo, mientras que para valores pequeños tiene signo negativo. En 1933 Sommerfeld y Bethe confirmaron los resultados de Slater y obtuvieron la curva mostrada en la Figura 2.6 llamada curva de Beth-Slater. La curva describe la variación de la integral de intercambio con la distancia interatómica y el radio de la capa de electrones  $3d$ . Es util para separar los elementos ferromagnéticos  $3d$  como el Ni, Co y Fe de los elementos antiferromagnéticos Mn y Cr [33].

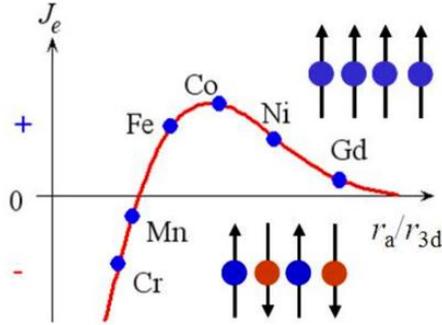


Fig.2.6 Curva de Bethe-Slater. Adaptado de [33].

Si dos átomos del mismo tipo se acercan sin ningún cambio en el radio de su capa de electrones 3d, su distancia interatómica disminuirá y la relación  $\frac{r_a}{r_{3d}}$  disminuirá. Puede observarse que cuando el valor  $\frac{r_a}{r_{3d}}$  es grande,  $J_{ex}$  toma valores positivos y pequeños. Conforme  $\frac{r_a}{r_{3d}}$  disminuye  $J_{ex}$  va creciendo, favoreciendo que los spines se alineen paralelamente hasta un punto donde la integral empieza a decrecer hasta cero. Conforme la distancia interatómica sigue disminuyendo, los electrones de la capa 3d se encuentran tan pegados que sus espines se vuelven antiparalelos, lo que genera un valor de  $J_{ex}$  negativa y la condición se vuelve de antiferromagnetismo. Cuando el valor de,  $J_{ex}$  toma valores positivos, su magnitud es proporcional a la temperatura de Curie, porque los espines que se mantienen en paralelo debido a las fuertes fuerzas de intercambio solo pueden ser desalineados por grandes cantidades de energía térmica. Las posiciones del Fe, Co, Ni concuerdan con esto ya que de los tres el Co tiene la temperatura de Curie más alta y el Ni la menor. La curva de Bethe-Slater puede sugerir una explicación para las aleaciones ferromagnéticas con elementos que no son ferromagnéticos como, por ejemplo: MnBi, las aleaciones Heusler  $\text{Cu}_2\text{MnSn}$ ,  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  donde los átomos de Mn se encuentran más alejados que en el metal puro que el valor de  $\frac{r_a}{r_{3d}}$  crece lo suficiente para que el valor de  $J_{ex}$  se vuelva positivo.

El campo molecular y las interacciones de intercambio son equivalentes y una aproximación de la relación entre estos se puede expresar de la siguiente manera.

$$E_{ex} = z(-2J_{ex}S^2) \quad \dots \quad (2.22)$$

Donde  $z$  es el número de coordinación de la estructura cristalina formada y todos los átomos tienen el mismo spin  $S$ , están en paralelo y que las fuerzas de intercambio solo actúan en vecinos próximos. Esta energía es equivalente con la energía potencial del átomo considerada en el campo molecular,  $E_{pot} = E_{ex}$ . La energía potencial de un átomo considerado en el campo molecular esta dada por:

$$E_{pot} = -\mu_H H_m = -\mu_H (\gamma \rho) \sigma_0 \quad \dots \quad (2.23)$$

$$-\mu_H (\gamma \rho) \sigma_0 = z(-2J_{ex} S^2) \quad \dots \quad (2.24)$$

$$H_m = (\gamma \rho) \sigma_0 = \frac{z(2J_{ex} S^2)}{\mu_H} \quad \dots \quad (2.25)$$

El coeficiente del campo molecular,  $\gamma \rho$ , se relaciona con la temperatura de Curie,  $\theta$ , cuando  $J = S$  (solamente depende del espín) y mediante la ecuación

$$\theta = \frac{\mu_H (\gamma \rho) \sigma_0 (J + 1)}{3k J} \rightarrow (\gamma \rho) \sigma_0 = \frac{3k J \theta}{\mu_H (J + 1)} \quad \dots \quad (2.26)$$

$$\frac{3k S \theta}{\mu_H (S + 1)} = \frac{z(2 J_{ex} S^2)}{\mu_H} \quad \dots \quad (2.27)$$

$$J_{ex} = \frac{3 k \theta}{2z S(J + 1)} \approx 0.3 K_B T_C \quad \dots \quad (2.28)$$

La expresión 2.28 muestra que la integral de intercambio es proporcional a la temperatura de Curie. Las fuerzas de intercambio dependen principalmente en las distancias interatómicas y no en una posición geométrica regular de los átomos. Por lo que una estructura cristalina no es un requisito para el ferromagnetismo.

## 2.3 Anisotropía Magnética

La forma que de la curva de histéresis indica la manera en que la magnetización de un material cambia desde cero hasta un valor de saturación  $\mathbf{M}_s$ , que es una constante del material. Si se comprenden los factores que afectan la forma de esta curva, se puede entender porque algunos materiales son magnéticamente suaves y otros duros. Un factor que afecta en gran medida la forma de la curva de magnetización o curva de histéresis es la anisotropía magnética. La anisotropía magnética es la dependencia de las propiedades magnéticas de una dirección cristalográfica preferente. En otras palabras, las propiedades magnéticas cambian de acuerdo a la dirección en la que se estén midiendo. Por lo tanto, determinar la anisotropía magnética es un factor importante al

buscar un material magnético adecuado para una aplicación particular. Existen varios tipos de anisotropía:

1. Anisotropía cristalina (anisotropía magneto cristalina)
2. Anisotropía de forma
3. Anisotropía de esfuerzo
4. Anisotropía inducida:
  - a) Recocido magnético
  - b) Deformación plástica
  - c) Radiación
5. Anisotropía de Intercambio

De las cuales solo la anisotropía cristalina es intrínseca de la red cristalina del material, la demás son extrínsecas o inducidas.

### 2.3.1 Anisotropía magnetocristalina

Es la tendencia de la magnetización a alinearse a lo largo de una dirección cristalográfica preferente de un cristal. Es decir que la magnetización de saturación de un cristal puede alcanzarse por campos magnéticos pequeños o grandes en función de su orientación.

La energía magnetocristalina se origina del acoplamiento LS y la interacción entre los iones y el campo cristalino. En los metales de transición 3d, los momentos orbitales se encuentran atenuados prácticamente en su totalidad y por ende el acoplamiento entre los momentos orbitales y el campo cristalino es pequeño y conduce a energías magnetocristalinas moderadas. En cambio, en el caso de los compuestos intermetálicos, donde metales de tierras raras están implicados, los electrones 4f se caracterizan por un fuerte acoplamiento LS y la nube de carga anisotrópica de electrones 4f interactúa fuertemente con el campo cristalino resultando en mayores valores de anisotropía [35].

La energía requerida para rotar el sistema de espines de un dominio alejándolos de la dirección fácil es justo la energía requerida para superar el acoplamiento espín-órbita. Cuando un campo aplicado trata de reorientar la dirección del espín del electrón, el orbital también necesita ser reorientado, debido al acoplamiento entre los componentes del espín y la órbita. El orbital también está fuertemente acoplado a la red, y por ende se restringe la rotación del eje del espín. En la mayoría

de los materiales el acoplamiento espín-órbita es muy débil y la anisotropía magnetocrystalina no es particularmente fuerte. Sin embargo, en los materiales que contienen tierras raras el acoplamiento espín-órbita es fuerte debido a que los orbitales 3d de los átomos adyacentes se traslapan lo suficiente para formar bandas 3d que se extienden a través de todo el cristal [34]. Una vez magnetizados, se debe aplicar un campo fuerte para invertir la magnetización, por tal motivo son usados frecuentemente como imanes permanentes para aplicaciones que requieren un campo coercitivo alto. La energía de anisotropía magnetocrystalina tiene la misma simetría que la estructura cristalina del material.

### 2.3.1.1 Anisotropía en estructuras cristalinas cúbicas

Si se corta un disco paralelo al plano  $\{110\}$  de un material monocristalino como se observa en la figura 2.7. El disco presentara las siguientes direcciones  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  y  $\langle 111 \rangle$  como sus diámetros, si se miden las curvas de magnetización a lo largo de estas direcciones se tendrá información de estas direcciones cristalográficas.

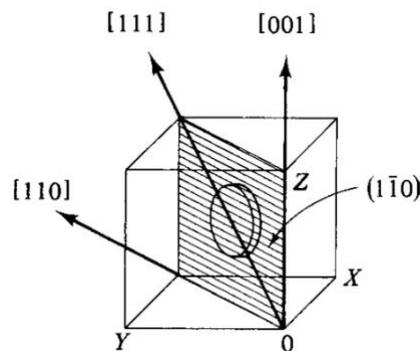


Fig.2.7. Preparación de la muestra con sus direcciones cristalográficas en el plano  $(1 \bar{1} 0)$  de un material cubico. Adaptado de [32].

El Hierro presenta una estructura cristalina BCC y sus curvas de magnetización en las tres direcciones cristalográficas principales (figura 2.8) indican que la familia de direcciones  $\langle 100 \rangle$  presenta una menor resistencia a la magnetización por lo que la saturación se alcanza con campos mas pequeños, menos de 100 Oe mientras que las otras dos direcciones necesitan campos magnéticos mas fuertes para llegar a la saturación.

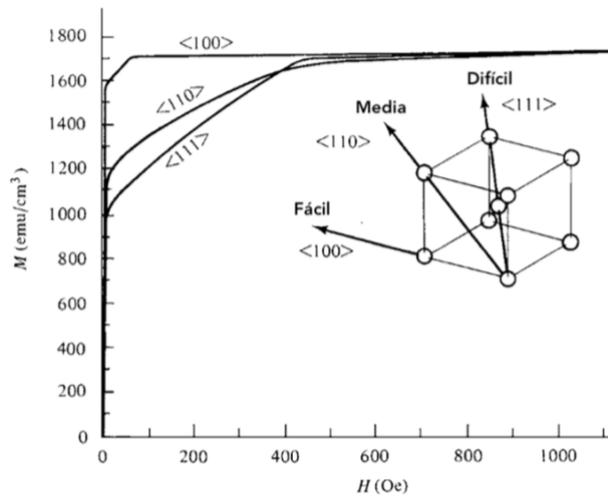


Fig.2.8. Curvas de magnetización para un monocristal de hierro. Adaptado de [33].

Este eje de fácil saturación se le conoce como “*eje de fácil magnetización*” [32, 35]. Esta dirección de fácil magnetización de un cristal es la dirección en donde ocurre la magnetización espontánea de un estado no magnetizado. Este eje de fácil magnetización puede interpretarse como el movimiento de la pared que separa dos dominios magnéticos, figura 2.8, al aplicarle un campo externo pequeño.

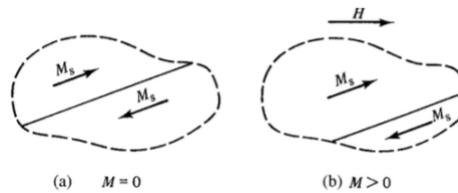


Fig.2.9. Movimiento de la pared que separa dos dominios magnéticos al aplicar un campo externo pequeño, a) sin campo y b) con campo. Adaptado de [32].

Si los dominios del espécimen de hierro desmagnetizado se magnetizan espontáneamente en la dirección  $[010]$ , su estructura de dominios desmagnetizados sería la de la figura 2.9. Al aplicarse el campo en la dirección  $[010]$ , el dominio alineado en esa dirección comenzara a incrementar su volumen por el mecanismo de desplazamiento de las paredes de dominio como se observa en la figura 2.9.b.

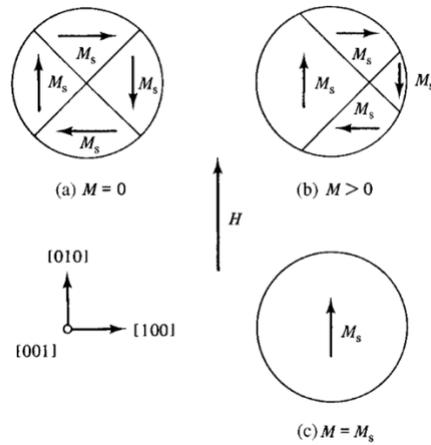


Fig.2.10. Dominios magnéticos en el Hierro con un campo aplicado en la dirección [010]

Ocurre de este modo ya que de esta manera la energía potencial magnética del cristal disminuye, como se puede observar con la siguiente expresión:

$$E_p = -M_s H \cos \theta \quad \dots \quad (2.29)$$

$$[0 \ 1 \ 0] \rightarrow E_p = -M_s H \cos 0 = -M_s H \quad \dots \quad (2.30)$$

$$[1 \ 0 \ 0] \rightarrow E_p = -M_s H \cos 90 = 0 \quad \dots \quad (2.31)$$

$$[0 \ \bar{1} \ 0] \rightarrow E_p = -M_s H \cos 180 = M_s H \quad \dots \quad (2.32)$$

$$[\bar{1} \ 0 \ 0] \rightarrow E_p = -M_s H \cos 270 = 0 \quad \dots \quad (2.33)$$

El campo elimina los dominios que no se encuentran alineados en su dirección dejando solo el dominio paralelo a el de tal forma que el material se satura (fig. 4.c). Entonces la dirección de fácil magnetización es la dirección del dominio de magnetización espontanea en el estado no magnetizado

Por otro lado, los campos requeridos para generar una saturación magnética en la dirección [110], son mayores, de algunos miles de Oe, también su estructura de dominios cambia como se observa en la figura 2.11.

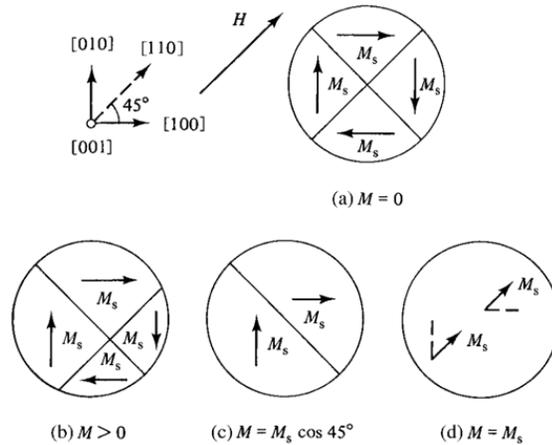


Fig.2.11. Dominios magnéticos en el Hierro con un campo aplicado en la dirección  $[110]$

Los dominios se desplazan de forma mas lenta y este movimiento ocurre en las direcciones de las componentes del vector de campo magnético hasta que solo quedan dos dominios, figura 2.11.c. La única manera de seguir aumentando la magnetización es rotando al momento magnético neto de cada dominio hasta hacerlos paralelos al campo externo aplicado. A esto se le conoce como rotación de dominios, lo que requiere de un campo magnético de mayor intensidad. El propio dominio que es un grupo de átomos no rota, es el momento magnético neto de cada átomo el que rota. La rotación de dominios ocurre solo con campos fuertes ya que el campo va a actuar en contra de la fuerza de anisotropía cristalina que es usualmente fuerte. La anisotropía cristalina puede considerarse como una fuerza que mantiene la magnetización en ciertas direcciones cristalográficas equivalentes en un cristal. El campo va a actuar en contra de la fuerza de anisotropía cristalina. Cuando la rotación termina la pared que separaba los dominios desaparece y el material tiene ahora una saturación magnética

Por otro lado, el níquel que tiene una estructura FCC presenta un comportamiento similar. La figura 2.11 muestra sus curvas de magnetización en las tres direcciones cristalográficas principales la familia de direcciones preferenciales es la  $\langle 111 \rangle$ .

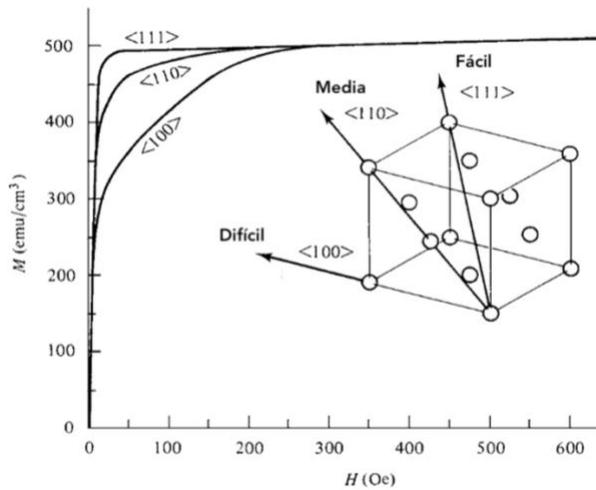


Fig.2.11. Curvas de magnetización para un monocristal de níquel. Adaptado de [32].

La energía de anisotropía magnetocristalina,  $E$ , es la energía almacenada en cualquier cristal donde la magnetización de saturación apunta en una dirección de no fácil magnetización. De forma grafica puede visualizarse como la diferencia del área bajo las curvas de fácil magnetización y difícil magnetización. Un cristal tiene una energía mayor cuando la magnetización apunta en una dirección difícil que cuando apunta a lo largo de una dirección fácil [33].

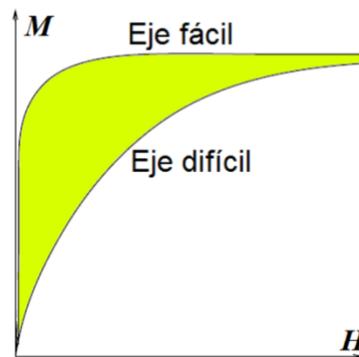


Fig.2.12. Curvas de magnetización de un material ferromagnético con el campo orientado a lo largo de la dirección de fácil y difícil magnetización. Adaptado de [33].

En 1929 el físico ruso Akulov mostro que  $E$  se puede expresar se puede expresar como una expansión de cosenos directores de la saturación magnética,  $M_s$  relativa a los ejes del cristal. Para cristales cúbicos

$$E = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad (2.34)$$

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  son los cosenos directores de  $M_s$  con los ejes del cristal,  $K_1, K_2, \dots$  son constantes particulares de cada material a temperaturas particulares, expresadas en  $erg/cm^3$  ( $cgs$ ) y  $J/m^3$  ( $SI$ ). En algunas ocasiones el termino  $K_2$  es tan pequeño que puede despreciarse, el primer

termino  $K_0$  es independiente del ángulo y usualmente se ignora. La tabla 2.1 muestra los valores de  $E$  cuando  $M_s$  se encuentra en una dirección particular  $[u v w]$ , mientras que en la tabla 2.2 muestra el intervalo de valores de  $K_1$  y  $K_2$  para direcciones particulares.

Tabla 2.1 Energías de anisotropía magnetocristalina para varias direcciones en un cristal cubico. Adaptado de [32]

$[u v w]$	$a$	$b$	$c$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$E$
[100]	0	90°	90°	1	0	0	$K_0$
[110]	45°	45°	90°	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	0	$K_0 + K_1/4$
[111]	54.7°	54.7°	54.7°	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$K_0 + K_1/3 + K_2/27$

Tabla 2.2 Constantes para las direcciones de magnetización en estructuras cubicas. Adaptado de [32]

$K_1$	+	+	+	-	-	-
$K_2$	$+\infty$ to $-9K_1/4$	$-9K_1/4$ to $-9K_1$	$-9K_1$ to $-\infty$	$-\infty$ to $9 K_1 /4$	$9 K_1 /4$ to $9 K_1 $	$9 K_1 $ to $+\infty$
Easy	$\langle 100 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 110 \rangle$
Medium	$\langle 110 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 100 \rangle$
Hard	$\langle 111 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 111 \rangle$

### 2.3.1.2 Anisotropía en cristales hexagonales

El cobalto tiene una estructura hexagonal compacta a temperatura ambiente y presenta las curvas de magnetización mostradas en la figura 2.13

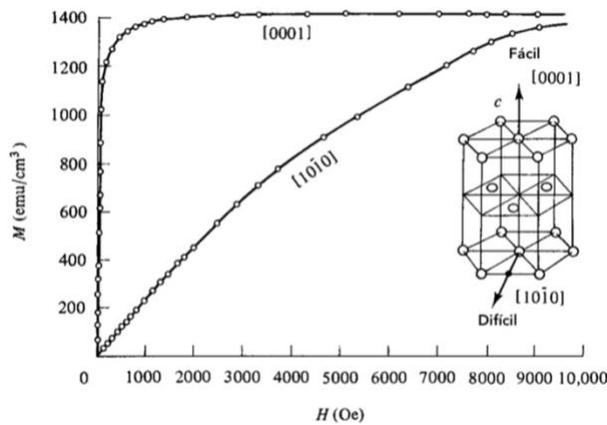


Fig.2.13. Curvas de magnetización para un monocristal de cobalto. Adaptado de [32].

La dirección de fácil magnetización esta en el eje  $c$  y que todas las direcciones en el plano basal  $(11\bar{2}0)$ , son de difícil magnetización  $[10\bar{1}0]$ ,  $[01\bar{1}0]$ . Bajo estas condiciones la energía de anisotropía depende solo del ángulo entre  $M_s$  y el eje  $c$ .  $E$  puede describirse como uniaxial y su expresión es:

$$E = K_0' + K_1' \cos^2 \theta + K_2' \cos^4 \theta + \dots \quad (2.35)$$

Suele escribirse como:

$$E = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots \quad \dots \quad (2.36)$$

### 2.3.1.3 Origen físico de la anisotropía magnetocristalina

La anisotropía cristalina se debe principalmente a la interacción del spin y el orbital. Otras interacciones de intercambio se muestran en la figura 2.15.

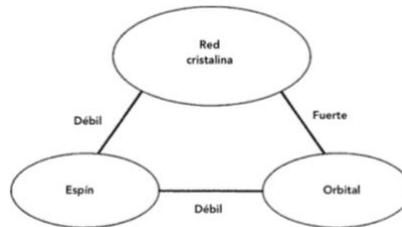


Fig.2.14. Interacciones de intercambio

El acoplamiento espín-espín, que mantiene a los espines vecinos en paralelo o antiparalelo, es una interacción de intercambio fuerte. Sin embargo, energía de intercambio asociada es isotrópica esta depende solo del ángulo entre espines vecinos como nos muestra la ecuación

$$E_{ex} = -2J_{ex}S_iS_j = -2JS_iS_j \cos \phi \quad \dots \quad (2.37)$$

y para nada con el eje del espín respecto a la red cristalina por lo que el acoplamiento espín-espín no puede contribuir a la anisotropía magnetocristalina.

El acoplamiento orbital-red es de igual forma una interacción fuerte, esto se debido a que los momentos magnéticos de los orbitales se encuentran “congelados o fijos” casi en su totalidad. Lo que significa que la orientación de los orbitales esta fuertemente fijada a la red ya que ni siquiera los campos fuertes pueden cambiarla.

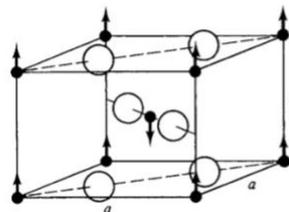


Fig.2.15. Momentos magnéticos de los orbitales “cuencheados” a la red

Otra interacción es el acoplamiento espín-orbital, cuando un campo externo trata de reorientar el espín de un electrón, el orbital de ese electrón trata de reorientarse. Pero el orbital se encuentra fuertemente ligado a la red y por ende resiste en intento de rotar el eje del espín. La energía requerida para rotar el sistema de espines de un dominio fuera de la dirección de fácil magnetización es lo que se conoce como energía de anisotropía y es la energía necesaria para superar el acoplamiento espín-orbital. Esta es una interacción débil. La red cristalina consiste en un arreglo ordenado de átomos los cuales poseen una nube electrónica, por lo que se puede hablar de un acoplamiento espín-red que es débil.

La magnitud de la anisotropía magnetocristalina decrece con la temperatura mas rápido que la magnetización y se desvanece al alcanzar la temperatura de Curie. Ya que la anisotropía contribuye fuertemente con el campo coercitivo, este tiende a cero cuando la anisotropía desaparece. Cuando la anisotropía y el campo coercitivo se desvanecen y la magnetización no entonces se tiene una permeabilidad máxima cercana o en la temperatura de Curie, a esto se le conoce como *efecto Hopkinson*.

## 2.4 Dominios Magnéticos

En 1906 Weiss introdujo dos conceptos el de el campo molecular y los dominios, sin embargo, a la idea de los dominios no se le prestó atención sino hasta 1949 que H. J. Williams, R. M. Bozorth, y W. Shockley publicaron su trabajo sobre dominios en cristales de Fe-Si en donde observaron por primera vez las estructuras de dominios [32, 36].

Los dominios magnéticos son pequeñas regiones en los materiales magnéticos dentro de las cuales todos los dipolos magnéticos están alineados paralelos unos con otros. Cuando el material está en su estado desmagnetizado, el vector de magnetización tiene diferentes orientaciones en diferentes dominios y el valor neto de la magnetización es cero. La formación de dominios permite que un material ferromagnético minimice su energía magnética total [32, 33].

La energía magnetostática puede disminuir mediante la reducción del campo de desmagnetización externo, una manera de hacer esto es dividir el bloque en dominios como se muestra en la Figura (A1.19b). Aquí el campo externo es inferior, así que el bloque es capaz de hacer menos trabajo y almacena menos energía magnetostática. Los momentos magnéticos en la frontera entre dos dominios no son capaces de alinearse paralelamente, así que la formación de dominios incrementa

la energía de intercambio en el bloque. Una manera de reducir la energía magnetostática hasta cero es con un patrón de dominios que no deje polos magnéticos en la superficie del bloque como en la figura 2.16.

Un bloque magnetizado de material ferromagnético formado por un sólo dominio magnético tiene una magnetización macroscópica que ocasiona que el bloque se comporte como un imán con un campo magnético alrededor del mismo, lo cual se ilustra en la figura 2.16.a). De la imagen parece que el campo externo asociado al bloque trata de magnetizar el bloque en la dirección opuesta a su propia magnetización, por lo que es llamado campo de desmagnetización  $H_d$ . El campo de desmagnetización da origen a una energía magnetostática que depende de la forma de la muestra. La energía magnetostática puede disminuir mediante la reducción del campo de desmagnetización externo, una manera de hacer esto es dividir el bloque en dominios como se muestra en la figura 2.16.b). Ahora el campo externo es inferior, así que el bloque es capaz de hacer menos trabajo y almacena menos energía magnetostática. Los momentos magnéticos en la frontera entre los dos dominios no son capaces de alinearse paralelamente, así que la formación de dominios incrementa la energía de intercambio del bloque. Para reducir la energía magnetostática hasta cero se requiere de un patrón de dominios que no deje polos magnéticos en la superficie del bloque como en la figura 2.16.c).

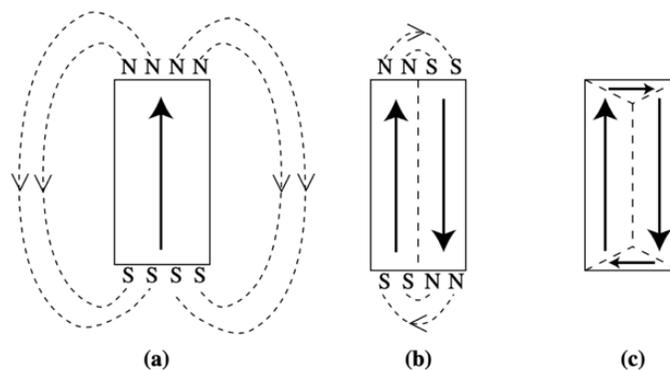


Fig.2.16 Reducción de la energía magnetostática por la formación de dominios. Adaptado de [31].

## 2.4.1 Estructura de las paredes de los dominios

Las paredes de los dominios en ocasiones llamadas paredes de Bloch son intercarás entre las regiones donde la magnetización espontánea tiene direcciones diferentes. En la pared o dentro de esta la magnetización debe cambiar de dirección, de una dirección cristalográfica preferente a otra.

Esta transición en la dirección de magnetización no puede ser abrupta, debido a que para un material ferromagnético la energía de intercambio se encuentra en su mínimo solo cuando los espines adyacentes son paralelos. La energía de intercambio asociado al cambio de dirección en la figura 2.17 es muy alta porque los espines adyacentes a la pared están en antiparalelo.

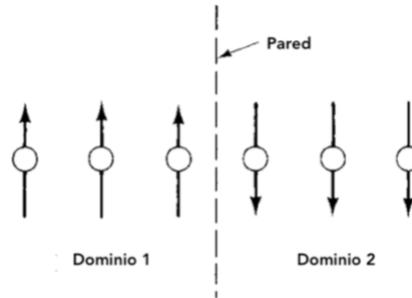


Fig.2.17. Pared de dominio hipotética de 180° con un espesor "cero". Adaptado de [32].

La energía de intercambio disminuye si el giro de 180° del espín se hace gradual a lo largo de  $N$  átomos. De tal forma que el ángulo  $\phi$  entre vecinos adyacentes, tenga un valor promedio de  $\pi/N$ , mucho menor que 180°. La figura 2.18 muestra este tipo de pared.

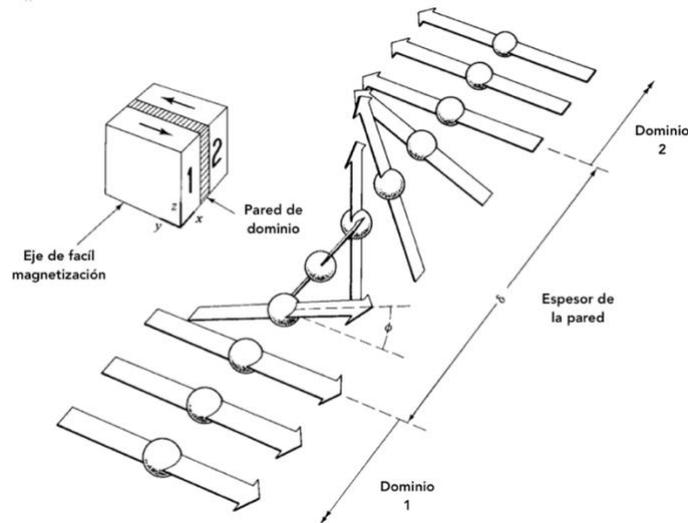


Fig.2.18. Estructura de una pared de dominio de 180°. Adaptado de [32].

Para calcular la energía y la estructura de la pared del dominio se asume una pared bastante gruesa y se usa un modelo continuo en lugar de un modelo de átomos individuales. Heisenberg demostró en 1928 que la energía de intercambio juega un papel decisivo en el ferromagnetismo,  $E_{ex} = -2J_{ex}S_iS_j \cos \phi_{ij}$ . Reemplazando la energía de intercambio de un par de átomos con el mismo spin,  $E_{ex} = -2JS^2 \cos \phi_{ij}$ , por una expresión continua.

$$E_{ex} = -2A \cos\left(\frac{d\phi}{dx}\right) \quad \dots \quad (2.38)$$

Donde  $A = \frac{nJS}{a}$ , se le llama rigidez de intercambio o constante de intercambio, tiene unidades de J/m o erg/cm. Puede ser considerada como una equivalente macroscópica de la energía de intercambio.  $n$  es el número de átomos y  $a$  es el parámetro de red.

$\frac{d\phi}{dx}$  es la rotación entre la magnetización del dominio y la pared, se puede expresar en una serie de potencias y además se asume que  $\theta$  es pequeña,  $\cos \phi = 1 - \frac{\phi^2}{2} + \frac{\phi^4}{24} + \dots$ , entonces las potencias mayores a 2 pueden despreciarse.

$$E_{ex} = -2A + A \left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 \quad \dots \quad (2.39)$$

El primer termino es independiente del ángulo y no se toma en cuenta. La energía de intercambio extra que existe dentro de la pared está dada por el segundo término

$$E_{ex} = A \left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 \quad \dots \quad (2.40)$$

Por otro lado, la energía anisotropía en el caso general esta dada por,  $E_K = g(\phi)$ ,  $\phi$  se mide desde el eje de fácil magnetización. Para anisotropía uniaxial,  $g(\phi) = K_u \sin^2 \phi$ , y para anisotropía cúbica con la magnetización confinada en el plano {100},  $g(\phi) = K_u \sin^2 \phi \cos^2 \phi$

La energía de la pared esta dada por la suma de las energías de intercambio y anisotropía integradas sobre toda la pared.

$$\sigma_{wall} = \sigma_{ex} + \sigma_K = \int_{-\infty}^{\infty} \left[ A \left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 + g(\phi) \right] dx \quad \dots \quad (2.41)$$

$\sigma$  denota la energía superficial de la pared del dominio, se considera además una pared de  $180^\circ$ , que se encuentra sobre el plano  $\mathbf{yz}$  con la dirección de magnetización rotando en el eje  $\mathbf{x}$ . Entonces  $\mathbf{x}$  denota la posición en la pared y  $\phi$  la dirección de la magnetización local. Utilizando la idea de que el torque actua sobre la magnetización local, el torque resultante del intercambio de energía es

$$L_{ex} = \frac{dE_{ex}}{d\phi} = A \frac{\partial(\partial\phi/\partial x)^2}{\partial\phi} = 2A \frac{\partial\phi}{\partial x} \frac{\partial(\partial\phi/\partial x)}{\partial\phi} = 2A \frac{\partial\phi}{\partial x} \frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} \frac{\partial x}{\partial\phi} = 2A \frac{d^2\phi}{dx^2} \quad \dots \quad (2.42)$$

Solo si el ángulo entre espines vecinos,  $\frac{d\phi}{dx}$ , no es constante puede haber un torque de intercambio neto.

El torque para la energía anisotrópica es

$$L_K = \frac{\partial E_K}{\partial \phi} = \frac{\partial g(\phi)}{\partial \phi} \quad \dots \quad (2.43)$$

En el equilibrio estos torques tienen que ser iguales y opuestos dando así un torque neto igual a cero en cada punto de la pared del dominio. Dando como resultado

$$L_K + L_{ex} = \frac{\partial g(\phi)}{\partial \phi} + 2A \frac{d^2 \phi}{dx^2} = 0 \quad \dots \quad (2.44)$$

Multiplicando por  $\frac{\partial \phi}{\partial x}$  e integrando el primer y segundo término

$$\int \left( \frac{\partial g(\phi)}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x} + 2A \frac{d^2 \phi}{dx^2} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) dx = 0$$

El primer termino queda como

$$\int \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial g(\phi)}{\partial \phi} dx = \int \partial g(\phi) = g(\phi) \quad \dots \quad (2.45)$$

El segundo término

$$\int \frac{\partial \phi}{\partial x} 2A \frac{d^2 \phi}{dx^2} dx = 2A \int \partial \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{1}{2} \frac{\partial (\partial \phi / \partial x)}{\partial x} dx = A \left( \frac{d\phi}{dx} \right)^2 \quad \dots \quad (2.46)$$

La expresión final

$$g(\phi) + A \left( \frac{d\phi}{dx} \right)^2 = 0 \quad \dots \quad (2.47)$$

Como son iguales y de signo contrario

$$A \left( \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 = g(\phi) \Rightarrow \frac{\partial \phi}{\partial x} = \sqrt{\frac{g(\phi)}{A}} \quad \dots \quad (2.48)$$

$$x = \sqrt{A} \int \frac{d\phi}{\sqrt{g(\phi)}}$$

Esta es la ecuación general que relaciona  $x$  y  $\phi$  en la pared del dominio.

Para el caso donde la pared de los dominios es de  $180^\circ$ , con anisotropía uniaxial  $g(\phi) = K_u \sin^2 \phi$ , y la magnetización local rotando de  $0$  a  $\pi$ .

$$x = \sqrt{A} \int_0^\pi \frac{d\phi}{\sqrt{K_u \sin^2 \phi}} = \sqrt{\frac{A}{K_u}} \int_0^\pi \frac{d\phi}{\sin \phi} = \sqrt{\frac{A}{K_u}} \ln \left( \tan \frac{\phi}{2} \right) \quad \dots \quad (2.49)$$

La ecuación 2.49 muestra la relación de  $x$  y  $\phi$  a lo largo de la pared del dominio, esta relación puede observarse gráficamente en la figura 2.19. Para anisotropía uniaxial, el valor máximo de la pendiente  $\frac{d\phi}{dx}$  se encuentra en el centro de la pared tiene su valor máximo en  $\sqrt{\frac{A}{K_u}}$ , el espesor de su pared efectiva será

$$\delta = \pi \sqrt{\frac{JS^2}{K_u a}} = \pi \sqrt{\frac{A}{K_u}} \quad \dots \quad (2.50)$$

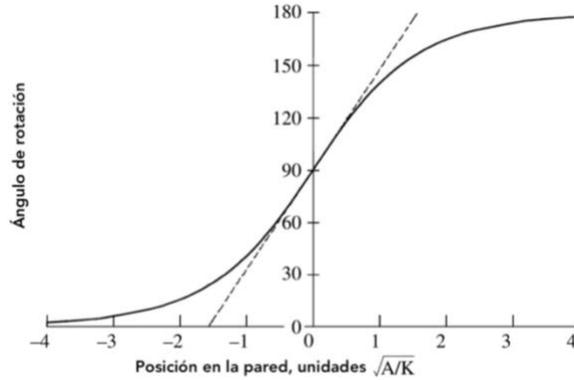


Fig.2.19 Variación de la magnetización a través de una pared de  $180^\circ$ . Adaptado de [32].

Regresando a la energía superficial, ambos términos son iguales en cualquier punto, entonces

$$\sigma_{wall} = \sigma_{ex} + \sigma_K = \int_{-\infty}^{\infty} \left[ A \left( \frac{d\phi}{dx} \right)^2 + g(\phi) \right] dx = \int_{-\infty}^{\infty} 2g(\phi) dx \quad \dots \quad (2.51)$$

$$\sigma^{180} = \int_0^\pi 2g(\phi) \sqrt{A} \frac{d\phi}{\sqrt{g(\phi)}} = 2\sqrt{A} \int_0^\pi g(\phi) \frac{d\phi}{\sqrt{g(\phi)}} = 2\sqrt{A} \int_0^\pi \sqrt{g(\phi)} d\phi \quad \dots \quad (2.52)$$

Para anisotropía uniaxial  $\sqrt{g(\phi)} = \sqrt{K_u} \sin \phi$

$$\sigma_{uniaxial}^{180} = 2\sqrt{A} \int_0^{\pi} \sqrt{K_u} \sin \phi \, d\phi = 2\sqrt{AK_u} |-\cos \phi|_0^{\pi} = 4\sqrt{AK_u} \quad \dots \quad (2.53)$$

Para el cálculo en una anisotropía cúbica  $\sqrt{g(\phi)} = \sqrt{K_1} \sin \phi \cos \phi = \sqrt{K_1} \sin 2\phi/2$  a  $180^\circ$ , se usa una aproximación, separando la pared de  $180^\circ$  en dos paredes de  $90^\circ$  como se muestra en la figura 2.20, calculando el espesor y energía para una pared de  $90^\circ$  y duplicando el valor

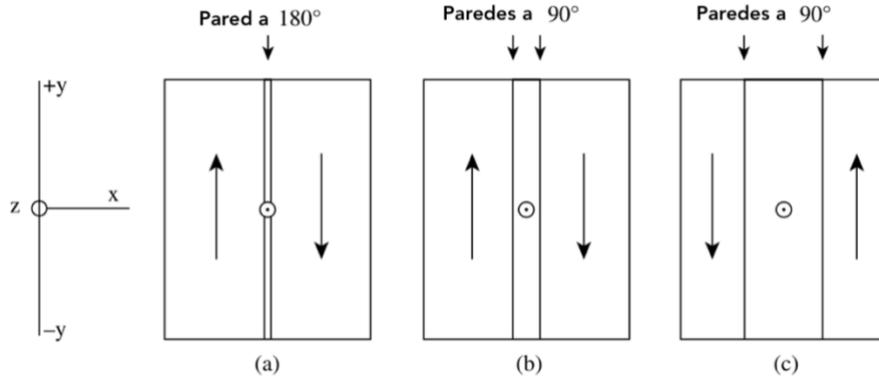


Fig.2.20 Separación de una pared de  $180^\circ$  en dos de  $90^\circ$ . Adaptado de [32].

$$\sigma_{cubic}^{90} = 2\sqrt{A} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{g(\phi)} \, d\phi = 2\sqrt{A} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{K_1} \frac{\sin 2\phi}{2} \, d\phi = 2\sqrt{AK_1} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{2} \sin 2\phi \, d\phi = 2\sqrt{AK_1} \quad \dots \quad (2.54)$$

$$\sigma_{cubic}^{180} = 4\sqrt{AK_1} \quad \dots \quad (2.55)$$

Ya que el espesor  $\delta \propto \sqrt{\frac{A}{K_u}}$  y la energía  $\sigma \propto \sqrt{AK_1}$  se deben conocer los valores de K y A. Sin embargo, los valores de A presentan un problema ya que depende de la integral de intercambio  $J_{ex}$  por lo que modelos que presentan una medición directa de  $\sigma$  son útiles no solo por la energía de la pared sino porque conllevan a mejores resultados de la integral de intercambio  $J_{ex}$ .

La mayoría de los materiales ferromagnéticos tienen paredes de dominio cuya energía es de unos pocos erg/cm<sup>2</sup> y espesores de apenas unos cientos de diámetros atómicos. Lo que significa que la pared del dominio no tiene una fuerte interacción con defectos puntuales tales como vacancias o átomos intersticiales. Los materiales con valores elevados de anisotropía tales como tierras raras y sus compuestos intermetálicos tienen paredes de apenas algunos átomos de espesor y una alta energía de dominio por lo que una aproximación de un modelo continuo no es práctica y es mejor usar un modelo de momentos individuales.

## 2.4.2 Observación de las paredes de los dominios

Los dominios son por lo general muy pequeños y debe usarse alguna técnica de microscopía para observarlos. Estas técnicas pueden ser de dos tipos: reveladoras de dominios y paredes de dominios. Las que revelan las paredes de los dominios, los dominios se observan iguales sin importar su dirección, pero las paredes del dominio aparecen delineadas (Bitter method, microscopio de sonda se barrido (SPM), Microscopía de Lorentz en modo Fresnel). Y Las que revelan los dominios, los dominios aparecen con distintos colores o brillo dependiendo de la dirección de magnetización y las paredes aparecen como un delineado donde los matices cambian (métodos ópticos que involucran efectos de Kerr o Faraday, polarized electron analysis, differential phase contrast).

### 2.4.2.1 Método Bitter o patrón de polvo

Se aplica una gota de una suspensión coloidal de partículas ferrimagnéticas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) extremadamente finas, comercialmente llamado ferrofluido, en una superficie cuidadosamente preparada mediante un pulido mecanizado y un posterior pulido electrolítico. Finalmente se cubre con un cubreobjetos para que el fluido forme una película uniforme

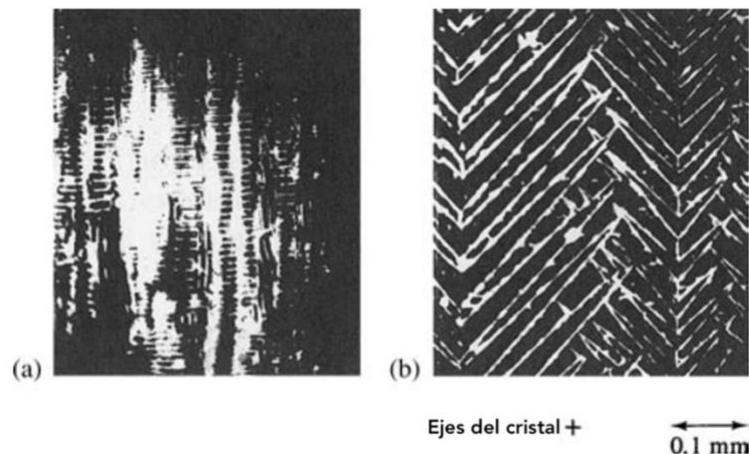


Fig.2.21. Muestra de  $\text{Fe}+3.8 \text{ wt\% Si}$  con una iluminación de “campo oscuro” a) después de un pulido mecánico, b) después de un electro pulido. El área vista es de  $0.5 \times 0.45 \text{ mm}$ . Adaptado de [32].

Si en la superficie de la muestra intersecta una pared de 180 entonces se forma un polo norte que atrae a las partículas del fluido a esta región y se depositan como una banda a lo largo de los bordes de la pared del dominio (figura 2.22.a). Examinando la muestra con un microscopio metalúrgico bajo condiciones usuales de iluminación de “campo brillante”, la pared del dominio se muestra como

una línea oscura en un fondo blanco (figura 2.22.b). Los dominios a ambos lados de la pared reflejan el haz de luz incidente de regreso al microscopio razón por la cual se tendrá un color claro mientras que las partículas acumuladas de ferrita dispersan el haz de luz hacia los lados y se tiene una tonalidad oscura. Un mejor contraste se observa bajo una iluminación de “campo oscuro” donde el haz se incide en la muestra con un ángulo. La pared del dominio aparece como una línea clara en un fondo oscuro, porque solo la luz reflejada por las partículas a lo largo de la pared se dispersa hacia el objetivo del microscopio (figura 2.22.c).

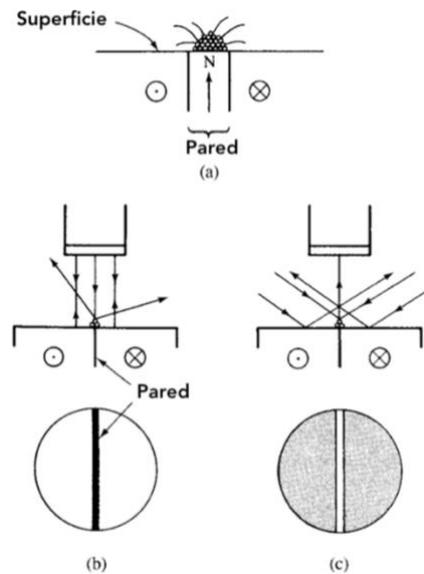


Fig. 2.22 Método Bitter para la observación de paredes de dominios. Adaptado de [32].

Este método puede detectar paredes estáticas o que se mueven lentamente producto de un campo o esfuerzo aplicado. Cuando una pared se mueve en respuesta a un campo o esfuerzo, la línea de partículas sigue la intersección de la pared con la superficie. Para observarlo es deseable tener un electroimán o unas bobinas de Helmholtz para aplicar un campo mientras se observa en el microscopio.

Para interpretar la observación de una estructura de dominio es importante determinar las direcciones en las que los distintos dominios están magnetizados. Esto puede hacerse mediante rayones accidentales o deliberados. Cuando  $M_s$  en un dominio particular es paralelo a la superficie y perpendicular con alguna marca, las líneas de flujo tienden a enmarañarse

Otra aplicación de este método se conoce como: *partículas magnéticas* y se usa para detectar fracturas que no son detectables a simple vista.

Limitaciones:

1.  $< 10^3 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$  o  $10^2 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$  las paredes de los dominios se engrosan y las partículas son atraídas débilmente.
2. Solo se puede aplicar en un rango restringido de temperaturas.
3. El movimiento de las paredes solo puede seguirse si es a bajas velocidades.
4. La suspensión coloidal se seca rápidamente lo que limita el tiempo de las observaciones.

## 2.5 Histéresis Magnética

La Curva de Magnetización o curva de histéresis es la respuesta o comportamiento de un material magnético a la aplicación de un campo magnético y representa el proceso de magnetización-desmagnetización por el que pasa el material magnético desde un estado desmagnetizado. Esta respuesta puede entenderse sobre las bases de los dominios magnéticos y paredes de dominio. La división de un material magnético en dominios explica porque cuando no existe un campo externo aplicado el flujo magnético se encuentra concentrado en su interior y no hay manifestación externa de este. Sin embargo, cuando se aplica un campo externo puede resultar en un cambio dramático de la magnetización. En los materiales ferro y ferrimagnéticos es mas común usar la permeabilidad  $\mu$ , en lugar de la susceptibilidad porque la inducción  $B$ , se mide directamente. La magnetización, la inducción y el campo se relacionan mediante:

$$B = \mu_0(H + M) \quad \dots \quad (2.56)$$

dividiendo entre el campo

$$\frac{B}{H} = \mu_0 \left( 1 + \frac{M}{H} \right) \quad \dots \quad (2.57)$$

$B/H = \mu$  y  $M/H = \chi$ , la permeabilidad y la susceptibilidad se relacionan por

$$\mu = \mu_0(1 + \chi) \quad \dots \quad (2.58)$$

La permeabilidad relativa

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} = (1 + \chi) \quad \dots \quad (2.59)$$

Tanto la susceptibilidad como la permeabilidad son adimensionales en el SI. El valore de la permeabilidad relativa nos da una buena indicación de que tan fácil un material puede ser magnetizado. Otra ventaja de usar  $\mu_r$  es que tiene el mismo valor en el cgs y SI.

El aumento del campo magnético externo conduce al desplazamiento de las paredes hasta que todos los dominios con una orientación opuesta han sido sustituidos por dominios con dirección paralela al campo  $H$ , en otras palabras, las regiones magnéticas que se encuentran alineadas a una dirección preferencial crecerán a expensas de las que no lo están mediante el movimiento de las paredes de los dominios [37, 38]. Sin embargo, podría haber dominios con orientación que no son opuestas ni paralelas, también puede que el campo tenga una dirección que no coincide con una dirección de fácil magnetización. Para alcanzar la saturación, donde la muestra se convierte en un monodominio orientado a lo largo de la dirección del campo, se requiere de un mecanismo de rotación. Este mecanismo de magnetización se lleva a cabo con campos grandes de magnetización ya que se requiere superar el campo anisotrópico para producir una inversión del espín. Aquí el movimiento de la pared ocurre por una inversión progresiva de los espines de una dirección a otra.

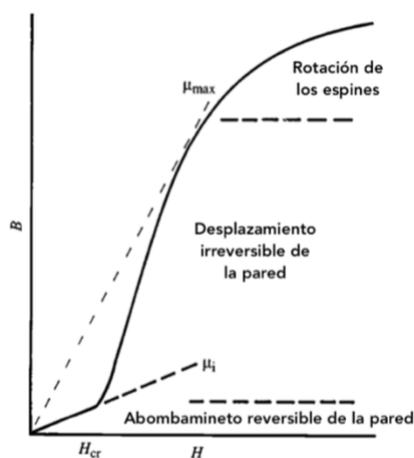


Fig2.23. Esquematización de la curva de magnetización donde se muestra la magnetización inicial, el campo crítico y los mecanismos de magnetización en cada región. Adaptado de [37].

El proceso de magnetización puede ser afectado por esfuerzos, fenómeno conocido como anisotropía de esfuerzo. Este fenómeno está relacionado con la magnetostricción y también puede ser explicado por el acoplamiento espín-orbital, ya que el esfuerzo afecta la habilidad de los orbitales. El signo de la constante de magnetostricción determina si un esfuerzo de compresión promueve u obstruye el proceso de magnetización. La anisotropía de esfuerzo solo afecta el mecanismo de rotación en la magnetización en materiales con anisotropía uniaxial, en materiales con anisotropía cúbica puede afectar también el mecanismo de desplazamiento de paredes.

El movimiento de las paredes de dominios no se acciona por cualquier campo, existe un campo crítico debajo del cual la pared no se desplaza. El valor de este campo depende de los defectos del material, las paredes se ven afectadas por cualquier desviación en la periodicidad de la red, los defectos puntuales, dislocaciones, otras fases, porosidad y también la superficie externa pueden

actuar como sitios de anclaje. Los defectos provocan discontinuidad en el flujo magnético y esto contribuye al aumento de la energía magnetostática y esto conduce a un campo crítico más grande. Otra consecuencia importante de los defectos es que aun cuando la pared se desplaza esta se ancla en una nueva posición cuando el campo se retira.

Para que la pared puede desplazarse nuevamente, usualmente se requiere de un campo mayor al inicial. Aun durante la magnetización el desplazamiento de la pared no ocurre de forma suave, si a la curva de magnetización se le hace un zoom, puede observarse que esta formada por una serie de escalones. Estas irregularidades se deben a los procesos de anclaje y desanclaje que son conocidos como el efecto Barkhausen [1, 37].

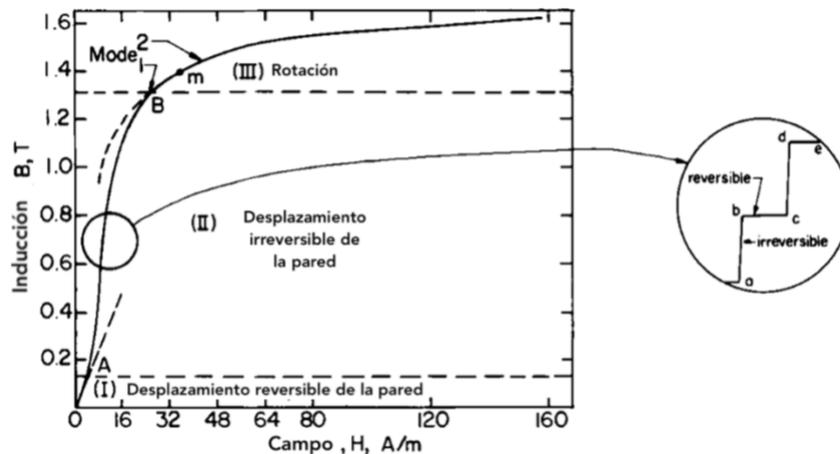


Fig.2.24. Curva de magnetización para 3% Si-Fe a 27 C. El recuadro muestra el efecto Barkhausen en la segunda parte de la curva. Adaptado de [1].

Para campos menores al del valor crítico, existe una magnetización neta. Lo que quiere decir que aun las paredes ancladas pueden dar una respuesta al campo externo aplicado. A este mecanismo de magnetización se le conoce como abombamiento de las paredes. Una pared anclada puede estirarse como una membrana flexible bajo la “presión” del campo, una característica importante de la magnetización producida por este abombamiento es que es reversible. Las paredes recuperan su forma plana cuando se retira el campo y conduce a una magnetización cero.

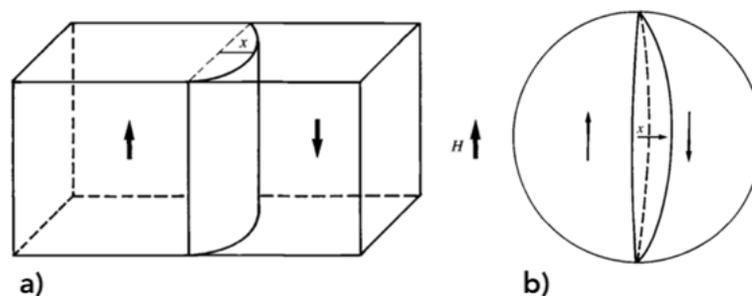


Fig.2.25. Magnetización reversible por el abombamiento de la pared de domino: a) pared rectangular anclada a dos bordes, b) una pared circular dentro de un grano esférico anclada en su perímetro. Adaptado de [38].

La permeabilidad en este rango tiende a ser una función lineal del campo y se conoce como permeabilidad inicial,  $\mu_i$ , y se define como:

$$\mu_i = \left( \frac{\Delta B}{\Delta H} \right)_{H \rightarrow 0} \quad \dots \quad (2.60)$$

El aumento elevado de la magnetización bajo campos externos mayores al valor del campo crítico es una consecuencia del desanclaje y desplazamiento de las paredes. El desplazamiento de las paredes puede “barrer” con más volumen que el abombamiento de las paredes y conduce a una pendiente mayor de la curva de magnetización.

La gráfica de la permeabilidad en función del campo se usa para determinar la permeabilidad inicial y la permeabilidad máxima. La parte inicial a campos bajos es la permeabilidad inicial y el máximo corresponde a la permeabilidad máxima. Por encima de este valor la magnetización se aproxima a la saturación y permeabilidad disminuye.

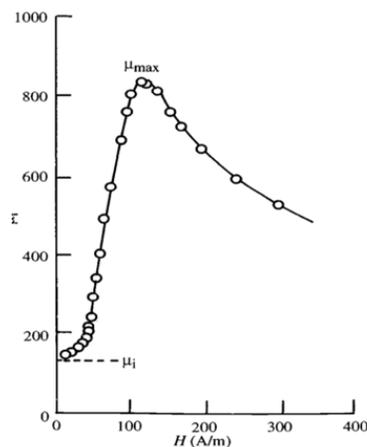


Fig.2.26. Permeabilidad magnética de YIG como función del campo externo aplicado. Adaptado de [37]

Al retirar el campo, la magnetización no regresa a cero, sino a un estado de “magnetización remanente”,  $B_r$ . Las paredes de los dominios magnéticos se encuentran ancladas en nuevas posiciones donde una parte del volumen del dominio neto permanece en la dirección original del campo. Para que las paredes renueven su movimiento se requiere de un campo magnético crítico o “campo coercitivo” en dirección opuesta y mayor que el campo requerido para iniciar el desplazamiento de un estado de magnetización cero. Cuando el valor de este campo se sobrepasa se produce una reversión de la magnetización y aparece una tendencia a la saturación en una nueva dirección. Al retirar nuevamente el campo conduce a una magnetización remanente simétrica a la

que se tenía, pero con signo contrario. Un campo cíclico por lo tanto resulta en un bucle que se conoce como *ciclo de histéresis*.

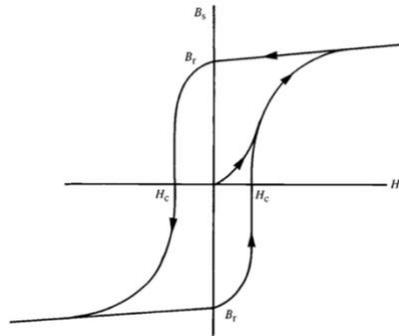


Fig.2.27. Esquemático del ciclo de histéresis. Adaptado de [37]

En los materiales policristalinos la curva de histéresis puede describirse como una combinación de procesos de abombamiento, anclaje, desplazamiento en las fronteras de los granos. Suponiendo una muestra representada como un grano dividido en dos dominios separados por una pared de Bloch. Comenzando desde un estado desmagnetizado, se aplica un campo pequeño que conduce al abombamiento reversible de la pared, la pendiente de la curva en esta región corresponde a la permeabilidad inicial. Para valores de  $H > H_{cr}$  la pared se desancla y se desplaza dentro del grano, resultando en un fuerte aumento de la magnetización. Retirar el campo no conduce a que la magnetización desaparezca, ya que la pared se encuentra anclada en una nueva posición dentro del grano. La pequeña reducción de la magnetización en este punto hacia el estado remanente se debe a la recuperación de la forma plana de la pared. Al aplicar un campo con dirección opuesta ocurre un abombamiento de la pared, el valor  $H_{cr}$  para desanclar la pared en esta posición será mayor que la requerida al comenzar la magnetización. Cuando se alcanza este valor la pared se desancla y comienza el desplazamiento de la pared hacia el otro extremo del grano donde se vuelve a anclar si se retira el campo.

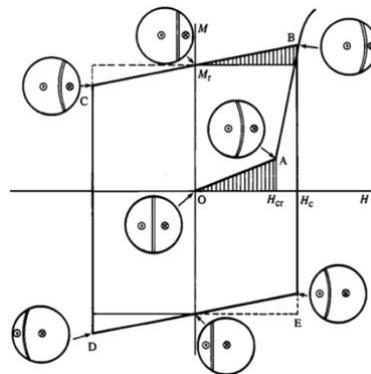


Fig.2.28. Curva de magnetización OAB y ciclo de histéresis BCDEB como una combinación de abombamiento, desanclaje y desplazamiento de la pared. Adaptado de [37].

La forma de la curva de histéresis depende del historial magnético de la muestra y el ancho de la curva depende de su campo coercitivo. El campo coercitivo es frecuentemente el criterio más importante si un material es magnéticamente suave o duro. Los materiales magnéticos pueden clasificarse según su curva de histéresis, si la curva es muy angosta el material se clasifica como magnéticamente blando y cuando la curva es muy ancha el material es magnéticamente duro (figura 2.29)

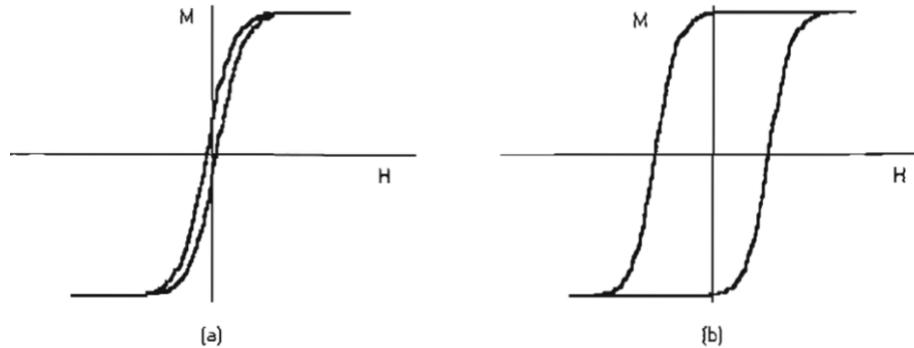


Fig.2.29 Curvas de histéresis típicas a) materiales magnéticos suaves, b) materiales magnéticos duros

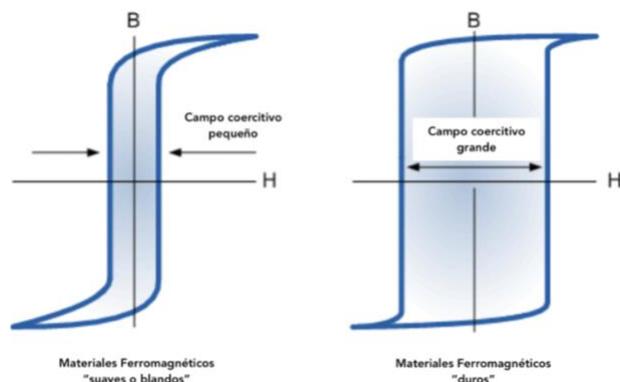
## 2.6. Aleaciones magnéticas suaves

Los materiales ferromagnéticos pueden clasificarse con base en su campo coercitivo  $H_c$ , el cual corresponde al valor del campo aplicado para desmagnetizar un material una vez que este ha alcanzado la saturación magnética, en materiales magnéticamente “suaves” y en materiales magnéticamente “duros”. Un material magnéticamente suave es aquel que es fácil de magnetizar y desmagnetizar, mientras que los materiales magnéticamente duros o imanes permanentes son aquellos que son difíciles de magnetizar y desmagnetizar y que retienen la mayor parte de su magnetización de saturación. El límite del campo coercitivo para estos dos casos se encuentra entre 1 kA/m (suave si  $H_c \leq 1 \text{ kA/m}$  (12.5 Oe)) y 10 kA/m (duro si  $H_c \geq 10 \text{ kA/m}$  (125 Oe)). Para los materiales que se encuentran entre estos valores se considera otro criterio, el producto  $BrH_r$ . El valor más bajo en productos industriales lo tiene el Supermumetal (73%Ni, 20%Fe, 5% Cu y 2%Cr y/o Mo) con  $H_c \sim 0.4 \text{ A/m}$  (0.005 Oe). En las ferritas, la espinela Mn-Zn tiene el valor más bajo ( $H_c \sim 16 \text{ A/m}$  (0.2 Oe)) y las partículas de  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  el más alto ( $H_c \sim 420 \text{ kA/m}$  (5250 Oe)) [1, 37].

Los materiales o aleaciones clasificados como magnéticamente suaves se caracterizan por presentar valores altos de permeabilidad magnética inicial,  $\mu_i$ , permeabilidad máxima,  $\mu_{max}$  combinada con una elevada saturación inducida y una baja coercitividad, que se emplean

frecuentemente en el diseño de dispositivos que requieren de cambios rápidos en la magnetización ya que en muchas ocasiones están sujetos a campos AC por lo que su frecuencia de respuesta y particularmente sus pérdidas AC son importantes. Los materiales magnéticamente duros presentan campos coercitivos muy grandes y son difíciles de desmagnetizar, por tal motivo se usan para el desarrollo de imanes permanentes, en cabezales de lectura/escritura en computadoras, motores eléctricos, bocinas, detectores, sistemas de levitación imán-superconductor y en diversos dispositivos en automóviles.

La saturación magnética de los materiales magnéticamente “suaves” se alcanza al aplicar un campo magnético externo pequeño en la dirección de fácil magnetización, esta curva es estrecha y presenta pocas pérdidas magnéticas y por corrientes de Eddy cuando se alterna el campo magnético aplicado. Se usan en una amplia variedad de aplicaciones para materiales útiles a la industria electrónica y las comunicaciones donde se requieren cambios en la inducción magnética, tales como solenoides, relays, transformadores, y en escudos magnéticos.



**Fig.2.29.** Curva de histéresis típica para materiales magnéticamente suaves (izquierda) y magnéticamente duros (derecha). Se puede observar que el campo los materiales magnéticamente suaves alcanzan la saturación magnética con campos magnéticos pequeños y que el campo coercitivo (campo requerido para desmagnetizar el material), también es pequeño [39].

Entre los materiales magnéticamente suaves se encuentra el hierro puro (Armco ®), hierro de alta pureza (hierro carbonyl), aceros de bajo carbono, hierros grises y ductiles, aleaciones Fe-Ni (Mumetal ®, permaloy, Perminvar ®), aleaciones Fe-Co (Permindur ®, Hyperco ®) aleaciones Fe-Cr, aleaciones Fe-Al-Si (Alfer ®, Sendust ®), espinelas (ferritas Ni-Zn, Mn-Fe y Ni-Co), hexaferritas y granates sintéticos. Algunas propiedades de estos materiales se encuentran enlistadas en la tabla 2.3.

Tabla2.3. Propiedades de materiales magnéticamente suaves [20].

Material	Temperatura de Curie ( $T_C$ °C)	Permeabilidad Magnética relativa Maxima ( $\mu_{max}/\mu_0$ )	Inducción Magnética Remanente ( $B_R/T$ )	Campo Coercitivo ( $H_C/A\ m^{-1}$ )	Saturación magnética inducida ( $B_S/T$ )
Alfenol ®16	450	55,000–116,000	0.38	1.98–3.2	0.78–0.8
Alfer®	400–426	3700		53	1.2
Ferrosiicon 99Fe-1Si	740	7700	0.8-1.1	44	2.1
Ferrosiicon 96Fe-4Si	735	18,500	1.08	24	1.97
Ferroxcube® B			0.11	14.3	0.23
Ferroxcube® A		1500	0.1	7.9	0.3
HyMu® 80		100,000			0.87
Hyperco®	970	10,000		80	2.42
Hypernik® V	480	180,000	0.9	4.8	1.55
Armco®	779	6000–8000	0.11–0.58	32–80	2.158
Carbonyl	770	30,000–40,000	0.8	8–24	2.158
MuMetal®	405	100,000–375,000	0.30–0.34	0.4–0.6	0.77
Permalloy 45	480	25,000–90,000	0.68-0.87	24	1.58
Permalloy 78	378	100,000–300,000	0.5	4	1.07
Permendur® 2V	980	4500	1.4	159	2.4
Rhometal®	275	5000	0.36	39.79	1
Sendust®	480	120,000	0.5	3.98	1
Supermalloy®, Magnider® 7904	443–455	400,000–1,000,000	0.35–0.7	0.3–0.4	0.79
Supermendur®	980	70,000	2.14	16	2.4

Factores de conversión: 1T= 104 G(E); (E)~79.57747155 A\*m<sup>-1</sup>

Las propiedades de los materiales magnéticamente suaves se pueden dividir en: propiedades fuertemente sensibles al espacio de la red de la estructura, las impurezas, elementos aleantes, el tamaño macroscópico del grano como son la permeabilidad magnética relativa ( $\mu_r$ ), el campo magnético coercitivo ( $H_c$ ), la inducción remanente ( $B_R$ ); y las propiedades sensibles a la estructura del material como la saturación magnética inducida ( $B_S$ ), la resistividad eléctrica y la temperatura de Curie ( $T_C$ ).

## CAPÍTULO 3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

### 3.1 Preparación de los lingotes maestro o botones de 3g:

La metodología experimental empleada en el trabajo de esta tesis fue la siguiente:

Los botones de MnB se prepararon mediante fundición en Horno de Arco Eléctrico a partir de pedazos de Manganeseo y Boro puro, de la marca Sigma Aldrich, mezclados con una relación 55 at%Mn y 45 at%B. Posteriormente al pesaje de las cargas, estas se introdujeron en la cámara del horno en donde se fundieron. Para lo cual se empleó un horno de la marca Bühler modelo Mini Arc Melting System MAM-1 (figura 3.1). En el proceso de fundición primero se realizaron purgas, generando vacío para desplazar el oxígeno remanente en la cámara fuera de esta. Se usó una estación de turbo bombeo de la Pfeiffer-Vacuum modelo HiCube 80 Eco (figura 3.2) por lapsos de 15 min y posteriormente se introducía una atmósfera controlada de gas Argón. Este proceso se repitió tres veces y posteriormente se introdujo una atmósfera de Argón hasta una presión negativa de -0.1 bar para iniciar el proceso de fundición.



Fig.3.1. Horno de arco eléctrico



Fig.3.2. Estación de turbo bombeo

La elevada presión de vapor del Mn durante el proceso de fusión provoca pérdidas de este por lo que las cargas iniciales se prepararon con un exceso de 5 at. % de Mn [40]. Para la obtención de los lingotes maestros se introdujo un trozo de titanio y una sola carga por sesión en horno y evitar así la contaminación de las demás cargas. El titanio se introduce para eliminar cualquier rastro de impureza en la cámara y evitar contaminación en la aleación durante el proceso de fusión. En la figura 3.3 se puede observar como se monto la carga durante el proceso de fundición, los lingotes se refundieron cuatro veces por ambos lados para garantizar que la composición de la aleación fuese lo más homogénea posible.



Fig.3.3. Obtención de lingote maestro

De este proceso se obtuvieron cinco lingotes maestros los cuales se procesaron por colada en molde de cobre y melt-spinning, como se muestra a continuación.

## 3.2 Procesamiento del material

Una vez preparados los lingotes maestros de la aleación de MnB estos se procesaron mediante dos técnicas, solidificación ultra-rápida (*melt-spinning*) y colada por succión en molde de cobre (*suction casting*).

### 3.2.1 Solidificación ultra-rápida o “Melt Spinning”:

Los listones con una composición  $Mn_{55}B_{45}$  se prepararon por enfriamiento ultra-rápido del metal líquido, para lo cual se empleo un equipo Melt Spinner de la marca Edmund Bühler modelo SC (figura 3.4).



Fig.3.4. Equipo Melt Spinner

Tres lingotes maestros (masa total por experimento:3 gr) se refundieron bajo una atmósfera de helio (900 mbar) en un crisol de cuarzo con una boquilla circular ( $\varnothing = 0.8$  mm) en la punta colocado en el

interior de una bobina inductora y ajustada a una distancia de 6 mm de la punta del crisol a la rueda de cobre. Los listones se obtuvieron por la eyección continua del metal fundido mediante una sobrepresión de argón (0.275 bar) sobre una rueda de cobre con un diámetro de 200 mm que gira a 26.6 Hz (velocidad tangencial: 15 m/s). Las condiciones de operación de la fuente fueron: potencia 90%, corriente 22 A y un tiempo entre 15-17 segundos. En la figura 3.5 se observa el esquemático de la técnica de melt-spinning.

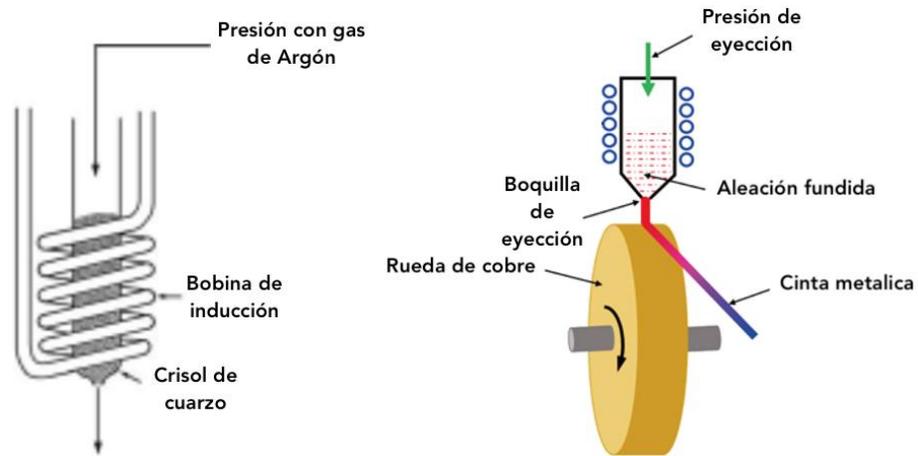


Fig. 3.5 Esquema ilustrativo del melt spinning

### 3.2.2 Colada por succión en molde de cobre o “Suction Casting”:

Para la obtención de los lingotitos se usó el horno de arco eléctrico intercambiando la platina como se muestra en la figura 3.6, dicha platina presenta un conducto central donde se coloca el molde de cobre con la configuración geométrica deseada. Se usó un dado cónico con diámetro inferior 2 mm y diámetro superior 4.5 mm por 22 mm de longitud. La platina se encuentra acoplada a un sistema de colada por succión (figura 3.7) y es enfriada mediante un sistema de refrigeración de flujo continuo que permite un enfriamiento de hasta  $10^3$  K/s [41]. Para llevar a cabo la colada primero se requirió generar vacío en una segunda cámara por un lapso de 30 min. Una vez alcanzada la presión de vacío en la segunda cámara esta se cerró y se procedió a generar vacío en la cámara de fusión y posteriormente se introdujo una atmosfera controlada Argón y así refundir el botón sin oxidarlo.

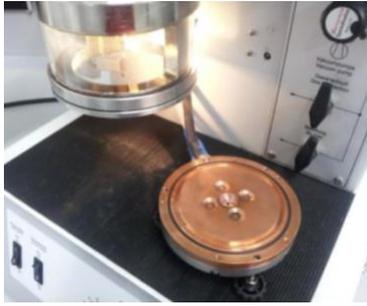


Fig.3.6. Platina de colada por succión



Fig.3.7. Acople del sistema de colada por succión

### 3.3 Caracterización microestructural

#### 3.3.1 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (X Ray Diffraction “XRD”) es una técnica que nos permite revelar detalles de la estructura de la materia. Los rayos X son radiación electromagnética con alta energía y longitud de onda corta que se producen cuando una partícula cargada eléctricamente ( $e^-$ ) y con suficiente energía cinética es frenada rápidamente al incidir sobre una placa metálica. Se producen artificialmente mediante tubos de rayos X que pueden ser de filamento en donde la fuente de los electrones es el calentamiento de un filamento o de gas donde los electrones se originan por la ionización de una pequeña cantidad del gas dentro del tubo. En los tubos de filamento el cátodo (filamento de Tungsteno) y el ánodo (la placa de cobre refrigerada y con el inserto del blanco metálico que puede ser de cobre o molibdeno) se encuentran sellados en vacío. Al pasar una corriente por el filamento este se calienta y emite electrones, estos son acelerados hacia el ánodo producto de una diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo que oscila entre 30 y 50 kV [41, 42]. La colisión de los electrones con el ánodo produce la emisión de fotones, con longitud de onda correspondientes a los rayos X, en todas direcciones y salen a través de dos o mas ventanas que se encuentran en la carcasa del tubo.

La difracción de rayos X con los planos cristalinos se describe mediante la Ley de Bragg. Esta establece la relación entre el ángulo de difracción, la longitud de onda y la distancia interplanar. Todos los planos cuyos índices de Miller sean idénticos son paralelos y se encuentran separados por la misma distancia, por lo tanto, cada plano con un conjunto (hkl) puede considerarse como un objeto de dispersión. Estos conjuntos son periódicos en la dirección perpendicular al plano y la distancia que los separa y se repite en esta dirección es igual a la distancia interplanar  $d_{hkl}$ .

Cuando un haz paralelo, monocromático y coherente (en fase) de rayos X con longitud de onda  $\lambda$  incide sobre los planos A-A' y B-B' con un ángulo  $\theta$ , figura 3.8, dos rayos de este haz, 1 y 2 son dispersados por los átomos P y Q. Entonces ocurre una interferencia constructiva de los rayos dispersados 1' y 2' a un ángulo  $\theta$  de los planos si la diferencia del recorrido 1-P-1' y 2-Q-2' es igual a un número entero,  $n$ , de longitudes de onda, la condición de difracción es:

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad \dots \quad (3.1)$$

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \dots \quad (3.2)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación,  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo de incidencia [43, 44].

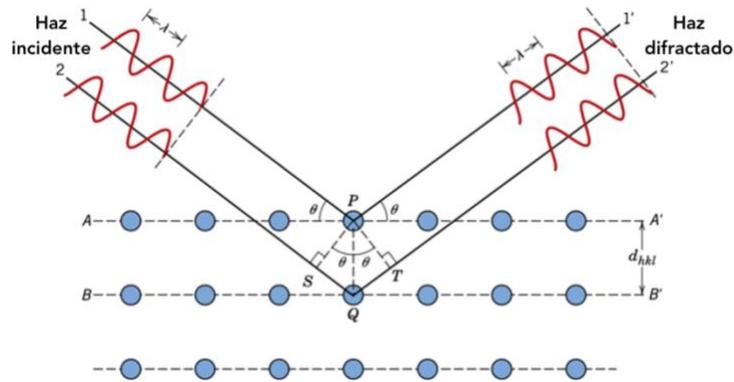


Fig.3.8. Difracción de rayos X por los planos atómicos [43]

La dispersión de los rayos X se basa en la dispersión coherente del haz incidente por parte de la materia, manteniendo la longitud de onda de la radiación y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio [44].

Los difractómetros usualmente operan en los modos de barrido  $\theta - 2\theta$  o  $\theta - \theta$  donde el haz incidente y el difractado forman el mismo ángulo  $\theta$  con la superficie plana de la muestra, mientras que el haz difractado forma un ángulo de  $2\theta$  con el haz incidente como se observa en la figura 3.9.

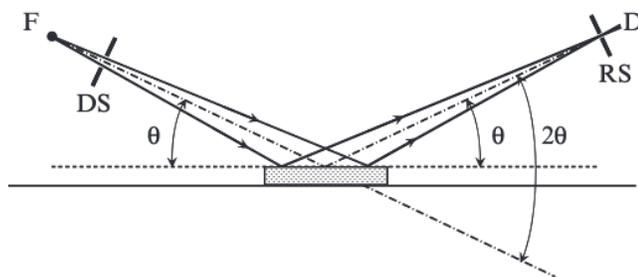


Fig.3.9. Esquema de la difracción del haz incidente; F- fuente de rayos X; DS – rejilla de divergencia, RS- rejilla receptora; D- detector. Adaptado de [44]

Para mejorar la intensidad de difracción y la resolución del equipo se incorpora óptica de rayos X de alta precisión en el goniómetro que es el encargado de la medición del ángulo. El haz incidente cruza por lo menos dos rejillas antes de alcanzar la muestra. La rendija llamada “*Soller*” limita la divergencia del haz incidente en dirección perpendicular al plano en el cual se mide la intensidad difractada. La rejilla de divergencia establece la apertura del haz incidente y la divergencia ambos dentro del plano. Cuando la muestra es radiada por el haz incidente (divergente), el haz difractado converge en la rejilla receptora, que se encuentra a la misma distancia del centro que el punto focal de la fuente emisora de rayos X. Estas dos distancias permanecen constantes en cualquier ángulo de Bragg, y tanto la fuente como la rejilla receptora del detector se encuentran en una circunferencia imaginaria conocida como círculo goniométrico (línea punteada de la figura 3.10) y el radio de este círculo es idéntico al radio del goniómetro.

El haz difractado pasa por una segunda rejilla *Soller* antes de llegar al detector, también para reducir el fondo puede emplearse una rejilla dispersora adicional, situada antes de la rejilla receptora. Cuando se usa la rejilla de dispersión, la rejilla *Soller* puede situarse entre esta y la rejilla receptora. El haz difractado puede monocromatizarse usando un filtro-β o un cristal monocromador, la monocromatización del haz difractado ayuda a suprimir los rayos X fluorescentes, que pueden ser muy intensos en algunas muestras, reduciendo de esta manera el fondo [41, 44]. Estas configuraciones típicas de los difractómetros pueden observarse en la figura 3.10.

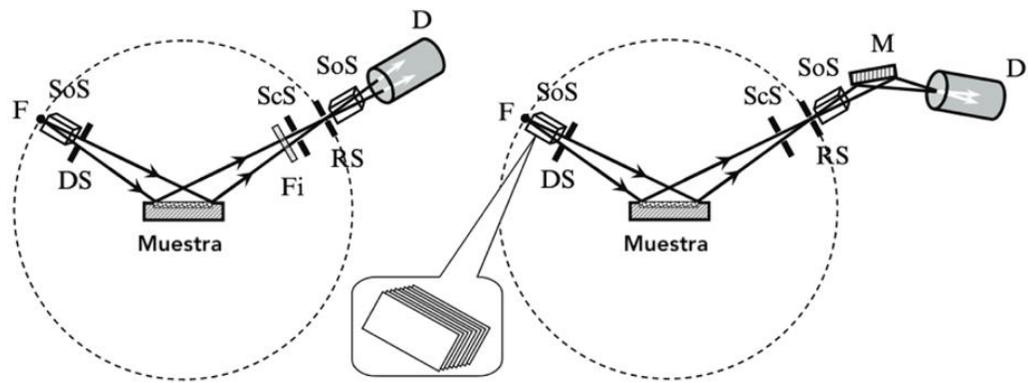


Fig.3.10. Esquema de los equipos de difracción de rayos X y sus componentes; Izquierda sin cristal monocromador de haz difractado y a la derecha con el cristal monocromador de haz difractado. F – fuente de rayos X; SoS- rejilla Soller; DS- rejilla divergente; Fi- filtro-β; ScS- rejilla de dispersión (opcional), RS- rejilla receptora; M- monocromador; D- detector; Rejilla de Soller en la vista ampliada. Adaptado de [44].

Se realizaron pruebas de difracción de rayos X (DRX) a las muestras obtenidas directamente del proceso por colada en molde de cobre y por melt-spinning para determinar la estructura y las fases cristalinas presentes en cada una de ellas y comprobar que la fase reportada se encontraba en estas. Se realizaron cuatro pruebas dos para cintas y dos para bulto. Para la preparación de las muestras primero se montaron las cintas en un portaobjetos en un área de 2X2 cm cuidando de no dejar huecos visibles en la superficie, una segunda muestra se pulverizó en mortero de ágata y se colocó en un porta muestras de polvos. El material en bulto se desbastó hasta obtener una superficie plana y posteriormente se montó en el porta muestras, también se preparó una segunda muestra en polvo por el mismo método que las cintas. El difractómetro utilizado fue el modelo Siemens D5000 (figura 3.11), equipado con una fuente de Co-K $\alpha$  cuya longitud de onda es de 1.7903 Å, un detector Scintillador y un monocromador de carbono. Las mediciones se llevaron a cabo en un tiempo de 13 hrs., con intervalo de medición de 10° a 120°, con un paso de 0.020° y un tiempo de medición por paso de 8.5 s., y se obtuvieron alrededor de 5500 puntos por corrida.



Fig.3.11. Difractómetro Siemens D5000

### 3.3.2 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy "SEM") es una de las técnicas básicas de microscopía y de la caracterización microestructural de los materiales. Esta caracterización se basa en la obtención de una imagen de la muestra a partir de un barrido de esta con un haz de electrones, resultado de la interacción de los electrones incidentes y la muestra. El microscopio electrónico de barrido es capaz de extender el límite del rango de magnificación del microscopio óptico (alrededor de los 1500X) a más de 50000X.

El microscopio electrónico de barrido se compone de varios elementos básicos: un cañón de electrones con un filamento emisor, lentes magnéticas que dirigen y focalizan el haz de electrones sobre la muestra, sistema de barrido, porta muestras móvil y con giro universal, sistema de obtención y análisis de imágenes, como se muestra en la figura 3.12. Para analizar la muestra se requieren generar condiciones de vacío en el interior del microscopio, de lo contrario los electrones pueden ser dispersados por las moléculas de aire. Las muestras deben ser conductoras o volverse conductoras mediante recubrimientos conductores de grafito u oro principalmente.

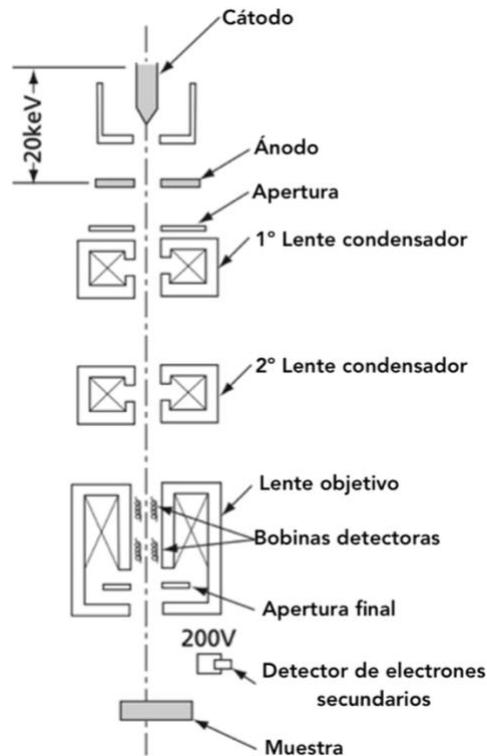


Fig.3.12. Esquemático del microscopio electrónico de barrido. Adaptado de [45].

El funcionamiento del SEM, está basado en la aceleración de electrones. Los electrones son acelerados y producen mediante una diferencia de potencial (0.1-30 kV). Los electrones son enfocados en el primer y segundo lente condensador, posteriormente pasa por el lente objetivo que ajusta nuevamente el haz para enfocarlo en una zona puntual de la muestra. El lente objetivo posee un par de bobinas en su interior, que generan un campo magnético que permite dirigir el haz en la dirección “x” y en la dirección “y” [41]. El haz de electrones barre la superficie con movimientos rápidos a lo largo de una línea recta y a todo el ancho de un área de la superficie conocida como “raster” (figura 3.13).

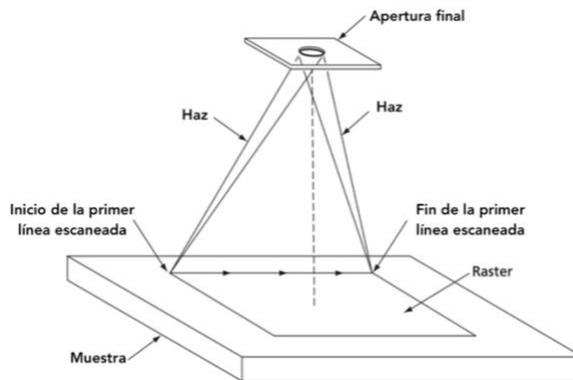


Fig.3.13. Esquemático del barrido de la muestra. Adptado de [46].

La interacción del haz de electrones con los electrones de la muestra va a originar distintos tipos de emisiones como son: electrones secundarios, electrones retrodispersados, fotones (Cátodo Luminescencia), rayos X característicos de los elementos presentes en la muestra, electrones Auger, figura 3.14. La mayoría de estas emisiones pueden proporcionar información útil sobre la naturaleza de la muestra en el área que incide el haz de electrones.

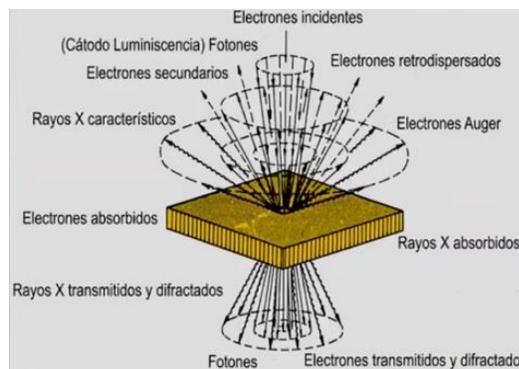


Fig.3.14. Interacción del haz de electrones incidente y la muestra y las señales generadas. Adaptado de [47].

Los diferentes detectores amplifican la señal emitida por la superficie de la muestra y es a visualizada en una pantalla o monitor. Las interacciones entre los electrones incidentes y los átomos de la

muestra se clasifican en elásticas, inelásticas y emisión de radiación de frenado (Bremsstrahlung). Las colisiones elásticas modifican la trayectoria de los electrones incidentes, mientras que las colisiones inelásticas provocan una pérdida de energía.

**Los electrones secundarios** son electrones de la muestra de muy baja energía (<50 eV) que se encuentran muy cerca de la superficie y que son emitidos durante las colisiones inelásticas. Cuando un electrón del haz incidente atraviesa la superficie del material y choca con uno o varios electrones del material, este puede transferirles la energía suficiente para salir emitido de la superficie de la muestra.

Los electrones secundarios dan información topográfica de la muestra. Si la muestra es rugosa, cada sector de la muestra enviará hacia los detectores una diferente cantidad de electrones secundarios dependiendo de la inclinación de cada sector. En la figura 3.15.a, se apreciarán unas zonas iluminadas (correspondientes a zonas que producen muchos electrones secundarios), en la figura 3.15.b. se observan zonas de sombra (zonas que producen pocos electrones secundarios) y zonas con diferentes claroscuros (con diversas producciones intermedias de electrones secundarios). Esta combinación de zonas iluminadas, oscuras y claroscuras lo que da una sensación de relieve [47, 47].

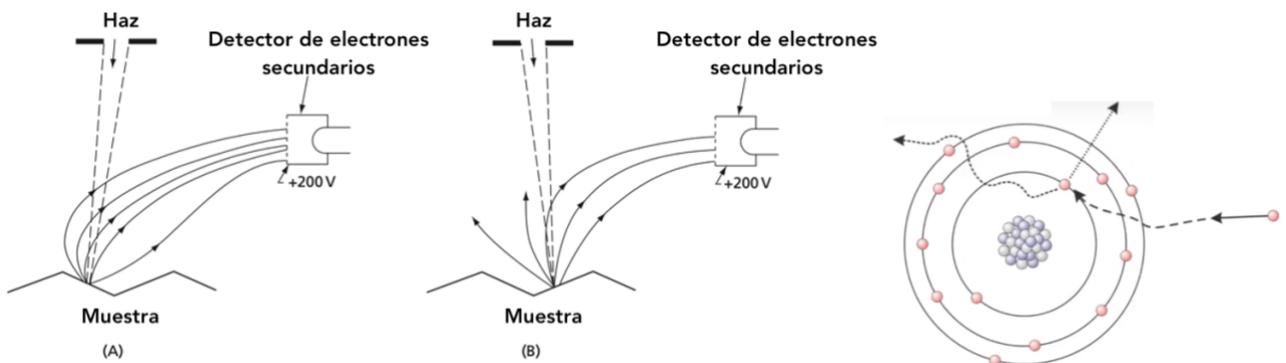


Fig.3.15. Ilustración de la detección del relieve de la superficie mediante electrones secundarios [Adapt](izquierda) y representación de las colisiones inelásticas (derecha). Adaptado de [45].

**Los electrones retrodispersados** (figura 3.16) son aquellos electrones del haz incidente que sufren una deflexión provocada por un campo coulombiano y son reflejados por la muestra tras sufrir múltiples colisiones elásticas e inelásticas. La información de estos electrones es lo que se conoce como contraste de fase que depende del número atómico del átomo con el cual está interactuando el electrón. La energía con la que salen estos electrones depende del coeficiente de retrodispersión

( $\eta = \frac{\ln Z}{6} - \frac{1}{4}$ ,  $\bar{\eta} = \sum_{i=1}^n C_i \eta_i$ ), la simulación tipo monte carlo es una forma gráfica de entender el

coeficiente de retrodispersion. CASINO (monte CARlo Simulation of electroN trajectory in sOlids) describe la probabilidad de un electrón de salir a la superficie o quedarse en el material [47].

El número de electrones retrodispersados depende de la composición química promedio del material de la muestra, cuanto más alto sea el promedio de los números atómicos de los elementos que componen el material, tanto mayor será el número de electrones retrodispersados,  $\eta = -0.0254 + 0.016Z - 1.86 \times 10^{-4}Z^2 + \times 10^{-7}Z^3$ , crece conforme aumenta el numero atómico [46]. Los minerales pesados tienen baja penetración y emiten más electrones retrodispersados que los ligeros que presentan una mayor penetración. Las áreas donde existan más elementos pesados se ven más brillantes y donde aparezcan elementos más ligeros, más oscuras [46, 47].

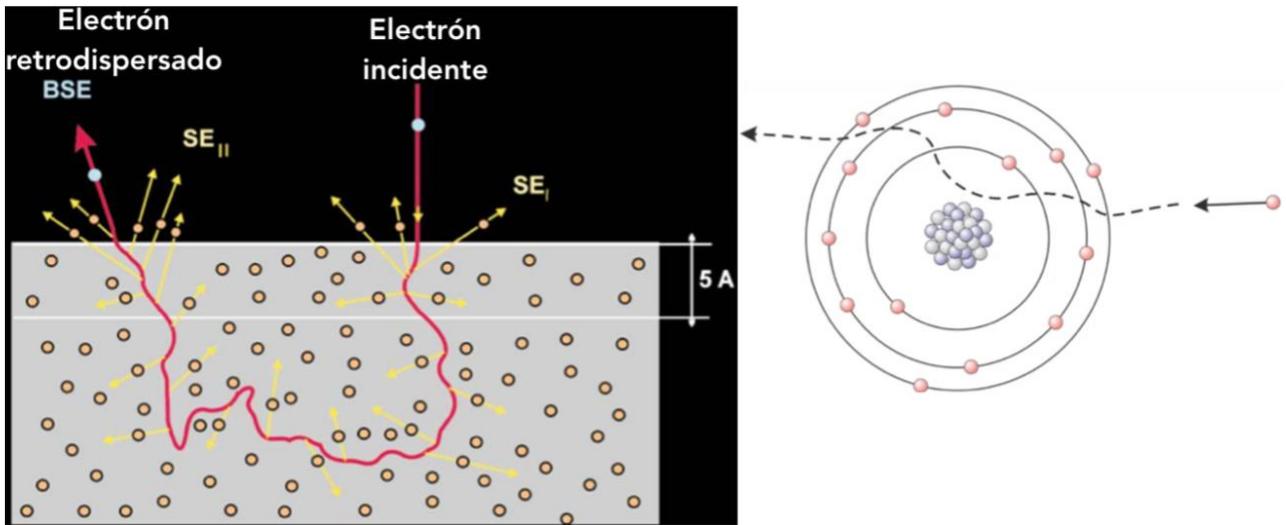


Fig.3.16. Interacción de los electrones incidentes con los átomos de la muestra y producción de electrones retrodispersados y secundarios (izquierda). Adaptado de [46] y su representación de la deflexión provocada por el campo coulombiano (derecha).

El espectro continuo de rayos X de un material metálico es resultado de la interacción del haz de electrones incidente y de los iones atómicos de la muestra en donde los electrones son desacelerados debido a la fuerza del campo coulombiano de los iones. La pérdida de energía de los electrones en estas colisiones inelásticas se convierte en la energía de los fonones de los rayos X. Ya que estas colisiones pueden ocurrir en un sinfín de formas diferentes, el resultado es la banda continua de rayos X o radiación de Bremsstrahlung. Por otro lado, las colisiones entre los electrones del haz incidente y los electrones de las capas interiores de los átomos donde estos pueden ser arrancados siempre y cuando la energía del electrón incidente sea superior al umbral de ionización de la capa atómica en cuestión. Cuando esto ocurre un electrón de las capas exteriores del átomo salta para cubrir el hueco, acompañado de la emisión de un fonon de rayos X característicos (la energía de estos es “característica” de cada elemento químico) o la eyección de un segundo electrón de la capa exterior hacia la superficie (electrón Auger) como se observa en la figura 3.17 [45]. La

liberación de un electrón Auger ocurre para elementos con un número atómico menor a 15 y la emisión de un fonon de rayos X es mas probable en elementos con numero atómico mayor.

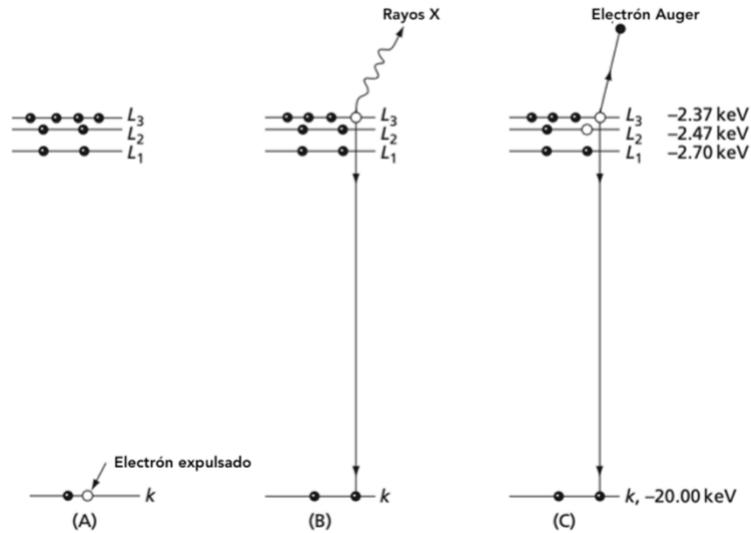


Fig.3.17. Representación de la emisión de rayos X característicos y electrones Auger. Adaptado de [45]

La incorporación un detector de rayos X del tipo “dispersivo” en energía (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) al SEM permite realizar un análisis cualitativo y cuantitativo de la muestra al identificar cuáles son las energías de los rayos X emitidos por esta y conocer qué elementos químicos existen en ella. De este modo, al espectro continuo de rayos X, originado por la radiación de frenado, se le superpone una serie de picos que se corresponden con las radiaciones características de cada uno de los elementos presentes en la muestra [46]. La intensidad de los rayos X producidos por cada elemento depende de la cantidad de este presente en la muestra. Este método puede utilizarse para determinar la composición química de un volumen de la muestra.

El equipo con el que se realizaron las mediciones fue un microscopio electrónico de barrido de la marca JEOL modelo JSM-7600F con una fuente de emisión de campo tipo Schottky y un detector INCA de la marca Oxford. Esta técnica permite capturar imágenes con gran detalle además de obtener información cualitativa y cuantitativa de su composición química (EDS) y morfología de la superficie.



Fig.3.18. Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7600F

## 3.4 Caracterización de propiedades magnéticas

### 3.4.1 Magnetometría de muestra vibrante

El magnetómetro de muestra vibrante VMS (Vibrating Sample Magnetometer) o magnetómetro Foner es un instrumento usado para detectar el momento magnético de muestras con pequeñas dimensiones. En la figura 3.19 se observa una representación general de un VMS, en dicho esquema, una muestra con forma de disco o esférica se sujeta en uno de los extremos de un porta muestras que se coloca entre los polos de un electroimán y un arreglo de bobinas detectoras. El otro extremo esta unido a un motor que hace vibrar la muestra verticalmente a una frecuencia dada. El electroimán genera un fuerte campo magnético externo que magnetiza la muestra. La muestra se magnetiza por el campo magnético fuerte generado por el electroimán. La muestra vibrando opera como un dipolo que esta vibrando, induciendo en las bobinas detectoras una diferencia de potencial proporcional al momento magnético. La variación espacial del momento magnético es proporcional a la frecuencia y amplitud de oscilación. La intensidad del campo magnético externo, aplicado por el electroimán, se mide mediante una punta Hall conectada al equipo de medición. Variando la intensidad del campo es posible investigar las propiedades de la muestra incluida la curva de histéresis [48].

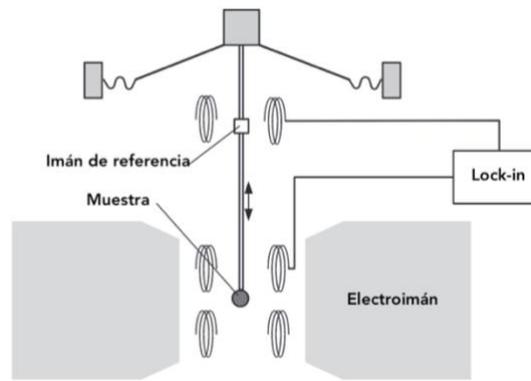


Fig.3.19. Esquematación del Magnetómetro de Muestra Vibrante [48]

Si el momento magnético se encuentra orientado en el eje de las bobinas (figura 3.20), la FEM inducida en las bobinas detectoras dependen del momento magnético  $m$  y la frecuencia de vibración

$$e(x, t) = mS(x) \frac{dx}{dt} \quad \dots \quad (3.3)$$

donde  $S(x)$  es un factor de sensibilidad que depende de la geometría de la muestra, arreglo de las bobinas, geometría del electroimán. Si se usa vibración sinusoidal  $x(t) = X_0 \sin \omega t \rightarrow \frac{dx}{dt} = \omega X_0 \cos \omega t$ , entonces

$$e(x, t) = mS(x)\omega X_0 \cos \omega t \quad \dots \quad (3.4)$$

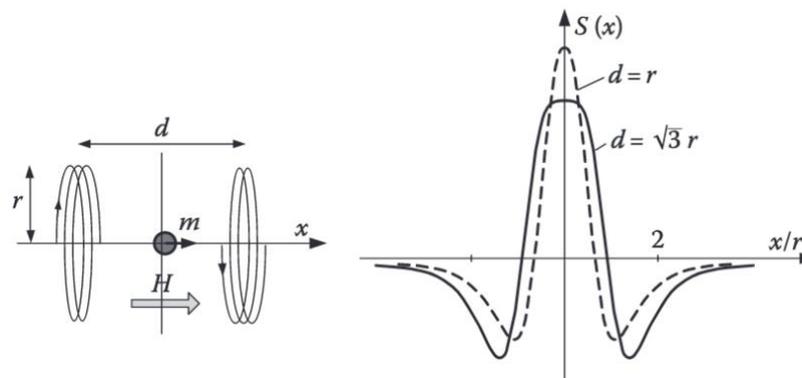


Fig.3.20. Momento magnético orientado a lo largo del eje de las bobinas. [48]

El factor de sensibilidad depende de la configuración de las bobinas detectoras, comúnmente bobinas Helmholtz. Desde que se uso por primera vez en 1956 se han hecho varias modificaciones a este sistema. Se usa un transductor piezoeléctrico como fuente de vibración, electroimanes superconductores, imán permanente de Halbach o bobinas captoras modificadas para mejorarla sensibilidad de la muestra [5].

El factor de sensibilidad se puede determinar de forma teórica, pero a menudo el equipo se calibra experimentalmente usando un estándar del momento de magnetización. Comúnmente se usa como estándar una esfera de níquel de alta pureza y de algunos mm de diámetro. Por ejemplo, 99.999% de pureza del Ni con un diámetro de 2.283 mm y una masa de 63.16 mg, exhibe a una temperatura de 298K y un campo magnético de 398  $kA/m$  y un momento magnético de  $3.47 \pm 0.01 mA m^2$ , que corresponde a la magnetización específica de  $54.97 mA m^2 g^{-1}$ . Es importante que la geometría de la muestra sea la misma que el estándar que se emplea para realizar la calibración.

En la caracterización magnética de la aleación se empleó un magnetómetro de muestra vibrante modelo LDJ 9600. Las muestras se sometieron a un campo magnético externo máximo de 10000 Oe, a temperatura ambiente para obtener los datos de la Magnetización de saturación  $M_s$  y Campo coercitivo  $H_c$ .

### 3.4.2 Análisis Termogravimétrico magnético

El análisis termogravimétrico (thermogravimetric analysis TGA) es una herramienta que permite tener información de las propiedades de una muestra o compuesto cuando es sometida a un calentamiento a altas temperaturas.

En el TGA, una pequeña muestra del material se coloca en una termobalanza la cual se encuentra dentro de un pequeño horno con una atmosfera controlada. La masa de la muestra se mide continuamente mientras se calienta de acuerdo con un incremento de temperatura programado. La muestra se calienta a una rampa de temperatura constante, si la masa de la muestra y la velocidad de calentamiento son lo suficientemente pequeños, entonces la temperatura y composición en toda la muestra deben ser aproximadamente uniformes [49]. Conforme la muestra se calienta, ocurre una variación en su masa, lo cual representa mecanismos de descomposición química, parámetros termo-cinéticos o transiciones de fase en su estructura [50, 51, 52]. En el caso de muestras magnéticas se realiza un "mTGA", el cual registra el cambio de masa de la muestra en función de la temperatura o el tiempo, bajo la acción de un campo magnético. El campo magnético es aplicado mediante un imán colocado en la base de la termobalanza por debajo de la muestra. La fuerza de atracción del imán sobre la muestra es registrada como un aumento en el peso de la muestra. Conforme aumenta la temperatura la atracción magnética disminuye gradualmente debido al debilitamiento del estado ferromagnético de la muestra. Cuando se alcanza la temperatura crítica (temperatura de Curie  $T_C$ ) donde ocurre la transición del estado ferromagnético a un estado

paramagnético, el imán deja de ejercer una fuerza de atracción en la muestra y esto queda registrado como una pérdida de peso [41].

Las mediciones experimentales se realizaron en una termobalanza TA Q500HR (Fig. 3.21), en el intervalo de temperatura de 100 °C hasta 600 °C a una velocidad de 10 °C/min.



Fig.3.21 Termobalanza TA Q500HR

### 3.4.3 Espectroscopia de impedancias

La espectroscopia de Impedancias se basa en la separación de las diferentes contribuciones a la respuesta de la impedancia de un material mediante la medición de dicha respuesta en un intervalo amplio de frecuencias [53]. Esta técnica permite separar los diferentes mecanismos de magnetización en función de la frecuencia  $f$ , a saber: abombamiento reversible de pared magnética, desplazamiento irreversible de pared magnética y rotación de espín [41]. Se ha convertido en una técnica importante para la caracterización de materiales ferromagnéticos [54, 55, 56]. La determinación de la respuesta de los materiales en el dominio de la frecuencia es de gran importancia en diversas aplicaciones, así como en la investigación básicas de los procesos de polarización y magnetización en los materiales eléctricos y magnéticos. Esta técnica permite identificar los diferentes procesos de polarización que ocurren en el material, ya que cada uno de ellos se caracteriza por una constante de tiempo diferente.

A muy bajas frecuencias del campo aplicado se tienen tres mecanismos de magnetización que contribuyen a la respuesta total de la muestra: deformación reversible (abombamiento) de la pared del dominio magnético, desplazamiento irreversible de la pared y rotación del espín. Conforme la frecuencia de excitación aumenta, los procesos de polarización más lentos (los que tienen una constante de tiempo  $\tau$  más grande) como el desplazamiento y el abombamiento de las paredes no

son capaces de seguir al campo y por ende dejan de contribuir a la magnetización y solo aquellos capaces de responder al campo excitante (aquellos con constante de tiempo  $\tau$  más corta) prevalecerán en la respuesta del material [41, 53, 55]. Cuando un mecanismo deja de seguir al campo, se dice que ocurre una dispersión la cual ocurre a una frecuencia característica. Los dos procesos de dispersión más simples son la relajación y la resonancia.

La deformación reversible de la pared de dominio involucra un "abombamiento" de tipo elástico que produce una variación constante de la magnetización y proporcional a la intensidad de campo de excitación, lo que define la "permeabilidad inicial" del material. Mientras que el desplazamiento de una pared de dominio produce la inversión direccional de un gran número de espines, lo que se traduce en una variación importante de la magnetización y, por tanto, de la permeabilidad magnética. El mecanismo de magnetización implica una secuencia de subprocesos: abombamiento, desanclaje, desplazamiento, reanclaje y desabombamiento de pared de dominio magnética. El proceso irreversible del desplazamiento de la pared del dominio puede permanecer activo hasta frecuencias del orden de 50 kHz o menos, mientras que el abombamiento de las paredes puede subsistir hasta el rango de 1 MHz (dependiendo del material), la rotación de los espines posee la constante de tiempo más corta de los tres mecanismos, permanece activo hasta el intervalo de los GHz. Gráficamente estos tres mecanismos se pueden distinguir como indica la figura 3.22 [41].

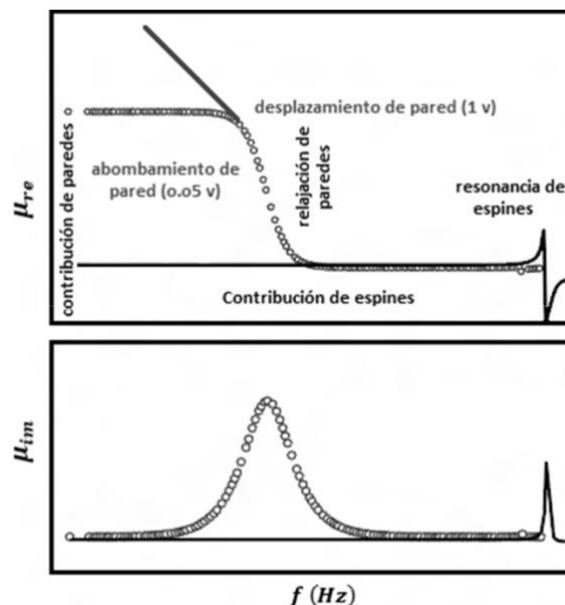


Fig.3.22. Espectroscopia magnética, se muestra los mecanismos de magnetización: abombamiento de las paredes, desplazamiento de las paredes, rotación de espines [41].

La espectroscopia de inductancias involucra el calculo de la inductancia compleja  $L = L_{re} + iL_{im}$  ( $i = \sqrt{-1}$ ), a partir de las mediciones de la impedancia compleja  $Z = Z_{re} + iZ_{im}$  mediante la siguiente transformación:

$$L = \frac{-iZ}{\omega} \quad \dots \quad (3.5)$$

Donde ,  $\omega = 2\pi * freq$  representa la frecuencia angular. La permeabilidad compleja  $\mu = \mu_{re} + i\mu_{im}$  puede formularse de acuerdo con:

$$\mu = GL \quad \dots \quad (3.6)$$

Donde G es el factor geométrico que depende de las dimensiones de la muestra.

$$G = \frac{longitud}{No.de vueltas^2 * sección transversal de la muestra} \quad \dots \quad (3.7)$$

La componente real os valores de  $L_{re}$  o ( $\mu_{re}$ ) corresponden a la permeabilidad magnética del material mientras que  $L_{im}$  o ( $\mu_{im}$ ) se asocian con procesos de disipación [55].

El equipo utilizado para las mediciones de espectroscopia de impedancia, fue el Analizador de impedancias de la marca Hewlett-Packard, modelo HP4192 A (5-13 Mhz), (Fig. 3.23).



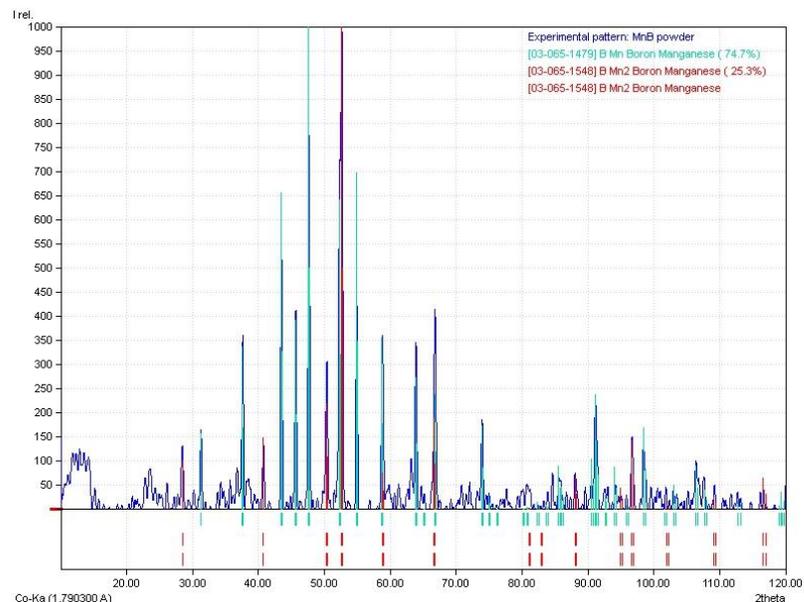
Fig.3.23. Analizador de impedancias Hewlett-Packard HP4192 A (5-13 Mhz)

# CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

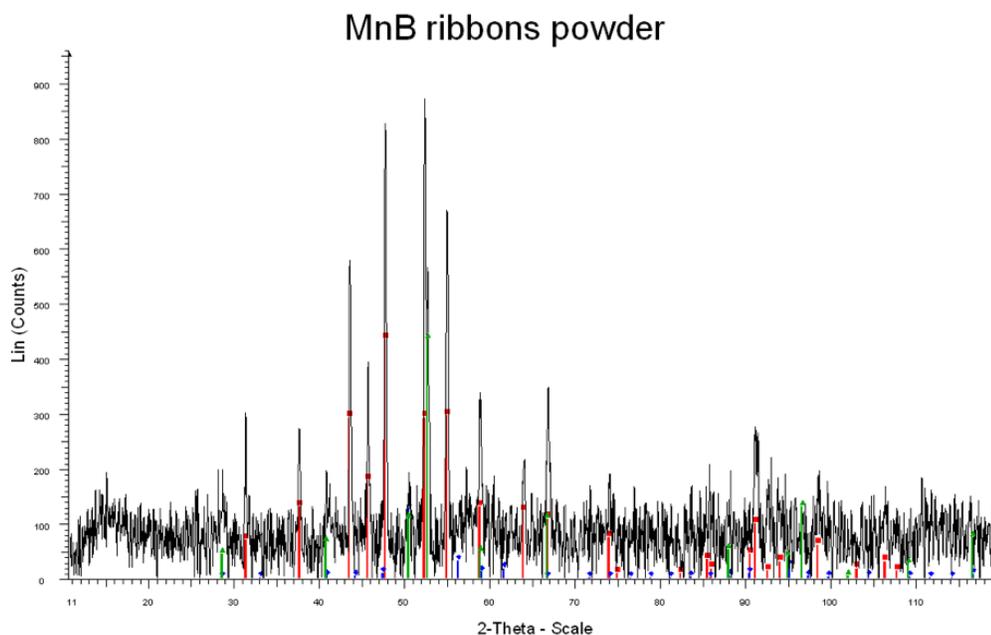
## 4.1. Caracterización microestructural y magnética de las aleaciones $Mn_{55}B_{45}$

### 4.1.1. Difracción de rayos X

Para determinar si la fase y estructura reportada se encuentran presentes en las aleaciones, se llevo a cabo el estudio por la técnica de difracción de rayos X. Los difractogramas obtenidos para la aleación por colada en molde de cobre y solidificación ultra-rápida pueden observarse en la figura 4.1. y 4.2. respectivamente. Las muestras se pulverizaron en mortero de ágata y se colocaron en un porta muestras de polvos para analizarse en el equipo D500. Los picos de los difractogramas empataron con los picos de las fases de MnB y Mn<sub>2</sub>B (fichas ICDD [03-065-1479] y [03-065-1548], respectivamente), corroborando la presencia de estas en las aleaciones.



**Fig.4.1. Difractograma de la muestra pulverizada aleación  $Mn_{55}B_{45}$  procesada por colada en molde de cobre, y empatada con las fichas ICDD [03-065-1479] en color cian la fase MnB y [03-065-1548] en color rojo la fase Mn<sub>2</sub>B.**



**Fig.4.2.** Difractograma de la muestra pulverizada aleación MnB procesada por melt-spinning, y empatada con las fichas ICDD [30-0808] en color rojo la fase MnB, [25-0535] en color verde la fase Mn<sub>2</sub>B y [32-0637] en color azul la fase Mn.

Los difractogramas reportados en la literatura por Piyon et al. [26] y Simsek et al. [27], indican que este sistema Mn<sub>55</sub>B<sub>45</sub> es monofásico, ortorrómbico y del tipo FeB; y que los picos coinciden con la ficha para la composición MnB [26] (el número de ficha no está reportado). Por otro lado, la presencia de la fase secundaria de Mn<sub>2</sub>B ha sido reportada en trabajos previos por Simsek et al. [27] y Zhu et al. [24] en aleaciones MnB sintetizadas en horno de arco electro.

En la figura 4.3 se comparan los difractogramas de las aleaciones procesadas por solidificación ultrarápida y por colada en molde de cobre, estas se indexaron a partir de las fichas cristalográficas como se indica. Los picos indexados pertenecen a la fase MnB reportados en la ficha ICDD [03-065-1479] y los no indexados concuerdan con la fase Mn<sub>2</sub>B reportados en la ficha ICDD [03-065-1548].

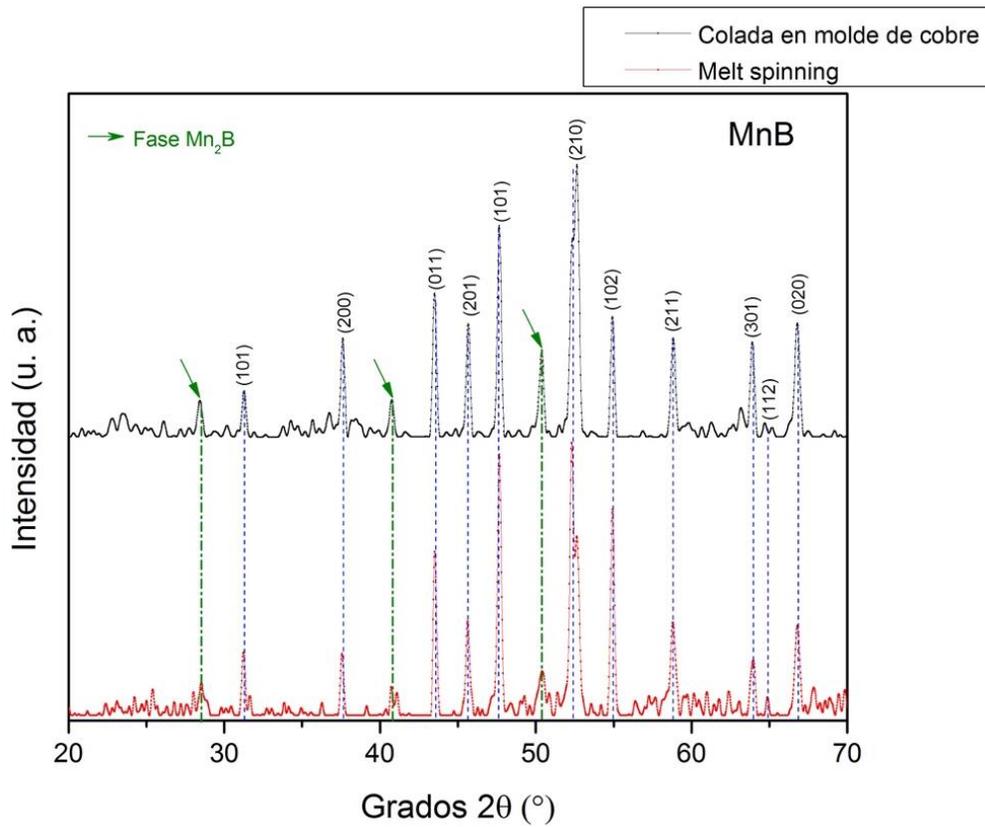


Fig.4.3 Patrones de difracción de la aleación Mn55B45 procesado por solidificación ultra-rápida y colada en molde de cobre.

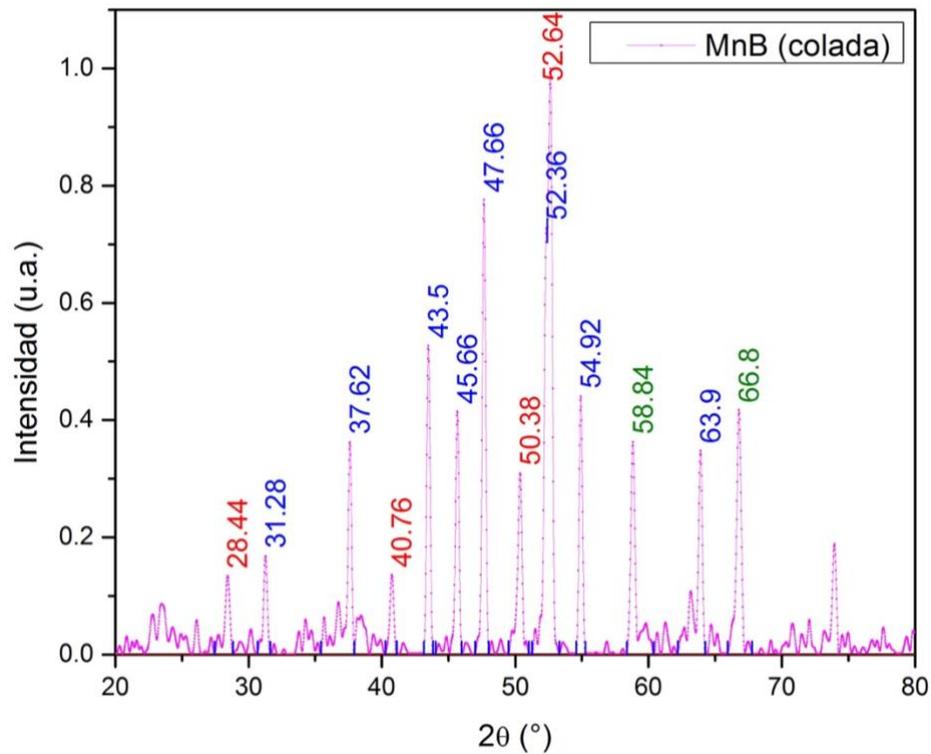


Fig.4.4 Difractograma de la aleación Mn55B45 procesado por colada en molde de cobre. Los índices en azul corresponden únicamente a la fase MnB, los índices en rojo corresponden a la fase Mn<sub>2</sub>B mientras que los índices en color verde pertenecen a ambas fases

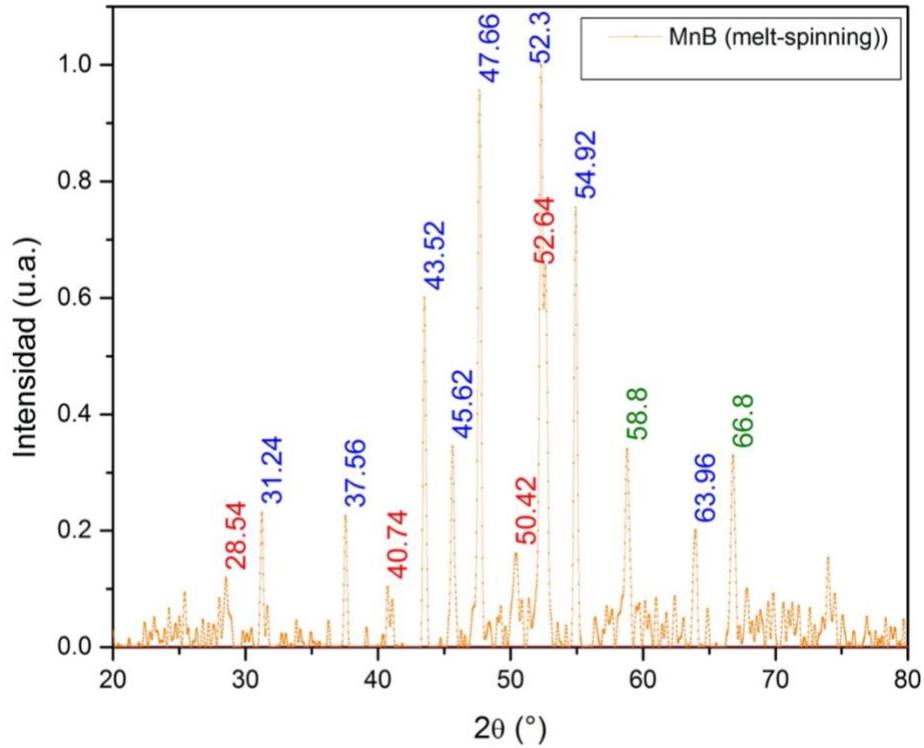


Fig.4.5 Difractograma de la aleación Mn55B45 procesado por melt spinning. Los índices en azul corresponden únicamente a la fase MnB, los índices en rojo corresponden a la fase Mn<sub>2</sub>B mientras que los índices en color verde pertenecen a ambas fases

Las reflexiones presentes, reportadas en las fichas ICDD [03-065-1479] y ICDD [03-065-1548] correspondientes a la fase MnB y Mn<sub>2</sub>B respectivamente, se indexaron en cada difractograma como se observa en la figura 4.4 y 4.5. Los cuales se emplearon para determinar las distancias interplanares y los parámetros de red experimentales usando la ley de Bragg ( $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$ ) y las ecuaciones para estructuras ortorrómbicas y tetragonales.

$$\text{Ortorr\u00f3mbica} \rightarrow \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \Rightarrow \frac{1}{d^2} = h^2X + k^2Y + l^2Z \quad \dots \quad (4.1)$$

$$\text{Tetragonal} \rightarrow \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \Rightarrow \frac{1}{d^2} = (h^2 + k^2)X + l^2Y \quad \dots \quad (4.2)$$

Donde

$$X = \frac{1}{a^2}, \quad Y = \frac{1}{b^2}, \quad Z = \frac{1}{c^2}$$

$$\lambda_{Co} = 1.7903 \text{ \AA}$$

Tabla 4.1. Distancias interplanares para la fase MnB con estructura ortorrómbica de la muestra por colada en molde de cobre.

Plano indexado			2 $\theta$	d(hkl)
h	k	l	°	Å
1	0	1	31.28	3.3204
2	0	0	37.62	2.7763
0	1	1	43.5	2.4157
2	0	1	45.66	2.3071
1	1	1	47.66	2.2156
2	1	0	52.36	2.0289
1	0	2	54.92	1.9412
2	1	1	58.84	1.8223
3	0	1	63.9	1.6916
0	2	0	66.8	1.6261

Tabla 4.2. Distancias interplanares para la fase MnB con estructura ortorrómbica de la muestra por melt-spinning.

Plano indexado			2 $\theta$	d(hkl)
h	k	l	°	Å
1	0	1	31.24	3.3245
2	0	0	37.56	2.7805
0	1	1	43.52	2.4146
2	0	1	45.62	2.3090
1	1	1	47.66	2.2156
2	1	0	52.3	2.0311
1	0	2	54.92	1.9412
2	1	1	58.8	1.8235
3	0	1	63.96	1.6902
0	2	0	66.8	1.6261

Para la fase MnB se reporta una estructura ortorrómbica, los parámetros obtenidos para la colada en molde de cobre fueron:  $a = 5.5574 \pm 4.15E-3$  Å,  $b = 2.9749 \pm 1.35E-3$  Å y  $c = 4.1393 \pm 3.64E-3$  Å, con un volumen en la celda unitaria  $V = 68.4329 \pm 3.24E-2$  Å<sup>3</sup>. Mientras que para la de melt-spinning, los parámetros fueron:  $a = 5.5692 \pm 7.08E-3$  Å,  $b = 2.9733 \pm 4.46E-3$  Å y  $c = 4.1379 \pm 1.2E-2$  Å, con un volumen en la celda unitaria  $V = 68.5196 \pm 7.45E-2$  Å<sup>3</sup>. Estos resultados son consistentes con los reportados en la ficha ICDD [03-065-1479] y Kiessling ( $a=5.56$  Å,  $b=2.977$  Å,  $c=4.145$  Å y  $V=68.610001$ Å<sup>3</sup>) [57] y por Ma et al. [29] ( $a=5.6377$  Å,  $b=2.9945$  Å,  $c=4.1795$  Å y  $V=70.5587$  Å<sup>3</sup>). De los datos se puede observar que existe una ligera contracción en la red producto de la velocidad de enfriamiento. En el caso de la muestra de colada en molde de cobre hubo una reducción del 0.25% del volumen de la celda mientras que la muestra de melt-spinning tuvo una reducción del 0.13% del volumen de la celda.

Tabla 4.3 Parámetros de red de la estructura ortorrómbica de la muestra por colada en molde de cobre.

Sistemas de ecuaciones			
Planos	Parámetros		
	a	b	c
(101), (200), (011)	5.5526	2.97358654	4.14271447
(011), (201), (111)	5.55980237	2.97627386	4.13547672
(101), (011), (111)	5.55980237	2.9746912	4.13973233
<b>Promedio</b>	5.55740158	2.97485053	4.13930784

Tabla 4.4 Parámetros de red de la estructura ortorrómbica de la muestra por melt-spinning.

Sistemas de ecuaciones			
Planos	Parámetros		
	a	b	c
(101), (200), (011)	5.561	2.96988825	4.14718917
(011), (201), (111)	5.57327072	2.97837784	4.12436099
(101), (011), (111)	5.57327071	2.97175293	4.14212578
<b>Promedio</b>	5.56918048	2.97333967	4.13789198

Tabla 4.5. Distancias interplanares para la fase Mn<sub>2</sub>B con estructura tetragonal de la muestra por colada en molde de cobre.

Plano indexado			2 θ	d(hkl)
h	k	l		
1	1	0	28.44	3.6441
2	0	0	40.76	2.5705
0	0	2	50.38	2.1032
2	1	1	52.64	2.0189

Tabla 4.6. Distancias interplanares para la fase Mn<sub>2</sub>B con estructura tetragonal de la muestra por melt-spinning.

Plano indexado			2 θ	d(hkl)
h	k	l		
1	1	0	28.54	3.6316
2	0	0	40.74	2.5717
0	0	2	50.42	2.1016
2	1	1	52.64	2.0189

Los parámetros experimentales para la fase Mn<sub>2</sub>B para la colada en molde de cobre fueron:  $a = 5.1470 \pm 6.3E-3 \text{ \AA}$  y  $c = 4.2049 \pm 1.22E-2 \text{ \AA}$ , con un volumen en la celda unitaria  $V = 111.3937 \pm 0.2361 \text{ \AA}^3$ . Para la muestra de melt-spinning los parámetros fueron:  $a = 5.141 \pm 4.97E-3 \text{ \AA}$  y  $c = 4.2116 \pm 1.34E-2 \text{ \AA}$ , con un volumen en la celda unitaria  $V = 111.3121 \pm 0.305 \text{ \AA}^3$ . Estos resultados son consistentes con los reportados en la ficha ICDD [00-025-0535] ( $a = 5.149 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.209 \text{ \AA}$  y  $V = 111.5899 \text{ \AA}^3$ ) y Kiessling ( $a = 5.148 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.208 \text{ \AA}$  y  $V = 111.5 \text{ \AA}^3$ ) [57].

Tabla 4.7. Parámetros de red para la estructura ortorrómbica de la muestra por colada en molde de cobre.

Sistemas de ecuaciones		
Planos	Parámetros	
	a	c
(110), (002)	5.15353564	4.2064
(200), (002)	5.141	4.2064
(211), (002)	5.14583914	4.2064
(211), (200)	5.141	4.21969748
(110), (211)	5.15353564	4.18558291
<b>Promedio</b>	5.14698208	4.20489608

Tabla 4.8. Parámetros de red para la estructura ortorrómbica de la muestra por melt-spinning.

Sistemas de ecuaciones		
Planos	Parámetros	
	a	c
(110), (002)	5.13585797	4.2032
(200), (002)	5.1434	4.2032
(211), (002)	5.14701258	4.2032
(211), (200)	5.143	4.21418185
(110), (211)	5.13585797	4.23400823
<b>Promedio</b>	5.1410257	4.21155802

Con la observación del diagrama de fases binario Mn-B, figura 4.6, se pueden conocer datos del punto de fusión aproximado de la aleación (1730 °C y 1827°C). También distinguir las fases de equilibrio para la aleación  $Mn_{55}B_{45}$  (MnB y  $Mn_2B$ ). Para descartar que la aleación se encontrara en otro punto del diagrama de fases se buscaron las fichas para las fases  $Mn_4B$ ,  $Mn_3B_4$ ,  $MnB_2$  y  $MnB_4$ . Para estas fases, no todos los picos coincidían con el difractograma obtenido, por lo que se descartó que se pudiera encontrar en otra zona del diagrama de fases.

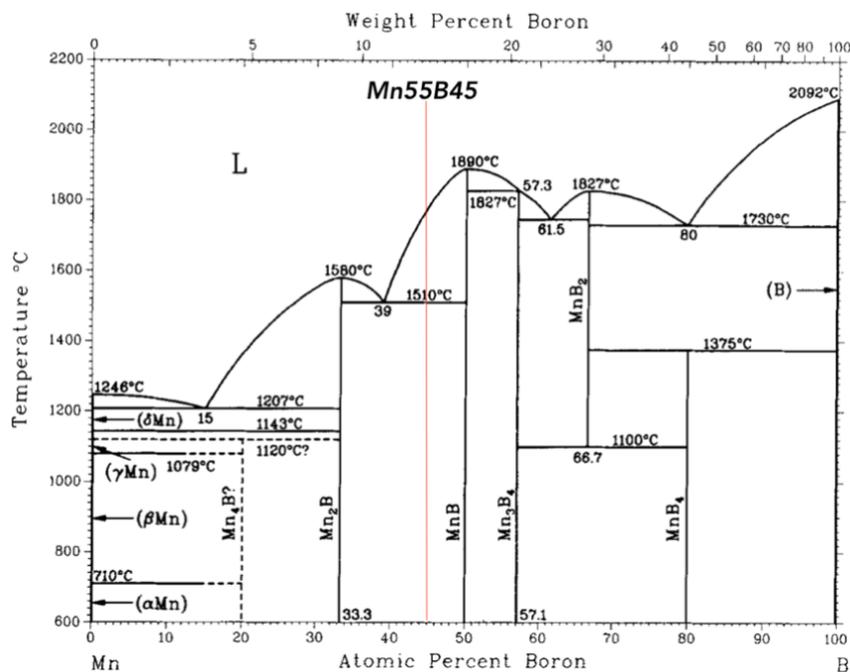


Fig.4.6. Diagrama de fases binario Mn-B, la línea en rojo muestra la composición estequiométrica buscada para el trabajo  $Mn_{55}B_{45}$  [58]

En ambas aleaciones se encontraron proporciones similares de ambas fases, siendo mayoritaria la fase MnB, tomado en cuenta en primera instancia, la cantidad y la intensidad de los picos de difracción que se observaron en los difractogramas.

Los patrones de red calculados para la fase MnB y  $Mn_2B$  se presentan en la tabla siguiente.

Tabla 4.9. Patrones de red calculados para la fase MnB y  $Mn_2B$

Aleación	Fase	Estructura	Parámetros de red calculados Å	Volumen de celda Å <sup>3</sup>	Parámetro de Red reportado en ficha
Mn55B45	MnB	Ortorrómbica	$a_{SC} = 5.5574 \pm 4.15E - 3$	68.4329 ± 0.0324	a=5.56 Å
			$a_{MS} = 5.5692 \pm 7.08E - 3$		
			$b_{SC} = 2.9749 \pm 1.35E - 3$	68.5196 ± 0.0745	b=2.977 Å
			$b_{MS} = 2.9733 \pm 4.46E - 3$		
			$c_{SC} = 4.1393 \pm 3.64E - 3$	111.3937 ± 0.2361	c=4.145 Å
			$c_{MS} = 4.1379 \pm 1.2E - 2$		
	$Mn_2B$	Tetragonal	$a_{SC} = 5.1470 \pm 6.3E - 3$	111.3121 ± 0.305	a=5.1521 Å
			$a_{MS} = 5.141 \pm 4.97E - 3$		
			$c_{SC} = 4.2049 \pm 1.22E - 2$	111.5899 Å <sup>3</sup>	c=4.2462 Å
			$c_{MS} = 4.2116 \pm 1.34E - 2$		

#### 4.1.2. Microscopia óptica y Microscopia electrónica de barrido

La muestra por colada en molde de cobre se preparo para su estudio en microscopia óptica y microscopía electrónica de barrido. En las micrografías obtenidas en microscopio óptico se pudo observar que la superficie de la muestra presentaba tres zonas con diferencias en la forma y tamaño de los granos. En la zona de la punta de la pieza que es donde ocurre un enfriamiento mas rápido se observa que su microestructura tiene una morfología irregular con granos muy pequeños y sin una dirección preferente de crecimiento (figura. 4.6), conforme nos movemos al centro de la muestra, su microestructura va cambiando y el grano se va haciendo cada vez más grande (figura 4.7). En el otro extremo de la muestra su microestructura ha cambiado nuevamente, aquí encontramos granos mas grandes y alargados que parece tener formas dendríticas (figura4.8).

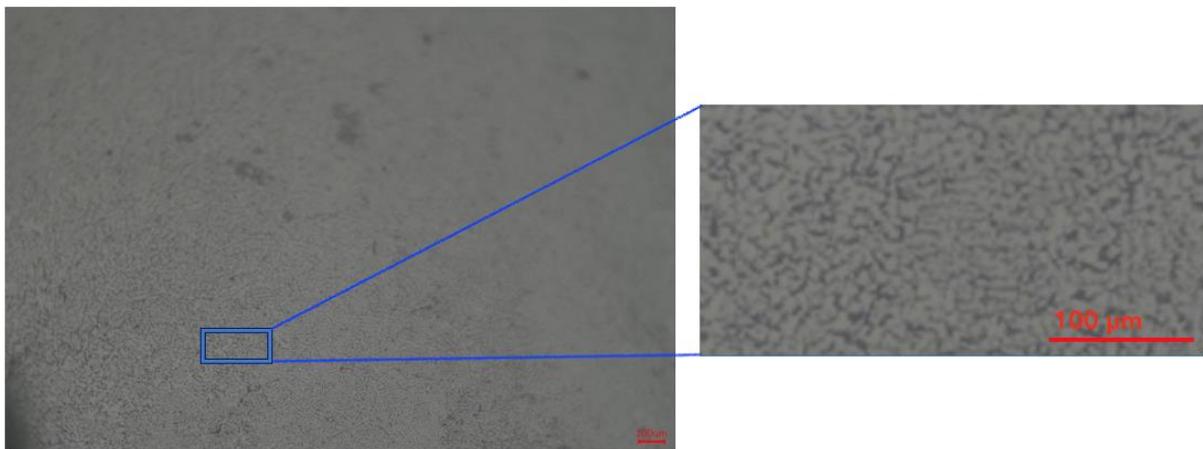


Fig. 4.6 Micrografía de la punta inferior del cono a 20X. Se observa una superficie que parece tener forma granular y muy fina.

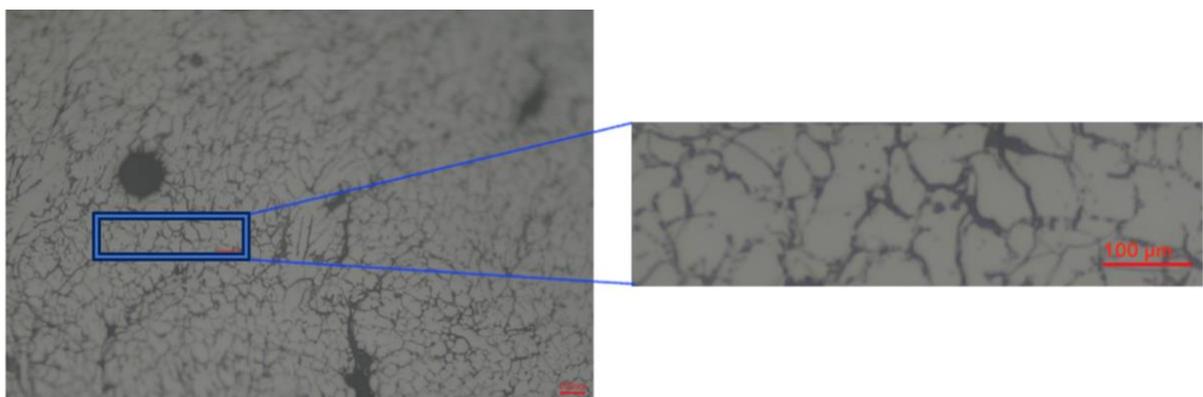
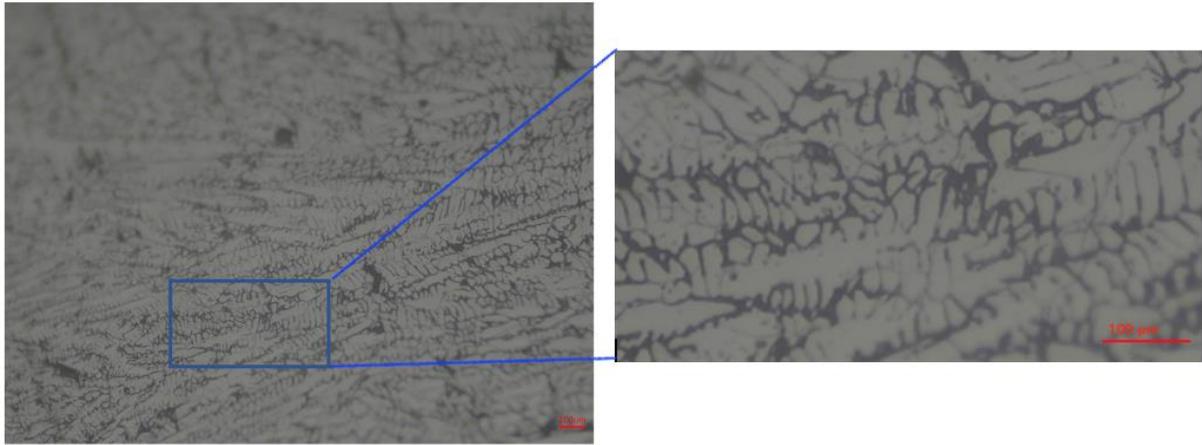


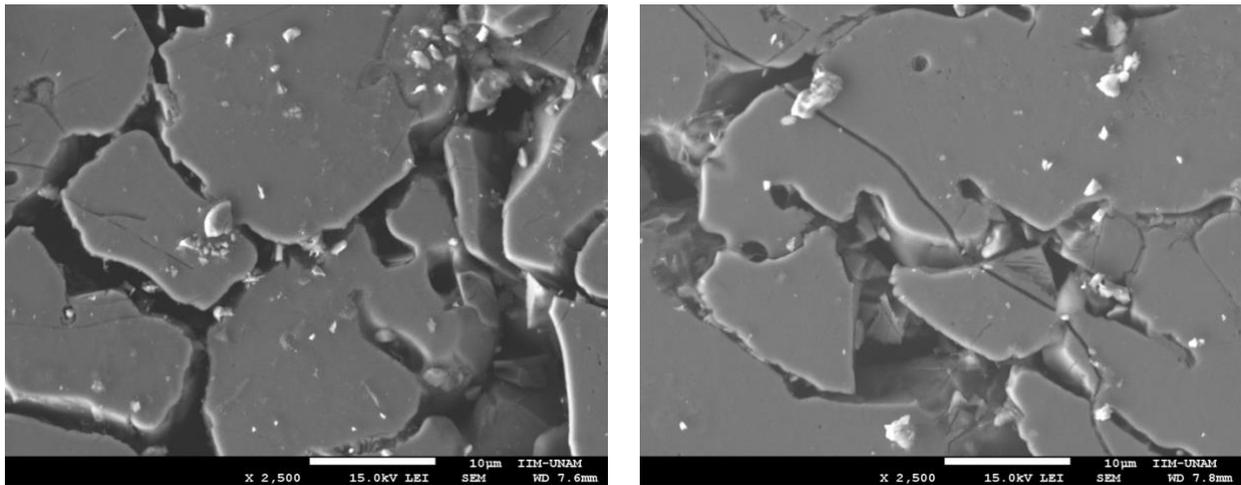
Fig. 4.7. Micrografía del centro del cono a 20X. Los granos tienen un tamaño mayor. Se observan grietas que se formaban durante la preparación de la muestra. Esta era altamente sensible a los esfuerzos que se aplicaban.



**Fig. 4.8.** Micrografía de la parte superior del cono a 20X. Los granos parecen tener la forma de dendritas, estos son alargados y ramificados.

Para el ataque de la muestra de uso la norma ASTM E 407, se preparo una solución con 1 ml de ácido nítrico, 5 ml de ácido clorhídrico y 10 ml de agua destilada. En las micrografías de SEM no se observan segundas fases dentro de los granos, podemos suponer que se tiene una composición homogénea en los mismos.

En la figura 4.9 se puede observar cavidades en las fronteras de grano, esto podría ser resultado de una segunda fase minoritaria que fue sobre atacada. Si esta suposición es correcta y se sobre ataco la frontera de grano, entonces era una fase químicamente diferente a la fase en el grano.



**Fig 4.9.** Micrografías SEM para la parte central (izquierda) y del cono superior (derecha)

Para el cálculo del tamaño de grano se empleo la norma ASTM E-112 y la paquetería ImageJ. El tamaño de grano se calculo a partir de la micrografía de la zona inferior del cono donde se tenían los granos equiaxiales. Tomando como base la norma ASTM E-112, se seleccionaron 4 áreas de

estudio, tres de ellas delimitadas a un área de  $1\mu\text{l}^2$  (zonas “a”, “b” y “c” figura 4.10) y la cuarta a un área de  $5000\text{mm}^2$  (zona “d” figura 4.10).

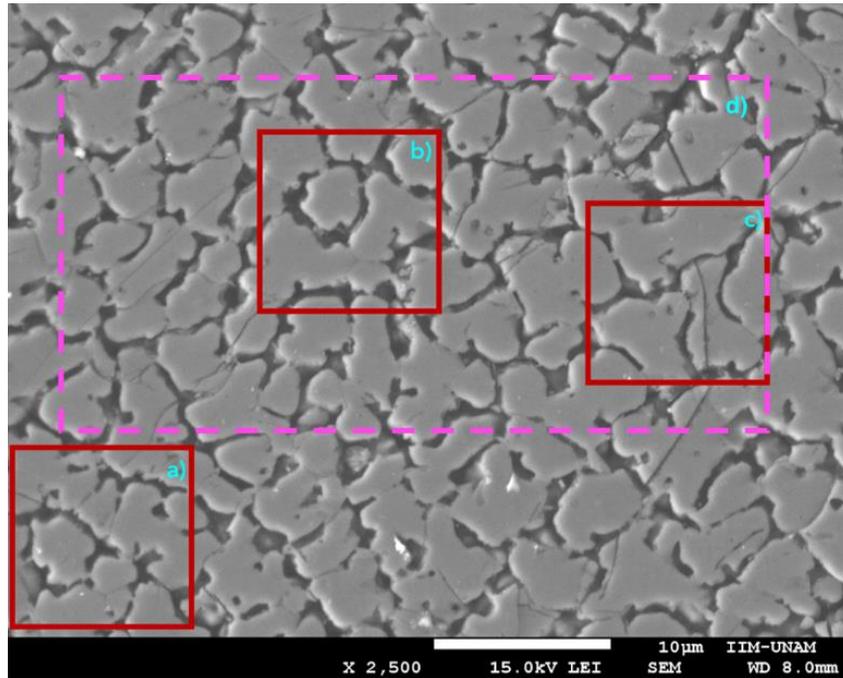


Fig. 4.10 Micrografía del cono inferior de la muestra a 2500X. Se observa una estructura policristalina y que hay presencia de grietas que se propagan de forma transgranular.

Las ecuaciones 4.3 y 4.4 se usaron para calcular el tamaño de grano

$$N = 2^{(n_A - 1)} \quad \dots \quad (4.3)$$

$$n = n_A + Q \quad \dots \quad (4.4)$$

Donde  $N = \text{granos completos} + \frac{\text{granos incompletos}}{2}$ , es el número de granos dentro del área marcada,  $n_A$  es el tamaño de grano aparente y  $n$  es el tamaño de grano ASTM.  $Q$  es un factor de corrección para un aumento mayor a 100X y se expresa mediante la siguiente expresión

$$Q = 2 \log_2(M/M_b) \quad \dots \quad (4.5)$$

La micrografía empleada para el cálculo del tamaño de grano tiene un aumento de 2500 X por lo que el valor de  $Q$  será:

$$Q = 2 \log_2(M/M_b) = 2 \log_2(2500/100) = 9.288$$

En la figura 4.11 se muestran las zonas delimitadas a un área de 1 pul<sup>2</sup> para el cálculo del tamaño de grano.

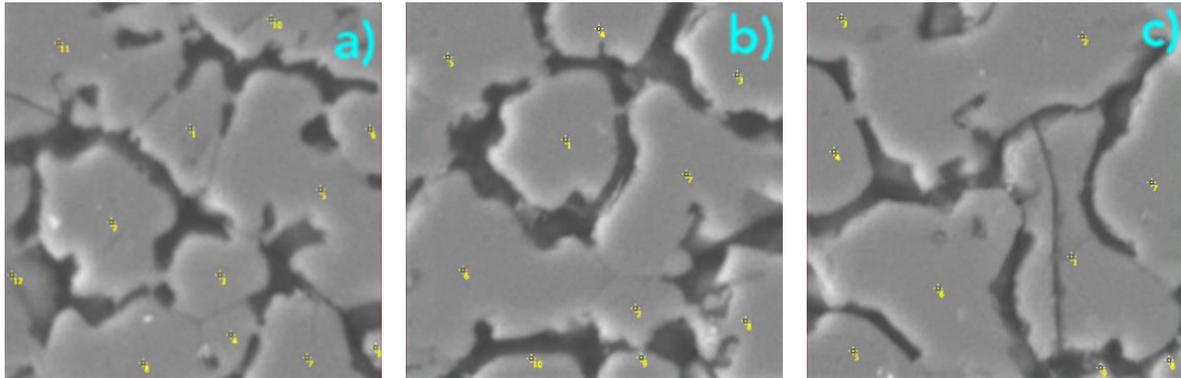


Fig. 4.11. Zonas utilizadas para determinar el tamaño de grano dentro de un área de 1 pul<sup>2</sup>.

La figura 4.11 “a)” cuenta con cuatro granos completos y ocho granos que se encuentran parcialmente dentro del área de 1 pul<sup>2</sup>, por lo tanto, el número de granos dentro del área es  $N = 8$ . Sustituyendo este valor en la ecuación 4.3, se encuentra el valor del tamaño de grano aparente despejando  $n_A$ . Sustituyendo en la ecuación 4.4 y empleando el valor obtenido de  $Q$ , encontramos el valor de  $n$ .

$$n_A = \frac{\ln 8}{\ln 2} + 1$$

$$n = 4 + 9.288 = 13.288$$

La figura 4.11 “b)” presenta dos granos completos y ocho granos incompletos,  $N = 6$ .

$$n_A = \frac{\ln 6}{\ln 2} + 1$$

$$n = 3.5850 + 9.288 = 12.873$$

La figura 4.11 “c)” sólo cuenta con un grano entero y ocho granos incompletos,  $N=5$ .

$$n_A = \frac{\ln 5}{\ln 2} + 1$$

$$n = 3.3219 + 9.288 = 12.6099$$

Para el cálculo del número de granos por milímetro cuadrado de la zona delimitada por un área de 5000mm<sup>2</sup> se empleó la siguiente expresión

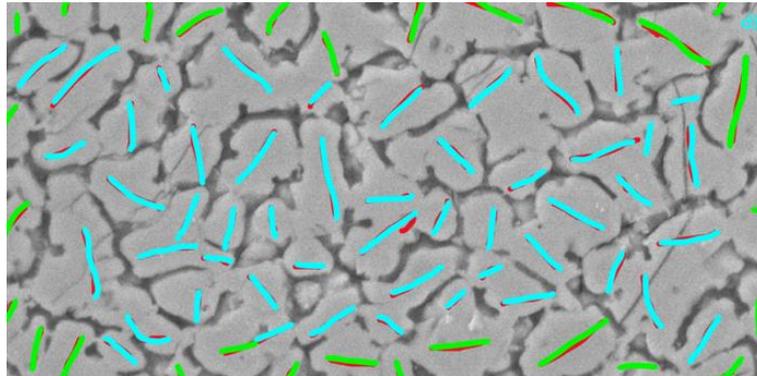
$$N_A = (0.0002M^2) \left( N_{dentro} + \frac{N_{interceptado}}{2} \right) \dots (4.6)$$

Donde 0.0002 M<sup>2</sup> es un factor de corrección del aumento empleado en la micrografía.

La figura 4.12 nos presenta la zona “d” de la figura 4.10; la imagen contiene sesenta y tres granos enteros y veintiocho granos parciales. Sustituyendo en la ecuación 4.6

$$N_A = (0.0002(2500)^2) \left( 63 + \frac{28}{2} \right)$$

$$N_A = 96250 \text{ granos/mm}^2$$



**Fig.4.12.** Área de 5000 mm<sup>2</sup> para la estimación del tamaño de grano mediante el procedimiento planimétrico (o Jeffries). Los granos enteros se marcaron en azul y los granos incompletos en verde.

La tabla 4.10 indica la relación del tamaño de grano con otros parámetros para la norma ASTM E-112. Estos datos se graficaron y se ajustó la línea de tendencia mediante una regresión logarítmica llegando a la siguiente ecuación:

$$n = 1.4427 \ln N_A - 2.9542 \dots (4.7)$$

Sustituyendo en valor  $N_A$  en la ecuación 4.7 se encuentra el valor del tamaño de grano

$$n = 13.6004$$

Tabla 4.10. Relación del tamaño de grano para norma ASTM E-112 [59]

No. de Tamaño de Macrograno $\phi$	$N_A$ Granos/Unidad de área		$\bar{A}$ Área de Grano Promedio		$\bar{d}$ Diámetro Promedio		$\bar{t}$ Intersección Media	$N_v$	$N$
	No./pulg a 100X	No./mm <sup>2</sup> a 1X	mm <sup>2</sup>	$\mu\text{m}^2$	mm	$\mu\text{m}$	mm	$\mu\text{m}$	No./mm
00	0.25	3.88	0.2581	258064	0.5080	508.0	0.4525	452.5	2.21
0	0.50	7.75	0.1290	129032	0.3592	359.2	0.3200	320.0	3.12
0.5	0.71	10.96	0.0912	91239	0.3021	302.1	0.2691	269.1	3.72
1.0	1.00	15.50	0.0645	64516	0.2540	254.0	0.2263	226.3	4.42
1.5	1.41	21.92	0.0456	45620	0.2136	213.6	0.1903	190.3	5.26
2.0	2.00	31.00	0.0323	32258	0.1796	179.6	0.1600	160.0	6.25
2.5	2.83	43.84	0.0228	22810	0.1510	151.0	0.1345	134.5	7.43
3.0	4.00	62.00	0.0161	16129	0.1270	127.0	0.1131	113.1	8.84
3.5	5.66	87.68	0.0114	11405	0.1068	106.8	0.0951	95.1	10.51
4.0	8.00	124.00	0.00806	8065	0.0898	89.8	0.0800	80.0	12.50
4.5	11.31	175.36	0.00570	5703	0.0755	75.5	0.0673	67.3	14.87
5.0	16.00	248.00	0.00403	4032	0.0635	63.5	0.0566	56.6	17.68
5.5	22.63	350.73	0.00285	2851	0.0534	53.4	0.0476	47.6	21.02
6.0	32.00	496.00	0.00202	2016	0.0449	44.9	0.0400	40.0	25.00
6.5	45.25	701.45	0.00143	1426	0.0378	37.8	0.0336	33.6	29.73
7.0	64.00	992.00	0.00101	1008	0.0318	31.8	0.0283	28.3	35.36
7.5	90.51	1402.9	0.00071	713	0.0267	26.7	0.0238	23.8	42.04
8.0	128.00	1984.0	0.00050	504	0.0225	22.5	0.0200	20.0	50.00
8.5	181.02	2805.8	0.00036	356	0.0189	18.9	0.0168	16.8	59.46
9.0	256.00	3968.0	0.00025	252	0.0159	15.9	0.0141	14.1	70.71
9.5	362.04	5611.6	0.00018	178	0.0133	13.3	0.0119	11.9	84.09
10.0	512.00	7936.0	0.00013	126	0.0112	11.2	0.0100	10.0	100.0
10.5	724.08	11223.2	0.000089	89.1	0.0094	9.4	0.0084	8.4	118.9
11.0	1024.00	15872.0	0.000063	63.0	0.0079	7.9	0.0071	7.1	141.4
11.5	1448.15	22446.4	0.000045	44.6	0.0067	6.7	0.0060	5.9	168.2
12.0	2048.00	31744.1	0.000032	31.5	0.0056	5.6	0.0050	5.0	200.0
12.5	2896.31	44892.9	0.000022	22.3	0.0047	4.7	0.0042	4.2	237.8
13.0	4096.00	63488.1	0.000016	15.8	0.0040	4.0	0.0035	3.5	282.8
13.5	5792.62	89785.8	0.000011	11.1	0.0033	3.3	0.0030	3.0	336.4
14.0	8192.00	126976.3	0.000008	7.9	0.0028	2.8	0.0025	2.5	400.0

El tamaño de grano promedio, obtenido a partir de la norma ASTM E-112, en la zona inferior de la muestra (punta) fue de  $n_{promedio} = 13.0928$ . El diámetro promedio es  $\phi_{promedio} = 3.8582 \pm 0.5827 \mu\text{m}$ .

Para el análisis de la micrografía, mediante la paquetería ImageJ, se tomó el diámetro mayor y menor de 109 granos para determinar el tamaño de grano como puede observarse en la figura 4.13

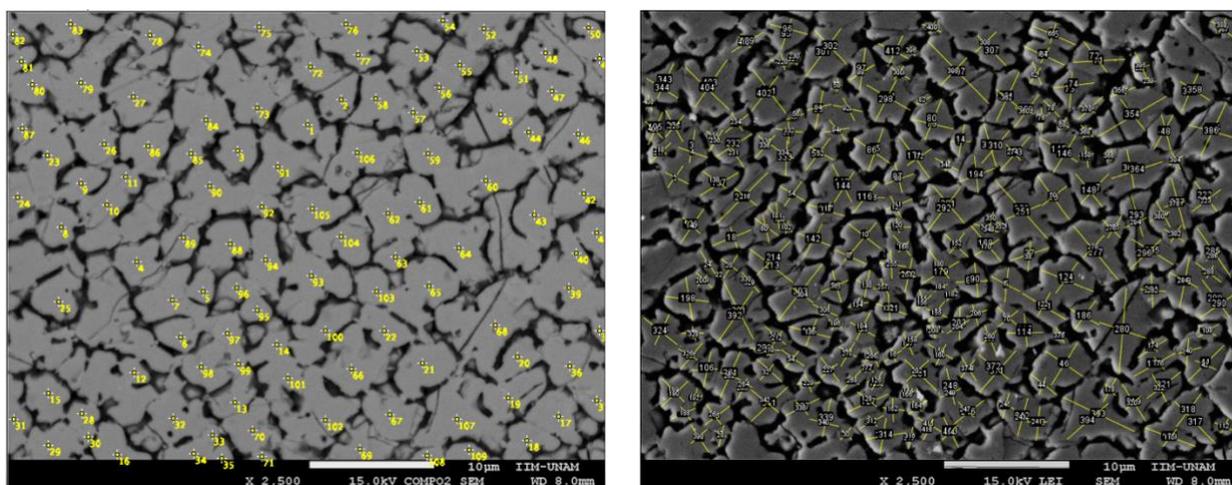


Fig.4.13. Granos y diámetro mayor y menor de las partículas para el análisis por la paquetería ImageJ.

Los datos recabados se analizaron con la paquetería Origin para obtener el diámetro de grano promedio, así como el histograma de distribución del tamaño de grano mostrado en la figura 4.14. El diámetro promedio obtenido fue de  $\phi_{promedio} = 3.376 \pm 0.1296 \mu m$

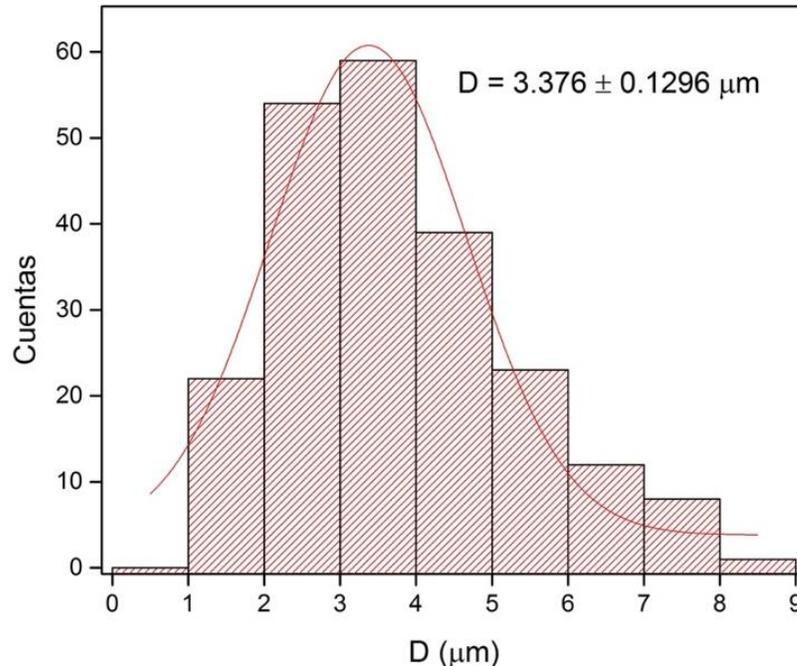


Fig.4.14. Histograma de distribución del tamaño de grano.

Los datos obtenidos por ambos métodos se recopilan en la tabla 4.11:

**Tabla 4.6 Diámetro de grano promedio**

	Diámetro de grano μm
<i>ASTM E-112</i>	3.9908 ± 0.52048
<i>ImageJ Origin</i>	3.376 ± 0.1296

El análisis elemental de materiales se llevó a cabo mediante espectroscopias de energía dispersiva (EDS). El espectro global mostró que la estructura en la punta presentaba una alta concentración de Mn que se atribuyó a las fases MnB y Mn<sub>2</sub>B. Además, se encontró presencia de otros elementos, Al y Si, estos últimos muy probablemente pertenezcan a las partículas que se aprecian en las zonas intergranulares y se deben a una mala limpieza de la pieza (figura 4.15). Los espectros locales 1 y 2 mostraron que en la intensidad de los picos de Mn varía entre las zonas locales y la global, lo cual muestra claramente que el Mn está presente en estas zonas. Con esta técnica el boro puede ser detectado, pero no es cuantificable.

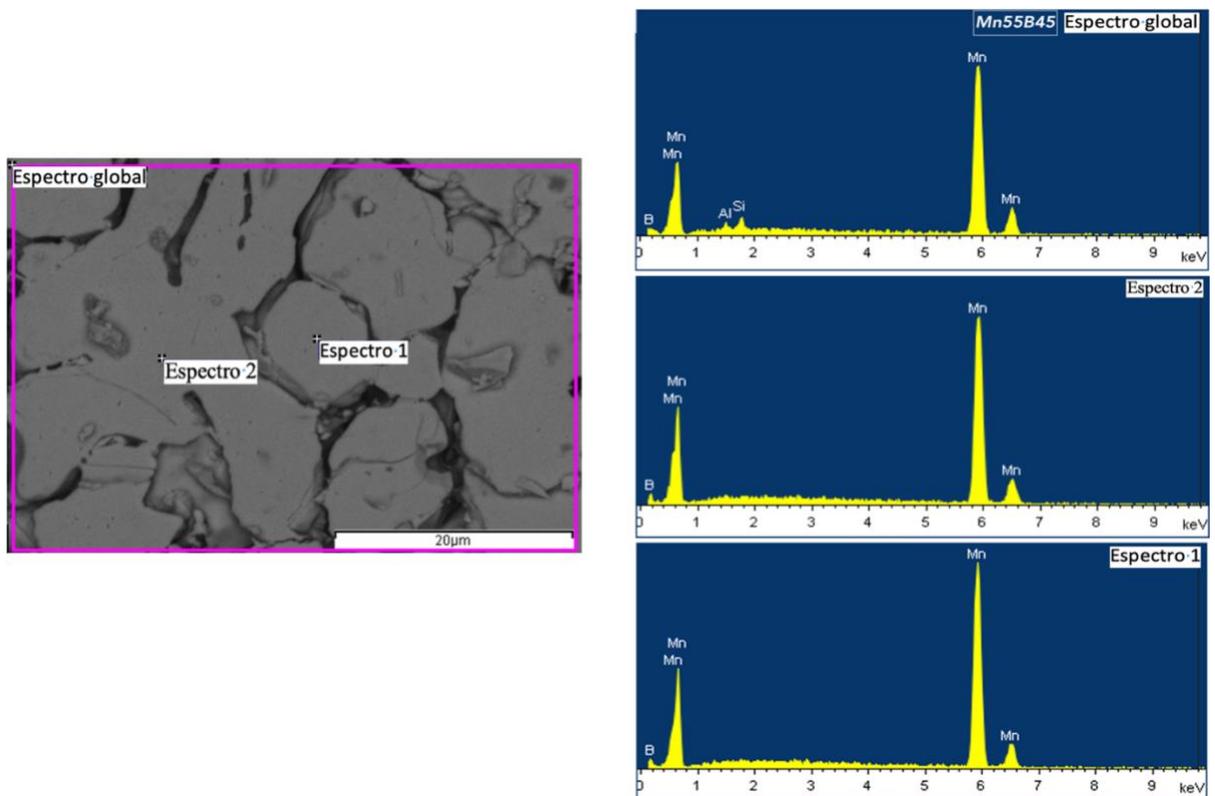


Fig.4.15. Espectros EDS correspondientes a la zona inferior del cono, con presencia de Mn y B de las fases MnB y Mn<sub>2</sub>B.

A partir de lo observado en las micrografías por SEM podemos decir que a nivel microestructural la muestra es policristalina, tiene una estructura de granos aproximadamente equiaxiales, sin una geometría definida y orientados de forma aleatoria. Además, presenta una composición química es muy homogénea ya que no se observan zonas con precipitados dentro de los granos y que son fases de manganeso. Estos resultados corroboran que se tiene la fase buscada MnB lo cual ya habíamos observado en la difracción de rayos X. Los espectros de espectroscopia de energía dispersiva para la caracterización química mostraron un alto porcentaje de Mn y muy poco de B en la muestra sin embargo no es posible distinguir la fase MnB de la Mn<sub>2</sub>B, debido a que ambas tienen una alta cantidad Mn y que el B, aunque es detectable no es cuantificable por esta técnica al ser un elemento ligero. La estructura de la fase Mn<sub>2</sub>B es tetragonal del tipo CuAl<sub>2</sub> (C16) y también se le reporta como la *fase* –  $\epsilon$ , mientras que la estructura de la fase MnB es ortorrómbica del tipo FeB (B27) y se le reporta como la *fase* –  $\zeta$  [57, 60].

Por su parte, la microestructura de las cintas (fabricadas por melt-spinning) mostro una estructura de grano más refinado (figura 4.16 c) debido a las velocidades de enfriamiento tan extremas que permite que ocurran fenómenos que se desvían de lo que indica el diagrama de fases como son la formación de: fases metaestables, nanocristales, hasta vidrios metálicos [3]. La formación de estos nanocristales aumenta los sitios de nucleación preferente, produciendo un mayor numero de granos,

además, los granos no pueden crecer producto de las tasas de enfriamiento tan extremas, controlando la microestructura y el tamaño de grano. La superficie no es completamente homogénea, se observa que existe una gran cantidad de poros (figura 4.16 a). También se puede observar que el tamaño de los poros no es homogéneo, los granos ubicados en las fronteras de los poros son más pequeños mientras que los que se encuentran alejados son más grandes.

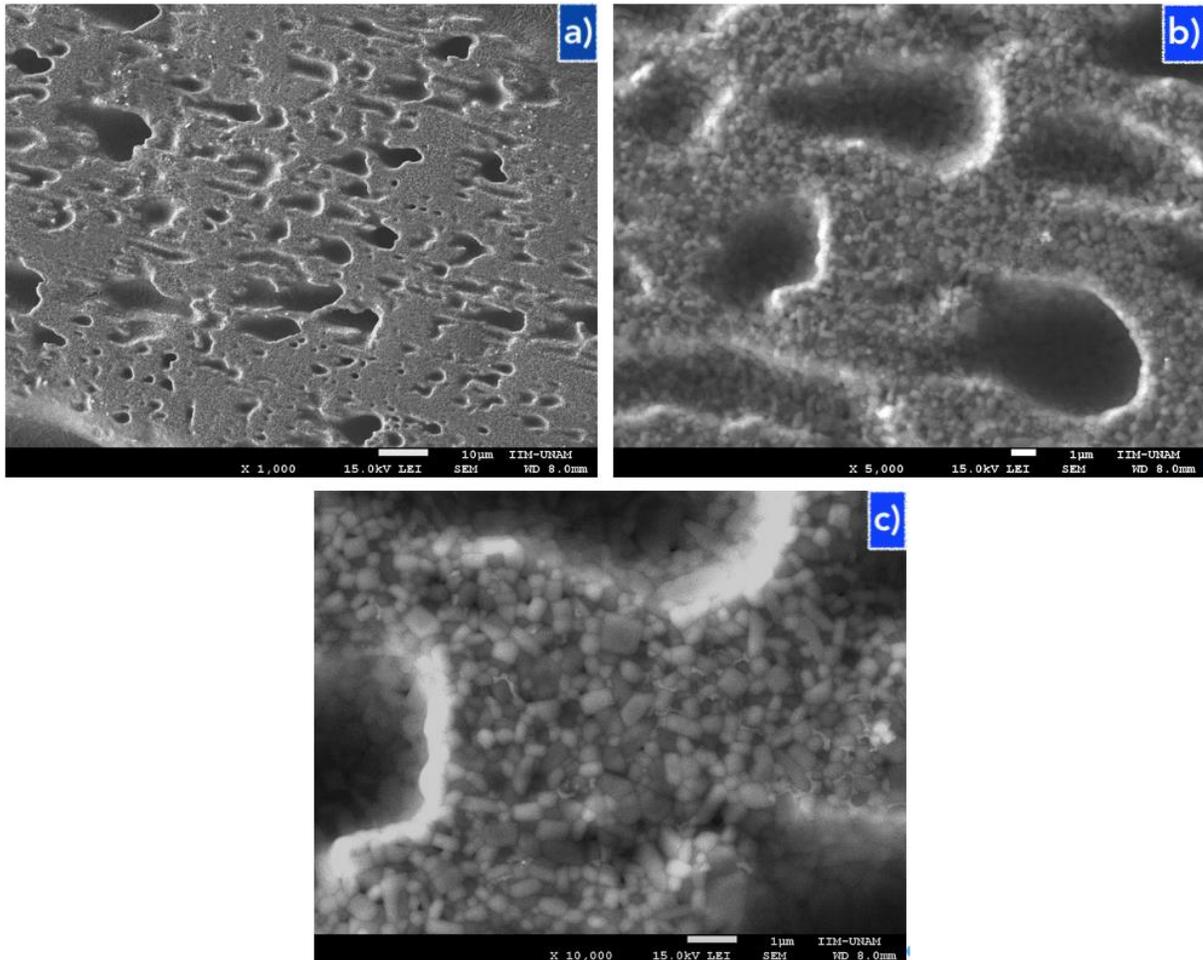


Fig. 4.16 Micrografías SEM de las cintas: a) 1000 X, b) 5000 X y c) 10000 X.

El tamaño de grano se calculo mediante la paquetería ImageJ, se tomó el diámetro mayor y menor de 170 granos para determinar el tamaño de grano como puede observarse en la figura 4.17.

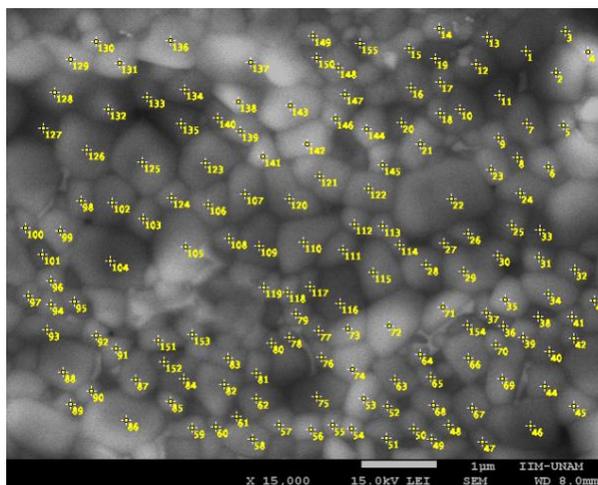


Fig.4.17. Granos y diámetro mayor y menor de las partículas para el análisis por la paquetería ImageJ.

Los datos recabados se analizaron con la paquetería Origin para obtener el diámetro de grano promedio, así como el histograma de distribución del tamaño de grano mostrado en la figura 4.18. El diámetro promedio obtenido fue de  $\phi_{promedio} = 0.5522 \pm 0.2204 \mu\text{m}$

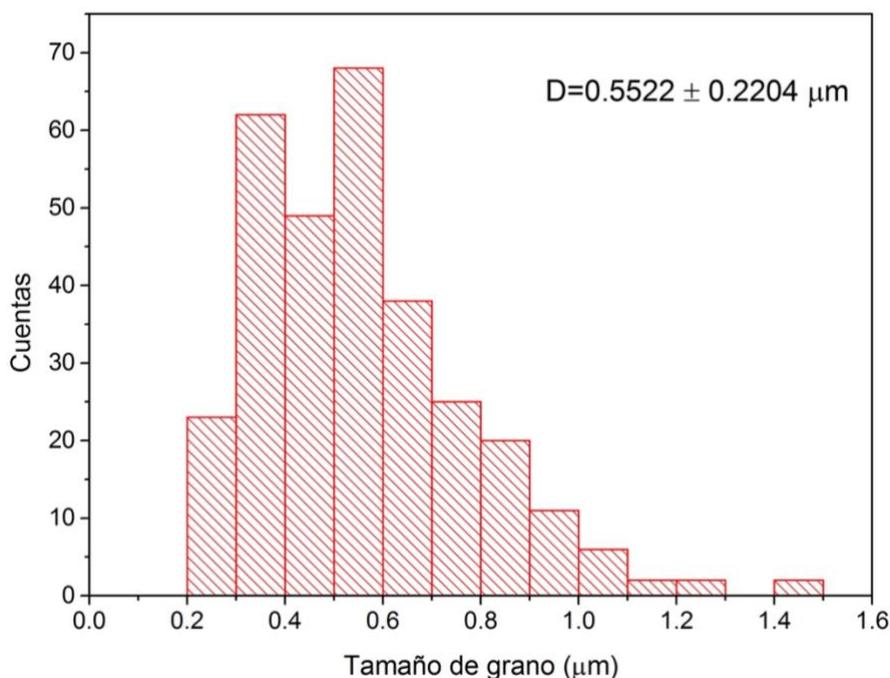


Fig.4.18. Histograma de distribución del tamaño de grano.

El análisis elemental de materiales mostró en el espectro global una alta concentración de Mn que se atribuyó a las fases MnB y Mn<sub>2</sub>B. También, se encontró presencia de Cu, muy probable que se deba a partículas de la superficie de la rueda del equipo (figura 4.19). Los espectros locales 1 y 2 mostraron mucha similitud con el espectro global, se observa una disminución en la intensidad del

primer pico de Mn del espectro 1 con respecto al global y 2. En las cintas a diferencia del bulto no se identifico presencia de boro.

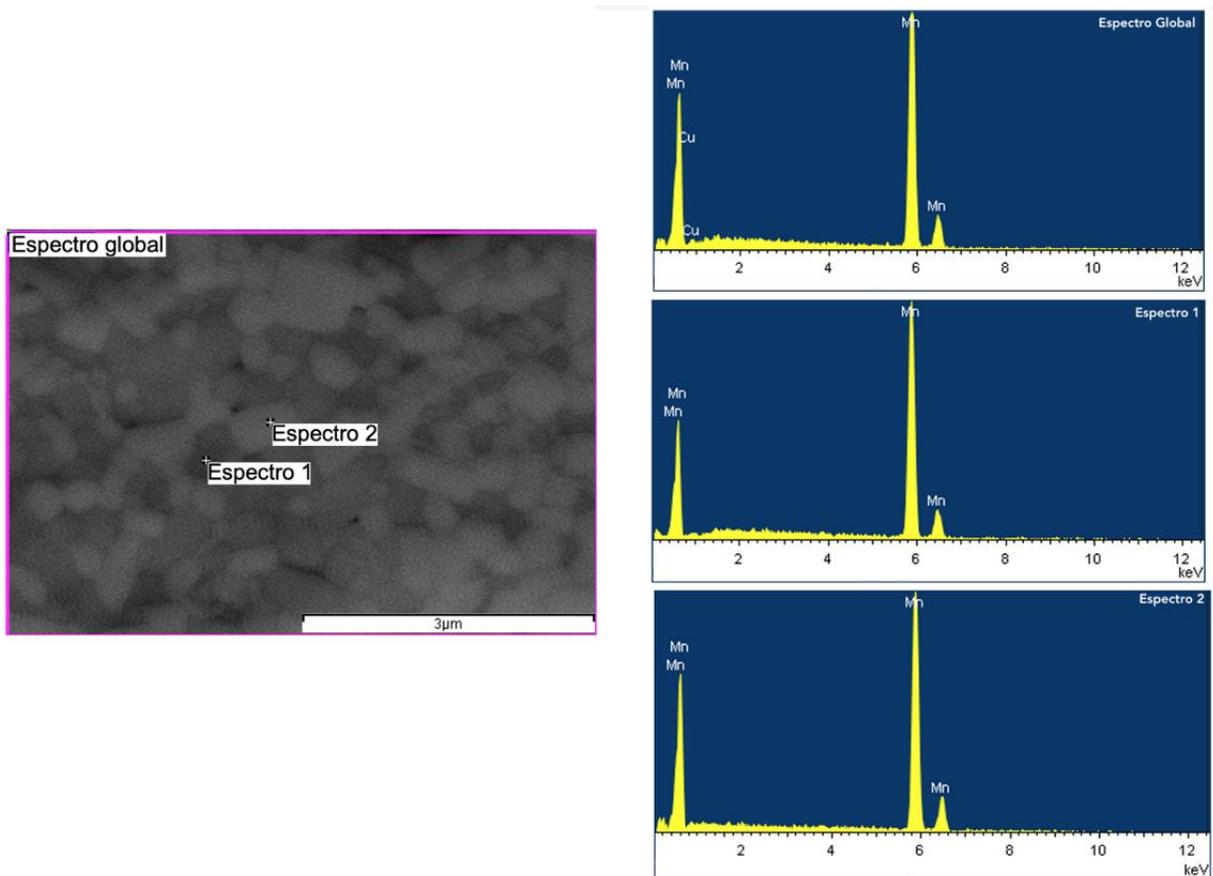


Fig.4.19. Espectros EDS de las cintas.

Con lo observado en las micrografías por SEM se puede decir que a nivel microestructural la muestra es policristalina, tiene una estructura de granos equiaxiales, sin una geometría definida y orientados aleatoriamente. Los espectros de espectroscopia de energía dispersiva para la caracterización química mostraron un alto porcentaje de Mn y los datos de difracción de rayos X mostraron la presencia de las fases MnB y Mn<sub>2</sub>B.

#### 4.1.3. Magnetometría de muestra vibrante

En la figura 4.20 se muestra la curva de magnetización a temperatura ambiente para la aleación Mn<sub>55</sub>B<sub>45</sub> obtenida por colada, la cual presentan un comportamiento magnético típico de los materiales ferromagnéticos suaves, es decir, curvas de M(H) con campos coercitivos (H<sub>C</sub>) muy pequeños y valores de magnetización de saturación (M<sub>S</sub>) mayores a 50 emu/g, ambas características presentes en nuestra aleación, como se describe a continuación.

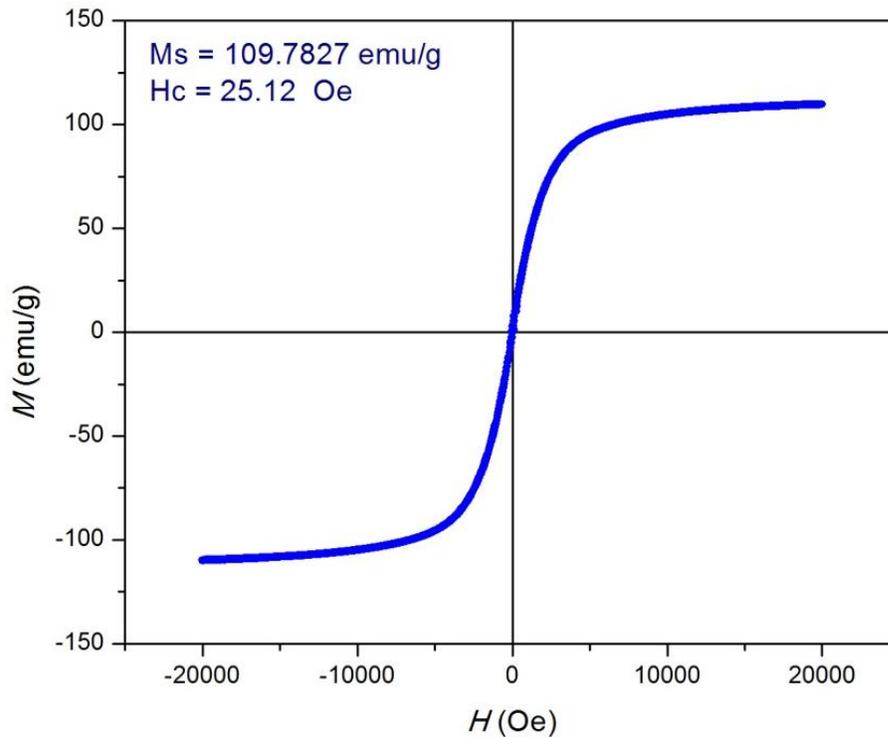


Fig. 4.20. Curva de histéresis a temperatura ambiente para la aleación  $Mn_{55}B_{45}$  procesada por melt spinning.

La figura 4.20 muestra una magnetización de saturación ( $M_s$ ) de 109 emu/g. Además, se determinó un campo coercitivo de 25 Oe. Estos resultados confirman que la aleación  $Mn_{55}B_{45}$  obtenida mediante la técnica de “colada en molde de cobre” presenta características de una aleación ferromagnética suave.

El valor de la  $M_s$  observado se encuentra por debajo de los valores reportados por Simsek et al (130 emu/g) [28] y por Ma et al (155 emu/g) [30]. Estas diferencias en  $M_s$  pueden asociarse a los diferentes métodos empleados por los autores, lo que influye considerablemente en la distribución de fases (el trabajo de Ma et. al. usaron la técnica de High Pressure and High Temperature (HPHT) para la fabricación de la aleación, lo que produjo una sola fase MnB con estructura ortorrómbica e isotrópica con parámetros de red  $a=5.64 \text{ \AA}$ ,  $b=2.99 \text{ \AA}$  y  $c=4.18 \text{ \AA}$ , en cuanto a su morfología es altamente cristalina, presenta granos homogéneos de alrededor de  $30 \mu\text{m}$ , además presentó una dureza Vickers de 15.7 GPa).

La figura 4.21 muestra la curva de magnetización para la aleación del sistema  $Mn_{55}B_{45}$  obtenida mediante la técnica de “melt-spinning”, puede observarse que la magnetización de saturación ( $M_s$ ) disminuyó considerablemente (11.31 emu/g) y que el campo coercitivo aumentó (45.97 Oe).

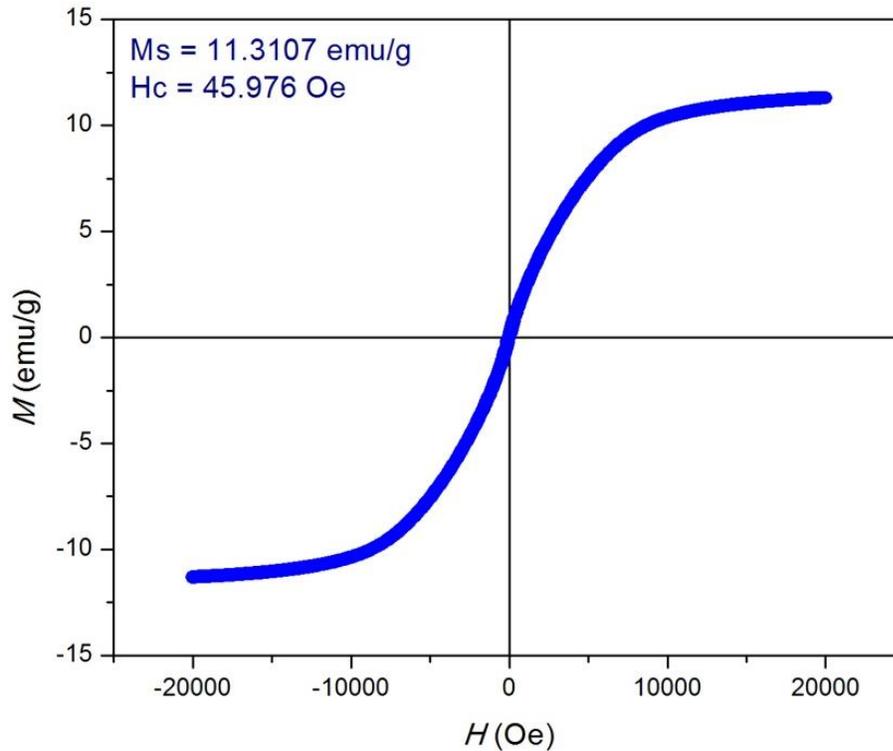


Fig. 4.21. Curva de histéresis a temperatura ambiente para la aleación  $Mn_{55}B_{45}$  procesada por melt spinning.

#### 4.1.4. Análisis Termogravimétrico magnético

La temperatura de Curie ( $T_c$ ) es una propiedad física de gran importancia para el uso de los materiales magnéticos, ya que limita la temperatura de aplicación a la cual puede operar un material magnético como tal. La pieza en bulto de la aleación  $Mn_{55}B_{45}$  se analizaron por mTGA para determinar la temperatura de transición del estado ferromagnético al estado paramagnético. La termobalanza registra una pérdida de peso como resultado de la disminución en la fuerza de atracción entre la muestra y el imán localizado debajo de la en la balanza. El termograma de la Fig.4.22 muestra dos transiciones muy claras en pérdida de peso en color verde. El color azul corresponde a la derivada de la curva en peso y se usa para determinar con exactitud la transición de Curie. La primera transición se observa a  $301.4\text{ }^\circ\text{C}$  ( $574\text{ K}$ ) y se atribuye a la fase  $MnB$ , mientras que la otra transición ocurre a  $535.5^\circ\text{C}$  ( $809\text{ K}$ ), la cual podría corresponder a la fase  $Mn_2B$ . Esta propiedad de  $T_c$  no se ha reportado para dicha fase. La  $T_c$  obtenida en este trabajo para  $T_c$  es consistente con el valor reportado por Zhu et al de  $579.1\text{ K}$  [25].

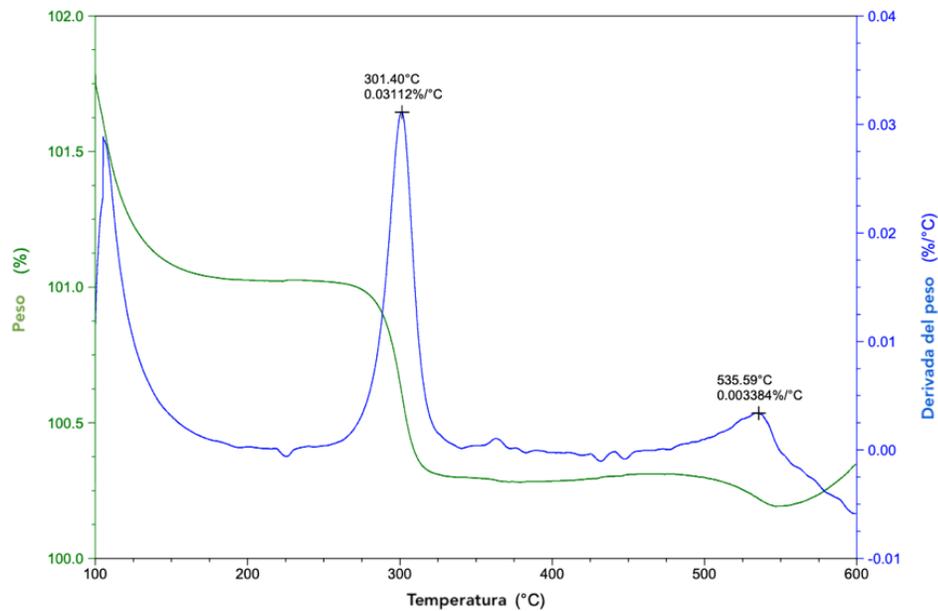


Fig.4.22. Curva mTGA para la aleación Mn<sub>55</sub>B<sub>45</sub>

#### 4.1.5. Espectroscopia de Impedancias

Como ya se mencionó en el capítulo de técnicas experimentales, la espectroscopia de impedancias permite estudiar el comportamiento de la permeabilidad magnética en función de la frecuencia y por ende, la dinámica de las paredes de los dominios magnéticos. La figura 4.23 muestra las curvas espectroscópicas de inductancia compleja  $L_{re}(f)$ ,  $L_{im}(f)$  para la aleación Mn<sub>55</sub>B<sub>45</sub> obtenida por melt spinning. Para la componente real se observa un valor constante en todo el intervalo de frecuencias medido, lo que puede asociarse al mecanismo de abombamiento de las paredes de dominio magnético [53].

El valor constante de  $L_{re}$  en este intervalo es proporcional a la permeabilidad inicial del material [61]. Por su parte, la componente  $L_{im}$  presenta una clara tendencia a aumentar para frecuencias  $f \geq 300$  kHz y, aunque la gráfica está incompleta (por el límite de frecuencias de medición del equipo usado -hasta 13 MHz únicamente-), la curva  $L_{im}$  pasará por un máximo, correspondiente a la frecuencia de relajación  $f_x$ , a la cual el mecanismo de abombamiento reversible de pared deja de estar activo como proceso de magnetización del material. Es interesante señalar que la  $f_x$  esperada en esta aleación está en el orden de los MHz, lo que es consistente con el refinamiento del tamaño de grano producido por el proceso de solidificación ultra rápido que caracteriza a la técnica de melt-spinning, en virtud de que la  $f_x$  depende de forma inversamente proporcional al tamaño de grano, por lo que, a menor tamaño de grano, mayor  $f_x$ . Esta tendencia se puede verificar con curvas espectroscópicas  $L_{re}(f)$ ,  $L_{im}(f)$  de aleaciones con mayor tamaño de grano, como en la aleación obtenida por colado.

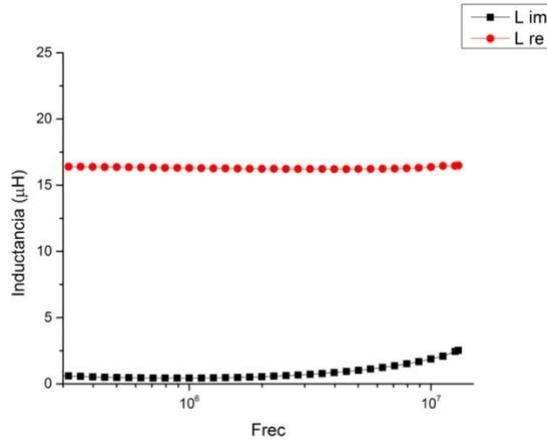


Fig.4.23 Curvas espectroscópicas de inductancia compleja  $L_{re}(f)$ ,  $L_{im}(f)$  para la aleación  $Mn_{55}B_{45}$  obtenida por melt spinning.

Con base en los datos experimentales para la aleación  $Mn_{55}B_{45}$  obtenida por melt-spinning, es posible calcular propiedades magnéticas intrínsecas del material, como se describe a continuación.

A partir de la ecuación 2.28,  $J_{ex} \approx 0.3 K_B T_c$ , donde la constante de Boltzmann,  $K_B = 1.380649 \times 10^{-16} \text{ erg/K}$  y la Temperatura de Curie, encontrada experimentalmente del análisis termogravimétrico, se puede calcular la energía de intercambio como  $J_{ex}$  como sigue:

$$J_{ex} \approx 0.3 (1.380649 \times 10^{-16})(574.25) \rightarrow J_{ex} \approx 2.38 \times 10^{-14} \text{ erg}$$

Este valor de  $J_{ex}$  es del orden al reportado para iones de Mn ( $J_{ex} \approx 1.0 \times 10^{-14} \text{ erg}$ , [62]). Una vez conocida  $J_{ex}$ , la constante de intercambio  $A$  para una estructura cristalina se puede calcular como Una vez conocida  $J_{ex}$ , la constante de intercambio  $A$  para una estructura cristalina se puede calcular como [63].

$$A = \frac{nJ_{ex}S^2}{a}$$

Donde “n” es el número de primeros vecinos, “S” es el espín de los átomos ferromagnéticos y “a” el parámetro de celda unitaria. Considerando para este caso  $n = 4$ ,  $S = \frac{1}{2}$ ,  $a = 5.5713 \times 10^{-8} \text{ cm}$ , usando el valor obtenido de  $J_{ex}$  obtenido, tenemos  $A = 4.2719 \times 10^{-7} \text{ erg/cm}$ .

Por su parte, la relación entre la energía de pared ( $\gamma$ ) y la permeabilidad inicial de un material ( $\mu_i$ ) esta dada por [61]:

$$\mu_i = \frac{8\pi M_s^2 d}{9\gamma}$$

Donde  $M_s$  corresponde a la magnetización de saturación (en emu/cm<sup>3</sup>) y  $d$  al tamaño de grano (en cm). Considerando para este caso  $M_s = 1.138 \times 10^6$  emu/cm<sup>3</sup>,  $d = 3.713 \times 10^{-4}$  cm,  $\mu_i = 593$  y despejando para  $\gamma$  tenemos  $\gamma = 1.138$  erg/cm<sup>3</sup>.

Por otro lado, la relación entre la energía de pared ( $\gamma$ ) y la constante de anisotropía  $K_1$  se establece a partir de las consideraciones siguientes:

La energía de la pared  $\gamma$  contiene dos términos: la contribución de la energía de intercambio ( $E_{ex}$ ) y la contribución de energía de anisotropía ( $E_{anys}$ ), donde  $E_{ex} = \frac{\pi^2 J_{ex} S^2}{Na^2}$  y  $E_{anys} = KNa = K\delta$  (con  $N$  es el número de celdas unitarias,  $a$  es el parámetro de red,  $S$  el espín de los átomos ferromagnéticos y  $\delta$  el ancho de pared de dominio magnético) [33]. Entonces, la expresión de energía para minimizar y calcular el ancho  $\delta$  de equilibrio es:

$$\gamma = \left( \frac{\pi^2 J_{ex} S^2}{Na^2} \right) + KNa$$

Para obtener la energía mínima, se deriva y se iguala a cero

$$\frac{d\gamma}{dN} = -\frac{\pi^2 J_{ex} S^2}{N^2 a^2} + Ka = 0$$

Despejando  $Na$  de la ecuación, se tiene

$$Na = \sqrt{\frac{\pi^2 J_{ex} S^2}{Ka}} = \pi \sqrt{\frac{J_{ex} S^2}{Ka}}$$

Definiendo  $\delta = Na$  y recordando que  $A = \frac{J_{ex} S^2}{a}$ , tenemos que

$$\delta = \pi \sqrt{\frac{A}{K}}$$

Ahora bien, el producto  $K\delta$  nos da la energía superficial de pared, es decir  $\gamma$ , por lo que, multiplicando por  $K$  ambos lados de la ecuación anterior tenemos:

$$\gamma = \pi \sqrt{AK}$$

De manera que, conocidas  $\gamma$  y  $A$ , la constante de anisotropía  $K$  estará dada por:

$$K = \frac{\gamma^2}{\pi^2 A}$$

Considerando los valores ya calculados  $A = 2.244 \times 10^{-7}$  erg/cm y  $\gamma = 1.138$  erg/cm<sup>3</sup>, tenemos  $K = 3.607 \times 10^5$  erg/cm<sup>3</sup>. Este valor de  $K$  es similar al reportado para iones de Mn ( $K \approx 3.0 \times 10^4$  erg/cm<sup>3</sup>, [62]).

Una vez conocido el valor de  $K$ , es posible estimar el ancho de pared en la ecuación respectiva, quedando entonces  $\delta = 2.478 \times 10^{-6}$  cm = 24.7 nm.

Cabe mencionar que el cálculo de estas propiedades intrínsecas para aleaciones MnB no se ha reportado previamente.

## CONCLUSIONES

Es posible obtener la aleación  $Mn_{45}B_{55}$  con la fase magnética ortorrómbica MnB mediante técnicas de solidificación ultrarápida de melt-spinning y colada en molde de cobre. Los parámetros de celda calculados para la fase MnB fueron: bulto ( $a = 5.5574 \pm 4.15E-3 \text{ \AA}$ ,  $b = 2.9749 \pm 1.35E-3 \text{ \AA}$  y  $c = 4.1393 \pm 3.64E-3 \text{ \AA}$  y  $V = 68.4329 \pm 3.24E-2 \text{ \AA}^3$ ) y cintas ( $a = 5.5692 \pm 7.08E-3 \text{ \AA}$ ,  $b = 2.9733 \pm 4.46E-3 \text{ \AA}$  y  $c = 4.1379 \pm 1.2E-2 \text{ \AA}$  y  $V = 68.5196 \pm 7.45E-2 \text{ \AA}^3$ ). Se observó también la presencia de la fase secundaria  $Mn_2B$  en el DRX, lo cual es congruente con el diagrama de fases Mn-B.

La velocidad de enfriamiento influye considerablemente en la microestructura de las aleaciones, afectando tanto la morfología como el tamaño de grano. Esto se observó con claridad en la aleación en bulto obtenida por colado en molde cónico de cobre, para la cual, se pudieron confirmar variaciones significativas en la microestructura entre la punta del cono y la parte extrema superior del mismo. Estas variaciones se atribuyeron a la diferencia en la rapidez de enfriamiento entre ambos extremos de la aleación colada. Para la muestra obtenida por melt-spinning, se observó un refinamiento de grano muy notable, lo que influye decididamente en su respuesta magnética. Para el bulto se obtuvo una distribución aproximadamente equiaxial con un tamaño de grano ASTM promedio de  $n_{promedio} = 12.68$  y un tamaño promedio de grano de  $\phi_{promedio} = 4.441 \mu m \pm 0.37789$ , mientras que para las cintas el tamaño promedio obtenido fue de  $\phi_{promedio} = 0.5522 \pm 0.2204 \mu m$ .

Las propiedades magnéticas obtenidas para el bulto fueron de un comportamiento típico suave:  $M_s = 109.7827 \text{ emu/g}$ ,  $T_C = 301.40^\circ\text{C}$  y  $H_c = 25.12 \text{ Oe}$ . Estas propiedades son consistentes con reportes previos sobre aleaciones similares. Asimismo, se observó una segunda transición magnética a una temperatura de  $535^\circ\text{C}$ , la cual se asocia a una posible transformación microestructural, para la cual no hay reporte publicado de dicha transición.

Las curvas espectroscópicas de inductancia compleja  $L_{re}(f)$ ,  $L_{im}(f)$  para la aleación  $Mn_{55}B_{45}$  obtenida por melt spinning, son congruentes con la respuesta típica de materiales magnéticos suaves, en los que es posible identificar los procesos de magnetización activos en el material en función de la frecuencia. En particular, se observó el comportamiento constante de  $L_{re}(f)$  asociado con la permeabilidad inicial del material y, aunque la curva de la componente imaginaria está incompleta, es de esperarse la formación de un máximo de la gráfica  $L_{im}(f)$  en el rango de los MHz, lo que indica que la frecuencia de relajación para esta aleación está en ese orden de magnitud, lo cual, de

confirmarse, dotaría a este material de un potencial muy significativo para su uso en aplicaciones de dispositivos electrónicos de alta frecuencia.

A partir de datos experimentales podemos calcular propiedades intrínsecas como la integral de intercambio  $J_{ex}$  y la constante de anisotropía  $K$ .

## Trabajo por realizar

Completar toda la caracterización que falta de las dos muestras:

Espectroscopia de impedancias del bulto y cintas

mTGA de la cinta

Curvas de Magnetización vs Temperatura ambas muestras

## Referencias Bibliográficas

1. Chen, Chin-Wen. (1977). *Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials*. Netherlands. North-Holland Publishing Co.
2. Groover, M.P. (2010). *Fundamentals of Modern Manufacturing: Materials, Processes, and Systems*. (4th edition). John Wiley & Sons, Inc. U.S.A.
3. Jarfors A.E.W., Seifeddine S. (2015) Metal Casting. In: Nee A. (eds) *Handbook of Manufacturing Engineering and Technology*. Springer, London. [https://doi.org/10.1007/978-1-4471-4670-4\\_81](https://doi.org/10.1007/978-1-4471-4670-4_81)
4. Herrera Ramírez J.M., Perez Bustamante R., Isaza Merino C.A., Arizmendi Morquecho A.M. (2020) Powder Metallurgy. In: *Unconventional Techniques for the Production of Light Alloys and Composites*. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-48122-3\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-030-48122-3_3)
5. Knyazev, V.F. (1979). Powder metallurgy. *Metallurgist*. 23, 326–330. <https://doi.org/10.1007/BF00737727>
6. Harriman, J.F. (1971). Powder Metallurgy. In: Beadle, J.D. (eds). *Metal Forming. Production Engineering Series*. Palgrave, London. [https://doi.org/10.1007/978-1-349-01188-9\\_10](https://doi.org/10.1007/978-1-349-01188-9_10)
7. Miranda Cordero, A.G. (2019). Efecto de la microestructura en aleaciones con efecto magnetocalórico [Tesis licenciatura, Facultad de Química-UNAM]. [Fecha de consulta 1 de marzo 2021]. Disponible en: [https://tesiunam.dgb.unam.mx/F/R145YE8GRDTT6TAUJAG3VL25ETCC7KSQITN2QTKAA RIJIYATIR-20267?func=full-set-set&set\\_number=863030&set\\_entry=000001&format=999](https://tesiunam.dgb.unam.mx/F/R145YE8GRDTT6TAUJAG3VL25ETCC7KSQITN2QTKAA RIJIYATIR-20267?func=full-set-set&set_number=863030&set_entry=000001&format=999)
8. Suryanarayana, C., Inoue, A. (2011). *Bulk Metallic Glasses*. U.S.A. CRC Press.
9. Figueroa, I.A., Carroll, P.A., Davies, H.A., Jones, H. and Todd, I. (2007). Preparation of Cu-based bulk metallic glasses by suction casting. *White Rose research Online* [Fecha de consulta 5 de marzo de 2021]. Disponible en: <http://eprints.whiterose.ac.uk/2641>
10. Shirzadi, A. A., Koziel, T., Cios, G., Bala, P. (2019). Development of Auto Ejection Melt Spinning (AEMS) and its applications in fabrication of cobalt-based ribbons. *Journal of Material Processing Tech*, 264, 377-381
11. Callister, W.D. (2006). *Materials Science and Engineering. An Introduction*. John Wiley & Sons, Inc. U.S.A.
12. Askeland, D.R. (2010). *The Science and Engineering of Materials*. Cengage Learning. U.S.A.
13. Runge J.M. (2018) A Brief History of Aluminum and Its Alloys. In: *The Metallurgy of Anodizing Aluminum*. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-72177-4\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-72177-4_1)

14. Ceschin, L., Morri AL., Morri AN., Gamberini A., Messieri S. (2009). Correlation between ultimate tensile strength and solidification microstructure for the sand cast A357 aluminium alloy. *Materials & Design*, 30, 4525-4531p.
15. ASM International, Metals Handbook, Vol. 2, 10th Ed., The Materials Information Company., 2004
16. Valdés Franco, Carlos. (2010). Galvanizado por Difusión sobre Aleaciones de Cobre y Caracterización de los Revestimientos Obtenidos. [Tesis doctoral, Facultad de Ingeniería-UNAM]. [Fecha de consulta 1 de marzo 2021]. Disponible en: [https://tesiunam.dgb.unam.mx/F/UP4VK3BC4SQMMRVKKE9IKCG69UX4D1989RCMHTGDGHD6KQJN7A-00397?func=full-set-set&set\\_number=847571&set\\_entry=000005&format=999](https://tesiunam.dgb.unam.mx/F/UP4VK3BC4SQMMRVKKE9IKCG69UX4D1989RCMHTGDGHD6KQJN7A-00397?func=full-set-set&set_number=847571&set_entry=000005&format=999)
17. Gialanella S., Malandrucolo A. (2020) Superalloys. In: Aerospace Alloys. Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-24440-8\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-030-24440-8_6)
18. Sugimoto, S. (2019). History and Future of Soft and Hard Magnetic Materials. In: Fujisaki K. (eds) Magnetic Material for Motor Drive Systems. Engineering Materials. Springer, Singapore. [https://doi.org/10.1007/978-981-32-9906-1\\_18](https://doi.org/10.1007/978-981-32-9906-1_18)
19. Svetlichnyi, V.A., Balashov, V.B., Lapin, I.N. *et al.* Magnetic Properties of Soft Magnetic Alloys 5BDSR and 82K3HSR. *Russian Physics Journal*. 62, 411–415 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11182-019-01728-6>
20. Cardarelli, F. (2008). Materials Handbook. A concise desktop reference. Springer. London. [https://doi.org/10.1007/978-1-84628-669-8\\_7](https://doi.org/10.1007/978-1-84628-669-8_7)
21. Môri, N., Mitsui, T. (1967). Localized Magnetic Moments and Pauling Valence in Manganese Metal, Some 3d-Transition Alloys and Intermetallic Compounds. *Journal of the Physical Society of Japan*. 25, 82-88. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.25.82>
22. Mitsui Y., Umetsu, R.Y. (2019). Mn-Based Ferromagnetic Alloy. In: Setsuhara, Y., Kamiya, T., Yamura, S. (eds). Novel Structured Metallic and Inorganic Materials. Springer, Singapore. [https://doi.org/10.1007/978-981-13-7611-5\\_4](https://doi.org/10.1007/978-981-13-7611-5_4)
23. Yin, F., Shigematsu, T., Nanju Gu, Nakanishi, N. (1996). Formation of B<sub>r</sub> type nanocrystalline MnB in mechanical milling and its magnetic features. *NanoStructured Materials*. 7(6), 629-635
24. Zhu, H., Ni, Ch., Zhang, F., Du, Y. and Xiao, J.Q. (2005). Fabrication and Magnetic property of MnB alloy. *Journal of Applied Physics*. 97, 10M512. <https://doi.org/10.1063/1.1851953>
25. Kanaizuka, T. (1982). Phase Diagram of Pseudobinary CrB–MnB and MnB–FeB Systems: Crystal Structure of the Low-Temperature Modification of FeB. *Journal of Solid State Chemistry*. 41, 195-204. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(82\)90202-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(82)90202-X)

26. Piyan, Ç., Şimşek, T., Kaymar, M.B., Özcan, Ş. (2016). Fabrication and Magnetic Properties of  $Mn_xB_{45}Co_{100-x}$  Alloys. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. 29 (8), 2203-2206. <https://doi.org/10.1007/s10948-016-3550-y>
27. Şimşek, T. and Özcan, Ş. (2015). Structural and Magnetic Properties of  $Mn_xB_{100-x}$  Alloys. *IEEE Transactions on Magnetics*. 51 (7), 2001903. DOI: 10.1109/TMAG.2015.2392715.
28. Şimşek, T. and Özcan, Ş. (2018). Influence of Crystal Size on the Magnetic Properties of Manganese Monoboride Nanoparticles. *IEEE Transactions on Magnetics*. 54 (12), 2301204. DOI: [10.1109/TMAG.2018.2869372](https://doi.org/10.1109/TMAG.2018.2869372)
29. Ma, S., Bao, K., Tao, Q., Zhu, P., Ma, T., Liu, B., Liu, Y. and Cui, T. (2017). Manganese monoboride, an inexpensive room temperature ferromagnetic hard material. *Scientific Reports*. 7, 43759. DOI: 10.1038/srep43759
30. Eisberg, R., Resnick, R. (2019) Física cuántica. Átomos, moléculas, sólidos, núcleos y partículas. México. Limusa
31. Spaldin, N. A. (2011). Magnetic Materials. Fundamentals and Applications. U.S.A. Cambridge
32. B. D. Cullity, C. D. Graham, Introduction to magnetic material, John Wiley and Sons, Inc Second edition, 2009.
33. Barrera Colín, Verónica Leticia (2015). Síntesis y propiedades magnéticas de imanes permanentes nanoestructurados cerámicos. [Tesis de doctorado, Instituto de Investigaciones en Materiales - UNAM].
34. Levingston, Jorge M. (2011). Propiedades estructurales y magnéticas de aleaciones  $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$  obtenida por solidificación rápida. Trabajo especial de Licenciatura en Física, Facultad de Matemática, Astronomía y Física – Universidad Nacional de Córdoba]
35. Wohlfarth, E. P. (1980). Handbook of Magnetic Materials (Ferromagnetic materials. A Handbook on the properties of magnetically ordered substances), Vol. 2. North Holland.
36. Chikazumi, S.(1978). Physics of magnetism. U.S.A. Robert E. Krieger Publishing Company.
37. Valenzuela, R. (1994). Magnetic Ceramics. Cambridge University Press,
38. Stöhr, J., Siegmann, H.C. (2006). Magnetism. From Fundamentals to nanoscale dynamics. Springer
39. <https://www.electronics-tutorials.ws/electromagnetism/magnetic-hysteresis.html>
40. F. Qian, J. Feng, J. Fan, L. Ling, Y. Ji, Y. Liu, Y. Shi, X. Miao, D. Shi, H. Yang. (2019) Identifying magnetic skyrmions in polycrystalline MnSi Via magnetometry. *Materials Letters*, 257, 126714

41. Zamora Mendieta, Jonathan (2017). Propiedades Magnéticas de las aleaciones MnBi obtenidas mediante procesos de solidificación rápida. [Tesis de doctorado, Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM]. [Fecha de consulta 1 de Marzo 2021]. Disponible en: [http://oreon.dgbiblio.unam.mx/F/EP3G5A681SK3TSUEQM7P945VMV4U9XRK2Q8HD2S4SSRSCC4MPL-32307?func=full-set-set&set\\_number=002535&set\\_entry=000001&format=999](http://oreon.dgbiblio.unam.mx/F/EP3G5A681SK3TSUEQM7P945VMV4U9XRK2Q8HD2S4SSRSCC4MPL-32307?func=full-set-set&set_number=002535&set_entry=000001&format=999)
42. Cullity, B.D., Stock, S. R. (2014). Elements of X-Ray Diffraction. U.S.A. Pearson.
43. Callister, W.D., Rethwisch, D.G. (2013). Materials Science and Engineering an introduction. U.S.A. Wiley.
44. Pecharsky, V. K., Zavalij, P. Y. (2009) Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. U.S.A. Springer
45. Reed-Hill, R.E., Abbaschian, R., Abbaschian L. (2009). Physical Metallurgy Principles. U.S.A. Cengage Learning.
46. Melgarejo, J.C., Proenza, J.A., Galí, S., Llovet, X. (2010). Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*. 62(1), 1-23. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=94315961002>
47. Seminarios virtuales, Microscopia electrónica de Barrido: una mirada a la materia. Dr. Omar Novelo Peralta, Instituto de investigaciones en materiales. [Fecha de consulta 14 de octubre 2020]. Disponible en: <https://www.youtube.com/watch?v=bVZatXow0Mc>
48. Tumanski, S. (2011). Handbook of magnetic measurements. CRCR press.
49. Bruns, M.C., Leventon, I.T. (2021). Automated fitting of thermogravimetric analysis data. *Fire and Materials*. 45(3), 406-414. DOI: 10.1002/fam.2849
50. Simons, N., Kotsina, Z., Sprouster, D., Zhong, Z., Zhong, H., Hurch, P. (2020). Hexagonal boron nitride (h-BN) irradiated with 140 MeV protons. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 479, 110-119. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2020.06.018>
51. Podsiadła, D., Czupinski, O., Rospenk, M., Czapla, M. (2016). Vibrational spectroscopic, optical and thermal properties of a hybrid pyridazine perchlorate complex – An experimental and theoretical study. *Journal of Molecular Structure*. 1126, 63 – 73. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.12.041>
52. Lim, A.R., Kim, S.H. (2020). Thermal stability, cation dynamics, and ferroelastic domain walls in the  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$  phase transitions of perovskite  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$  crystals. *Solid State Sciences*. 107, 106365. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106365>
53. Valenzuela, R. (2002). Caracterización de materiales por espectroscopia de impedancias. *Revista Cubana de Física*. 19(2), 81-84.

54. Tello, P.G., González, J., Valenzuela, R. (2003). Inductance spectroscopy characterization of Fe-rich and Co-rich amorphous alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 329, 144-150.
55. Betancourt, I. (2011). Magnetization Dynamics of Amorphous Ribbons and Wires Studied by Inductance Spectroscopy. *Materials*. 4(1), 37-54. <https://doi.org/10.3390/ma4010037>
56. Valenzuela, R., Montiel, H., Gutiérrez, H., Betancourt, I. (2005). Characterization of soft ferromagnetic materials by inductance spectroscopy and magnetoimpedance. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 294, 239-244.
57. Kiessling, R. (1950). The Borides of Manganese. *Acta Chemica Scandinavica*. 4, 146-159. DOI number: 10.3891/acta.chem.scand.04-0146
58. Liao, P. and Spear, K. (1986). The B-Mn (Boron-Manganese) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 7 (6), 543-549. DOI: 10.1007/BF02873721
59. ASTM E112-96 Métodos de prueba para determinar el tamaño de grano promedio
60. Aronsson, B. (1960). A Note on the Compositions and Crystal Structures of MnB<sub>2</sub>, Mn<sub>3</sub>Si, Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, and FeSi<sub>2</sub>. *Acta Chemica Scandinavica*. 14, 1414-1418. DOI number: 10.3891/acta.chem.scand.14-1414
61. Aguilar-Sahagún, G., Quintana, P., Amano, E., Irvine, J.T.S. and Valenzuela, R. (1994). Equation of motion of domain walls and equivalent circuits in soft ferromagnetic materials. *Journal of Applied Physics*. 75, 7000. <https://doi.org/10.1063/1.356756>
62. Markosyan, A. S., Hayamizy, T., Iwamara, H., Inoue, K. (1998). Study of the magnetization and magnetic anisotropy of the metal – radical complex of bis (hexafluoroacetylacetonato) manganese (II) with a trisnitroxide radical:  $\{Mn(hfac)_2\}_3(3R)_2$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*. 10 (10), 2323.
63. Chikazumi, S. (2009). *Physics of Ferromagnetism*. (2nd edition). Oxford Science Publications. Oxford, UK.