



Universidad Nacional Autónoma de México

Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales

Instituto de investigaciones en materiales

Procesamiento microestructura y propiedades magnéticas de aleaciones base Fe y Co

TESIS:

Que para obtener el grado de
Maestra en ciencia e ingeniería de materiales

Presenta

IQM. Aida Guadalupe Miranda Cordero

Tutor principal

Dr. José Israel Betancourt Reyes

Instituto de investigaciones en materiales

Comité tutor:

Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas

Instituto de Investigaciones en Materiales

M. en M. Gerardo Aramburo Pérez

Facultad de Química

Ciudad de México, enero de 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

- Al Dr. José Israel Betancourt Reyes por su valiosa dirección, apoyo y consejos en el desarrollo de la tesis.
- Al Dr. Jonathan Zamora mi más sincero agradecimiento por su apoyo técnico en la realización de mis experimentos, así como por su motivación y constantes consejos para culminar este proyecto.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada durante mis estudios de maestría (1042641).
- Al Programa de Apoyo de los Estudios de Posgrado (PAEP) por su financiamiento para la adquisición de reactivos y material instrumental para el desarrollo del proyecto.
- Al Instituto de Investigaciones en Materiales por brindarme sus instalaciones para poder llevar a cabo este trabajo.
- A los miembros de mi comité tutorial: Dr. Ignacio Figueroa y M en M. Aramburo Pérez quienes han sabido ofrecerme su valiosa asistencia durante mis estudios de maestría.
- A la M. en C. Adriana Tejeda por la caracterización en DRX.
- A la Ing. Eriseth Reyes por sus mediciones de mTGA.
- A la Dra. Lourdes Bazán, Dr. Omar Novelo, Dr. Rubén Mendoza, Ing. Carlos Flores y al Físico Josué Romero por la caracterización y preparación de muestras de MEB y TEM.
- Al Dr. Edilso Reguera por su apoyo en las mediciones magnéticas de las muestras.
- Al grupo de magnéticos: Rafa, Marco y Jonathan por su amistad, apoyo y consejos.

Índice

Resumen -----	5
Objetivos-----	7
Capítulo 1. Aleaciones -----	8
1.1. Métodos convencionales de obtención de aleaciones-----	8
1.1.1 Técnicas de procesamiento por solidificación rápida y “ <i>ultra-rápida</i> ” -----	9
1.2 Diagramas TTT-----	11
1.3 Superaleaciones-----	13
1.4 Aleaciones magnéticas-----	17
1.4.1 Materiales magnéticos suaves y duros-----	17
1.4.1.1 Materiales magnéticos suaves -----	18
1.4.1.2 Materiales magnéticos duros-----	23
1.5 Aleaciones Fe ₇₀ Al ₃₀ -----	26
1.5.1 Antecedentes -----	26
1.5.2 Diagramas de fases y estructura cristalina-----	27
1.5.3 Propiedades magnéticas-----	28
1.5.4 Aplicaciones-----	29
1.6 Aleaciones Co-Zr-----	31
1.6.1 Antecedentes-----	31
1.6.2 Sistema Co-Zr-----	32
1.6.3 Estructura y diagrama de fases-----	33
1.6.4 Métodos de procesamiento-----	35
1.6.5 Aditivos metálicos -----	35
Referencias -----	40
Capítulo 2. Propiedades magnéticas de los materiales -----	48
2.1 Orden magnético -----	48
2.1.1 Origen del momento magnético-----	48
2.2 Cantidades magnéticas básicas -----	51
2.2.1 Inducción magnética y magnetización-----	51
2.2.2 Susceptibilidad y permeabilidad -----	52
2.2.2.1 Clasificación de los materiales de acuerdo con la susceptibilidad -----	52
2.3 Interacción de intercambio-----	58
2.3.1 Interacción en metales-----	58
2.3.2 Intercambio directo-----	58
2.3.3 Interacción RKK-----	59
2.4 Curva Bethe Slater-----	59
2.5 Anisotropía magnética -----	60
2.5.1 Anisotropía magneto-cristalina-----	61
2.5.5 Anisotropía de forma-----	62
2.5.3 Magnetostricción -----	63
2.5.4 Anisotropía magnética inducida-----	64
2.6 Dominios magnéticos-----	65
2.6.1 Formación de dominios magnéticos-----	65
2.6.2 Tipos de pared de dominios-----	68

2.7 Ciclos de histéresis -----	70
Referencias-----	73
Capítulo 3. Técnicas experimentales-----	75
3.1 Procesamiento del material -----	75
3.1.1 Cálculo de composiciones (% peso) -----	75
3.1.2.1 Obtención del material -----	76
3.1.2.1 Fundición en horno de arco eléctrico -----	76
3.1.2.2 Colada por succión en molde de Cu -----	77
3.2.2.2 Solidificación ultra-rápida o “ <i>melt-spinning</i> ” -----	79
3.2 Tratamientos térmicos -----	80
3.3 Caracterización microestructural -----	81
3.3.1 Difracción de rayos X -----	81
3.3.2 Microscopia electrónica de barrido -----	82
3.3.3 Microscopia electrónica de transmisión-----	84
3.3.4 Metalografía -----	85
3.4 Caracterización magnética -----	86
3.4.1 Magnetometría de muestra vibrante -----	86
3.4.2 Análisis termogravimétrico magnético -----	87
3.4.3 Espectroscopia de impedancias -----	88
3.4.3.1 Calculo de la permeabilidad magnética -----	91
Referencias -----	94
Capítulo 4. Resultados y discusión de resultados-----	96
4.1 Materiales suaves (sistema suave Fe ₇₀ Al ₃₀) -----	96
4.1.1 Caracterización microestructural lingote -----	96
4.1.1.1 Difracción de rayos X -----	96
4.1.1.2 Metalografía -----	98
4.1.2 Caracterización magnética -----	101
4.1.2.1 Análisis termogravimétrico magnético -----	101
4.1.2.2 Magnetometría de muestra vibrante -----	104
4.1.2.3 Espectroscopia de impedancias -----	105
4.1.2.4 Calculo de propiedades intrínsecas -----	107
4.2 Materiales duros (sistema Co ₇₄ Zr ₁₆ Mo ₄ Si ₃ B) -----	111
4.2.1 Caracterización microestructural -----	111
4.2.1.1 Difracción de rayos X -----	111
4.2.1.2 Microscopia electrónica de transmisión -----	117
4.2.2 Caracterización magnética -----	118
4.2.2.1 Análisis termogravimétrico magnético -----	118
4.2.2.2 Magnetometría de muestra vibrante -----	119
Referencias -----	130
Conclusiones -----	132

Resumen

Los aluminuros de hierro, Fe_3Al son intermetálicos, que además de la buena resistencia a la oxidación ofrecen una excelente resistencia a la sulfuración, baja densidad, buenas propiedades magnéticas, físicas y además con un costo potencialmente menor en comparación con muchos otros materiales de alta temperatura. Por otro lado, los sistemas a base de CoZr se han estudiado exhaustivamente por sus excelentes propiedades magnéticas como alta anisotropía y temperatura de Curie, capaz de alcanzar un valor de producto de energía interna máximo $(\text{BH})_{\text{max}}$ de 23.5 MGOe, lo que permite que sea considerado como un candidato para aplicaciones de imanes permanentes libres de tierras raras.

En este trabajo se presentan y discuten las propiedades magnéticas de aleaciones $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ y $\text{Zr}_{16}\text{Co}_{74}\text{Mo}_4\text{Si}_3\text{B}_3$ con comportamientos ferromagnéticos suaves y duros, respectivamente. Las aleaciones se obtuvieron por medio de técnicas de solidificación rápida: succión en molde de Cu y “*melt spinning*”. La caracterización microestructural de estos sistemas mostró la presencia de la fase Fe_3Al para los sistemas suaves, mientras que para el caso de las aleaciones duras ocurrió la precipitación de varias fases entre ellas Co_5Zr que es la de interés por tratarse de la fase magnética dura, que propicia el incremento de la coercitividad del material. El estudio por MEB (Microscopia Electrónica de Barrido) mostró la presencia de sistemas cristalinos con variaciones significativas en el tamaño de grano del orden de $500 \mu\text{m}$ para el material FeAl mientras que para CoZr el tamaño promedio de grano se estimó en decenas de nanómetros.

Las propiedades magnéticas logradas para el sistema FeAl fueron las siguientes: campo coercitivo $H_c=9 \text{ Oe}$, magnetización de saturación $M_s=90 \text{ emu/g}$, permeabilidad magnética inicial $\mu_r=20$ y temperatura de Curie $T_c=220$ y $370 \text{ }^\circ\text{C}$ para las cuales se estableció la siguiente correlación con la microestructura: a menor tamaño de grano, mejores propiedades magnéticas suaves (esto es: menor coercitividad, mayor magnetización de saturación y permeabilidad magnética). Por otro lado, para las aleaciones CoZr se logró aumentar la coercitividad hasta un valor de 7300 Oe después de ser sometida a un tratamiento térmico a $630 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 180 minutos, que junto con una $M_s=29 \text{ emu/g}$, representan una combinación óptima de propiedades magnéticas. En este caso, la correlación microestructura-propiedades magnéticas fue la siguiente: a mayor cantidad de la fase magnética

Co₅Zr, mejores propiedades magnéticas duras (es decir, mayor coercitividad y magnetización de saturación).

Objetivos generales

- Establecer las condiciones de procesamiento óptimas para desarrollar aleaciones base Fe y base Co solidificadas rápidamente con comportamientos ferromagnéticos suaves y duros mejorados.
- Establecer la correlación síntesis-microestructura-respuesta magnética.

Objetivos particulares

- Obtener aleaciones base Fe y base Co mediante técnicas de solidificación rápida y *“ultra-rápida”*.
- Caracterizar la microestructura de las aleaciones (fases presentes, morfología, tamaño de grano) a través de las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).
- Caracterizar las propiedades magnéticas de las aleaciones mediante técnicas de magnetometría de muestra vibrante (MMV), Espectroscopia de Impedancias (EI) y análisis termogravimétrico magnético (mTGA).

Hipótesis

Las características microestructurales (tamaño de grano, fases presentes, morfología, defectos) determinan el comportamiento magnético de aleaciones base Fe y base Co.

1

Aleaciones

Una aleación es un metal que contiene la adiciones de uno o más metales o no metales. En general los metales tienen buenas conductividades eléctricas y térmicas, presentan resistencias relativamente altas, rigidez elevada, ductilidad o formabilidad y resistencia al impacto. Son particularmente útiles para aplicaciones estructurales o de carga. Las aleaciones proveen una mejora en una propiedad deseable en particular o permiten mejores combinaciones de las propiedades. [1]

1.1 Métodos convencionales de obtención de aleaciones

La gran mayoría de los materiales se producen partiendo de una fundición, que consiste en el calentamiento de un material por encima de su temperatura de fusión durante un tiempo determinado. Esto debido a que es mucho más fácil alcanzar una composición homogénea en el estado líquido para su posterior vaciado dentro de un molde y solidificación.

El número de procesos de fundición es muy grande, aquí solo se mencionarán los más importantes.

- *Fundición de lingotes*

Los cuerpos fundidos de sección transversal circular, octagonal, o cuadrada con esquinas redondeadas se llaman lingotes.

- *Fundición de formas*

Cuando el proceso de fundición tiene como objetivo producir un componente de forma compleja, se prepara un molde con una cavidad que define la forma de dicho componente. La tabla 1.1 muestra la clasificación de los procesos de fundición de forma [2].

Tabla 1.1. Clasificación de los procesos de fundición de forma

Molde desechable		Molde permanente	
Modelo permanente <ul style="list-style-type: none"> • Moldeo en: • Arena • Arcilla Verde Capa seca Silicato <ul style="list-style-type: none"> • Fosfato • Cemento • Aceite • Resina Sin hornear Caja fría Caja tibia Caja caliente Concha <ul style="list-style-type: none"> • Vacío 	Modelo desechable <ul style="list-style-type: none"> • Moldeo con lechada Yeso Cerámico	Semipermanente (corazón de arena) <ul style="list-style-type: none"> • Gravedad invertida • Presión baja 	Permanentes (corazón de metal) <ul style="list-style-type: none"> • Matriz -Cámara caliente -Cámara fría -Semisólido

1.1.1 Técnicas de procesamiento por solidificación rápida y ultra rápida

Existen diferentes técnicas para procesar materiales nanométricos que se han utilizado con diferentes niveles de éxito para producir fases nanocristalinas en una variedad de materiales. Para metales partiendo de un estado líquido es necesario lograr una alta rapidez de enfriamiento con el objetivo de que exista un subenfriamiento lo suficientemente grande de la masa fundida que genere muchos puntos de nucleación e inhiba el crecimiento y con esto alcanzar un 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 [3-4] para lo cual se emplean las siguientes técnicas: “*Melt spinning*”, temple en agua, “*die casting*,” colada en molde de cobre, “*cap cast*”, colada por succión, “*squeeze-Casting*” y “*arc melting*”. [3,5-6]. Existen varias técnicas que implican otro tipo de procesamientos partiendo de estado sólido, como aleado mecánico, electrodeposición, cristalización de aleaciones amorfas y deformación plástica severa [3,6]. En este caso analizaremos particularmente a una alta rapidez de enfriamiento a través de “*melt spinning*” y colada por succión

en molde de cobre, siendo estas las técnicas de síntesis a partir de un estado líquido, más comunes en la obtención de sistemas amorfos y nanocristalinos [3].

Melt spinning

La técnica de “*melt-spinning*” es un método comúnmente usado para producir aleaciones en forma de cintas y alambres largos y continuos por solidificación rápida [7]. En este método una pequeña cantidad de la aleación es fundida dentro de un crisol, y después es eyectado por presurización a través de un pequeño orificio sobre una rueda que gira rápidamente hecha de metales como el Cu puro, la aleación Cu-Be y el acero inoxidable, con el fin de alcanzar una alta rapidez de enfriamiento de 10^5 a 10^7 K/s. La figura 1.1 muestra un esquema del proceso [7-11].

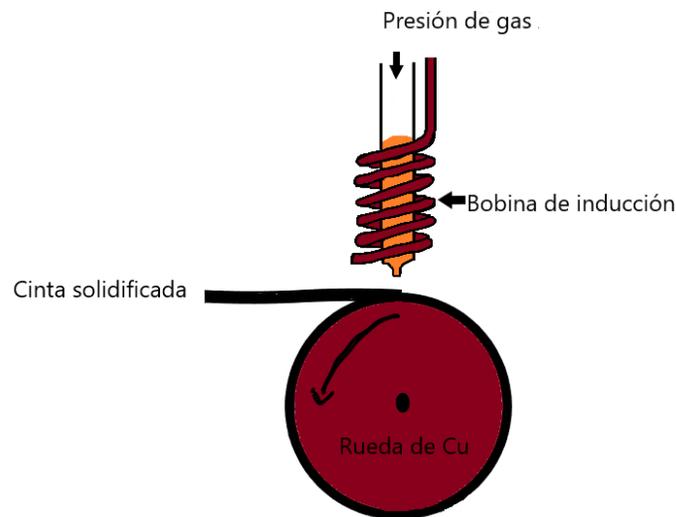


Figura 1.1. Ilustración esquemática del proceso de “*melt-spinning*”

El grosor de la cinta es muy importante para controlar las propiedades, que básicamente dependen de la velocidad de la rueda, la presión de expulsión, el tamaño de la ranura de la boquilla del crisol y el espacio entre la rueda y el crisol [7-8].

Colada por succión en molde de Cu

El principio involucrado en este método es succionar la aleación fundida en una cavidad de molde utilizando un diferencial de presión entre la cámara de fusión y la cámara de colada. El sistema de

colada por succión consta de dos cámaras: una cámara superior en la que se funde la aleación y una cámara inferior en la que se realiza la colada en un molde de cobre (Figura 1.2). Las dos cámaras están conectadas a través de un orificio. La base del molde está conectada a una fuente de vacío que, cuando se libera, provoca una diferencia de presión, que fuerza a la masa fundida hacia la cámara [9,12-13].

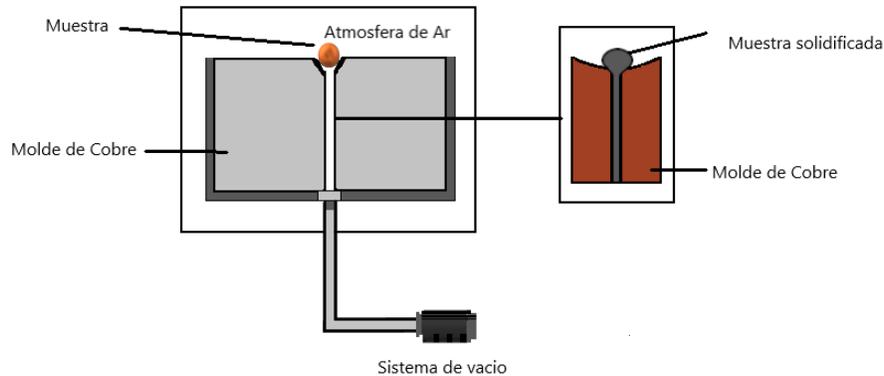


Figura 1.2. Esquema del proceso de succión en molde de Cu, la muestra se coloca en la cámara de fundición bajo atmosfera inerte y cámara de colada. Molde de Cu con el sistema.

En este método, la aleación generalmente se funde en una platina de cobre con un sistema de refrigeración por agua, que se encuentra debajo de una campana de vacío. La placa de cobre actúa como ánodo para la transferencia de corriente de arco por el cátodo durante la fusión del arco bajo una cubierta de Ar [9,12].

1.2 Diagramas TTT

El concepto de rapidez crítica de enfriamiento se puede explicar mejor con un diagrama tiempo-temperatura-transformación (T-T-T) para una aleación hipotética. La temperatura se representa en el eje de las “y” y el tiempo en el eje de las “x”. La curva de transformación que tiene forma de C representa a cualquiera valor de temperatura en el tiempo requerido para iniciar la transformación en una fase sólida estable (cristalización). Si la aleación es enfriada desde el estado líquido bajo condiciones de equilibrio, esto es, una solidificación extremadamente lenta la cual requiere de

tiempos muy largos el producto siempre será un sólido cristalino. Incluso si la aleación es enfriada parcialmente rápido (fuera del equilibrio, representado en la curva “1” en la figura 1.3), la solidificación ocurre a una temperatura T_1 y a un tiempo t_1 y el producto de la transformación es todavía un sólido cristalino. Una situación similar puede ocurrir si la aleación todavía es solidificada a una alta rapidez. Pero si la aleación líquida es solidificada a una rapidez de enfriamiento mayor a la representada por la curva “2”, la cual pertenece a la curva tangente C en su nariz (temperatura a la cual la formación de la fase cristalina toma lugar en corto tiempo), entonces la formación del cristal no se lleva a cabo. En lugar de eso, el líquido puede ser retenido en condiciones de sobreenfriamiento (o subenfriamiento). Si la temperatura de este líquido subenfriado disminuye a un más (sin que la cristalización se lleve a cabo), la viscosidad del líquido continúa incrementado, y alcanza un valor de 10^{12} Pa s, la cual es típica del estado sólido. En otras palabras, el líquido subenfriado es ahora “frozen in” y se forma una fase vítrea, a una temperatura debajo de T_g .

La rapidez de enfriamiento representada por la curva “2” hace referencia a la *rapidez de enfriamiento crítica* y es comúnmente designada por el símbolo R_c . El significado de este valor es que, si la aleación líquida es enfriada bajo esta rapidez, entonces es posible la formación completa de una estructura vítrea, previendo que el líquido subenfriado es enfriado por debajo de la temperatura T_g sin que ocurra cambio alguno en el líquido.

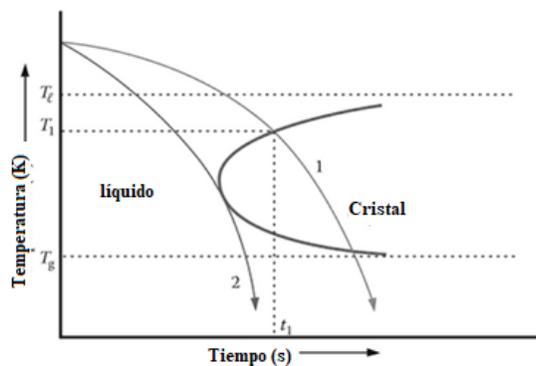


Figura 1.3. Diagrama tiempo-temperatura-transformación (T-T-T) para una aleación hipotética. La aleación líquida es enfriada por encima de la temperatura de liquidus, T_l , indicada por la curva “1”. La solidificación inicia a la temperatura T_1 en el tiempo t_1 . El resultado es un sólido cristalino. Sin embargo, si la misma aleación líquida es enfriada, de nuevo desde T_l pero mucho más rápido que lo indicado en la curva “1” (es decir, siguiendo la curva “2”) el líquido estará en un estado de subenfriamiento y entonces será enfriado debajo de la temperatura de transición T_g . Se dice entonces que el líquido es “frozen in” y se forma una fase vítrea. La rapidez de enfriamiento representado por la curva “2” hace referencia a la rapidez crítica de enfriamiento.

La forma de los diagramas T-T-T y la temperatura y el tiempo en la nariz se determinan mediante la competencia entre el incremento de la fuerza motriz para la nucleación (debido al incremento del subenfriamiento) y el decremento de la movilidad atómica (debido a la baja temperatura). Es posible calcular teóricamente la rapidez crítica de enfriamiento para diferentes aleaciones mediante la teoría de cinética de cristalización isotérmica [9].

1.2 Superaleaciones

Se denominan superaleaciones o aleaciones de alto rendimiento a un grupo de materiales o aleaciones metálicas de base níquel (Ni), cobalto (Co), hierro (Fe) y titanio (Ti) que presentan excelentes propiedades mecánicas a temperaturas elevadas, resistencia a la fluencia y resistencia a la oxidación.

Las superaleaciones se basan en elementos del Grupo VIII B y contienen grandes cantidades de elementos de aleación, por lo general consisten en diversas combinaciones de Fe, Ni, Co y Ti, así como cantidades pequeñas de W, Mo, Ta, Nb, Cr, y Al, con el fin de producir una combinación de alta resistencia a temperaturas elevadas, a la corrosión, a las vibraciones y a la termofluencia a temperaturas superiores a los 1000 °C. Típicamente las superaleaciones suelen tener una estructura o matriz austenítica de cristales cúbicos de cara centrada y su base es de aleaciones que contienen elementos como níquel, cobalto, titanio, o níquel-hierro. Las características aplicaciones y composiciones típicas de estos sistemas se describen en las tablas 1.2 y 1.3 [14-17].

Tabla 1.2. Principales características de aplicaciones de superaleaciones

Principales superaleaciones		Características	Aplicaciones
• Aleaciones níquel	base	Excelente resistencia mecánica.	• Reactores nucleares.
• Aleaciones cobalto	base	• Elevada resistencia a altas temperaturas (calor). • Buena resistencia al ataque del medio ambiente (incluyendo nitruración, carbonización, oxidación y sulfuración).	• Carcasas de bombas. • Motores eléctricos militares. • Plantas eléctricas. • Tubos intercambiadores de calor.
• Aleaciones titanio	base	• Excelente resistencia al Creep.	• Revestimientos de barrera térmica (TBC). • Turbinas de turbocompresores.
• Aleaciones base hierro		• Resistencia a la ruptura por estrés.	• Motores de gasolina.
• Combinaciones de estos elementos (como en el caso de las superaleaciones Inconel).		• Buena estabilidad metalúrgica (estabilidad en la superficie). • Expansión térmica muy útil. • Resistencia a la fatiga térmica. • Resistencia a la corrosión. • Buena resistencia a cargas elevadas. • Resistencia a las vibraciones. • Resistencia a la termofluencia (creep)	• Válvulas de asiento de los motores de pistón, tanto para los motores diesel como para los de gasolina (ya sea en la forma de una válvula de sólidos o como una válvula bimetalica). Ambientes ácidos o agua salada. • Industria marina. • Industria de procesos químicos y petroquímicos. • Industrias de gas y petróleo. • Ambientes extremos (alta temperatura). • Industria aeroespacial y aeronáutica.

Tabla 1.3. Propiedades y aplicaciones de aleaciones base Ni, Co, Ti y Fe.

Composición química	Propiedades	Aplicaciones	Ejemplos
<p>Aleaciones base Ni Los solutos esenciales de las superaleaciones base níquel son de aluminio y / o de titanio, con una concentración total que es típicamente menos del 10 por ciento atómico.</p>	<p>Son fácilmente deformables por su red fcc, poseen una excelente resistencia a la corrosión y a la oxidación a altas temperaturas, buena resistencia mecánica a elevadas temperaturas, alta conductividad eléctrica y propiedades magnéticas. Las superaleaciones base níquel tienen como objeto mejorar las características de tracción, fluencia, fatiga y estabilidad superficial del material.</p>	<p>Procesos industriales químicos y de petróleos, en cámaras de combustión, en alabes de turbinas de gas de aviones, en toberas, en la industria aeroespacial y en algunas baterías eléctricas</p>	<ul style="list-style-type: none"> • El Inconel (níquel-cromo-hierro) • El Hastelloy (níquel-molibdeno-hierro-cromo) o Nimonic (que incorpora al titanio). • El Duraníquel (níquel-aluminio) • El Permaníquel (níquel-cobalto-hierro-carbono-manganeso-silicio-titanio-magnesio)
<p>Aleaciones base Co</p>	<p>Estas superaleaciones presentan ventajas respecto a las de níquel, como la mayor temperatura de fusión, la superior resistencia a la corrosión y a la oxidación en caliente, debido al mayor contenido en cromo (del 20 al 30%), y en general mayor resistencia a la corrosión-fatiga. Son resistentes al choque térmico y pueden obtenerse por moldeo. El aluminio refuerza el comportamiento a la oxidación y a la corrosión.</p>	<p>Zonas de la cámara de combustión Alabes de la turbina cercanas a la cámara de combustión</p>	<p>Los elementos de adición más utilizados, cromo, tantalio, tungsteno, molibdeno y níquel, entran en solución sólida en la matriz cúbica centrada en las caras y contribuyen al reforzamiento a través de los efectos normales de endurecimiento por solución sólida</p>

Aleaciones base Ti	Tienen una combinación de resistencia y ligereza que no es asequible para cualquier otro sistema de aleación	Piezas estructurales de los aviones	TiAl Ti ₃ Al
Aleaciones base Fe	Desarrollan la fuerza de alta temperatura a través del fortalecimiento de la solución sólida, y la resistencia a la oxidación y a la corrosión es proporcionada por elementos como, el aluminio y el cromo	Barras, placas, laminas, tubos, y conexiones. Perfiles y barras. Tornillos, Tuercas, y válvulas	Aceros inoxidable auténticos reforzados con carburos (son aleaciones Fe-Ni-Cr)

1.3 Aleaciones magnéticas

Los materiales magnéticos impregnan numerosas actividades diarias en nuestras vidas. Son componentes esenciales de una diversidad de productos, incluidos discos duros que almacenan información de manera confiable en nuestras computadoras, imanes decorativos que mantienen la lista de compras pegada a la puerta del refrigerador, bicicletas eléctricas que aceleran nuestro viaje al trabajo, así como aerogeneradores para conversión de energía eólica en energía eléctrica. Mientras que los imanes permanentes requieren que se mantenga su magnetización incluso bajo la influencia de estímulos externos, los materiales magnéticos blandos pueden cambiar fácilmente su magnetización cuando las condiciones externas lo requieran [18].

1.4.1 Materiales magnéticos suaves y duros

Los materiales magnéticos son esenciales en la vida diaria moderna, ya que se utilizan en numerosas áreas, como la electrónica, equipos industriales y automóviles, como materiales de conversión de energía que impulsan dispositivos generadores, que convierten la energía cinética

en eléctrica, y motores, que convierten energía eléctrica a energía cinética [22-23]. La coercitividad es, con mucho, el parámetro más relevante que caracteriza el comportamiento de los materiales magnéticos. La propiedad intrínseca crucial que influye en la coercitividad es la anisotropía magnética presente en el material, la cual representa también la barrera de energía máxima que se debe superar durante la inversión de la magnetización después de la saturación [17]. Dado que en la mayoría de los materiales la inversión de la magnetización inicia con procesos de nucleación (es decir, formación de regiones en el material con la dirección opuesta a la saturación) y esta nucleación ocurre en regiones del material con propiedades magnéticas diferentes a la matriz principal del material (como pueden ser inclusiones, fases secundarias, defectos, fronteras de grano, variaciones en la morfología y tamaño del grano), las características microestructurales del material influyen de manera decisiva en su coercitividad magnética, por lo que el campo coercitivo H_c se considera una propiedad extrínseca del material. La coercitividad también está determinada por la magnitud del intercambio y las interacciones magnéticas dipolares, que influyen en el proceso de inversión de la magnetización después de la saturación. Según el valor de campo coercitivo que presenten, los materiales magnéticos se clasifican en dos grupos: materiales blandos y materiales duros.

1.4.1.1 Materiales magnéticos blandos

Los materiales magnéticos blandos generalmente tienen una alta permeabilidad magnética, por lo que se requiere que el material tenga baja coercitividad y alta magnetización. Se requiere una estructura magnética con una constante de anisotropía magnética K y una constante de magnetoestricción λ bajas porque esto facilita el movimiento de la pared de dominio y la rotación de la magnetización. Los materiales magnéticos blandos pueden ser de tipo metálico (metales puros como Fe, Co o Ni y sus aleaciones) y de tipo óxido (como las ferritas con estructura cúbica de tipo espinela) [14, 22-25].

Aplicaciones

Las aplicaciones de materiales magnéticos blandos aprovechan los cambios de flujo grandes (proporcionales a $\frac{\partial B}{\partial t} \sim \omega B_s B$) que ocurren con variaciones reducidas en el campo aplicado. Los materiales magnéticos blandos son utilizados en aplicaciones donde se requiere de una alta permeabilidad magnética como en transformadores grandes y pequeños, en inductores, motores y generadores y como sensores de campo en registros magnéticos o como medidores de tensión / deformación [11,25].

Tabla 1.4. Los usos de materiales magnéticos blandos se pueden clasificar de la siguiente manera:

Clasificación	Composición	Ejemplos
Multiplicadores de flujo de servicio pesado	Acero eléctrico (Bajo carbono y aleaciones de Si de hasta un 3 %)	Núcleos de transformadores, generadores y motores
Multiplicadores de flujo de trabajo ligero	Las aleaciones de níquel-hierro y las ferritas blandas	Núcleos de transformadores pequeños, inductores, etc. de propósito especial, que se utilizan principalmente en equipos electrónicos.
Componentes del sistema de microondas	Ferritas blandas y granates	[14]

Los materiales magnéticos amorfos y nanocristalinos se han estudiado desde los años 80's y sus aplicaciones se pueden encontrar en muchos tipos de productos industriales (Figuras. 1.4 y 1.5), tales como [26]: transformadores, motores y una amplia variedad de componentes magnéticos en sensores, electrónica de potencia, sistemas de control / gestión de energía eléctrica, equipos de telecomunicaciones y dispositivos de potencia por impulsos [3,27-28]. La amplia gama de aplicaciones surge de la naturaleza versátil de estos materiales que pueden proporcionar una inversión de magnetización rápida con pérdidas magnéticas mínimas. Actualmente, los materiales magnéticos suaves, como los aceros Si, las aleaciones amorfas a base de Fe y las aleaciones nanocristalinas a base de Fe [29,30,31] se utilizan en dispositivos y equipos de potencia, piezas y dispositivos electrónicos modernos que requieren una alta eficiencia. Especialmente para aplicaciones de baja frecuencia como transformadores de distribución, se requiere una alta densidad de flujo magnético operativo B_m con baja pérdida de núcleo para que el material logre

una alta efectividad. Las aleaciones nanocristalinas a base de Fe han llamado la atención por su alta permeabilidad ($\sim 10^5$), alto flujo de densidad de saturación ($\sim 1.5\text{T}$), baja pérdida de núcleo ($\approx 0.1\text{--}0.2\text{ W kg}^{-1}$ a 60 Hz y $1\text{--}2\text{ T}$) [26,30,32-25].

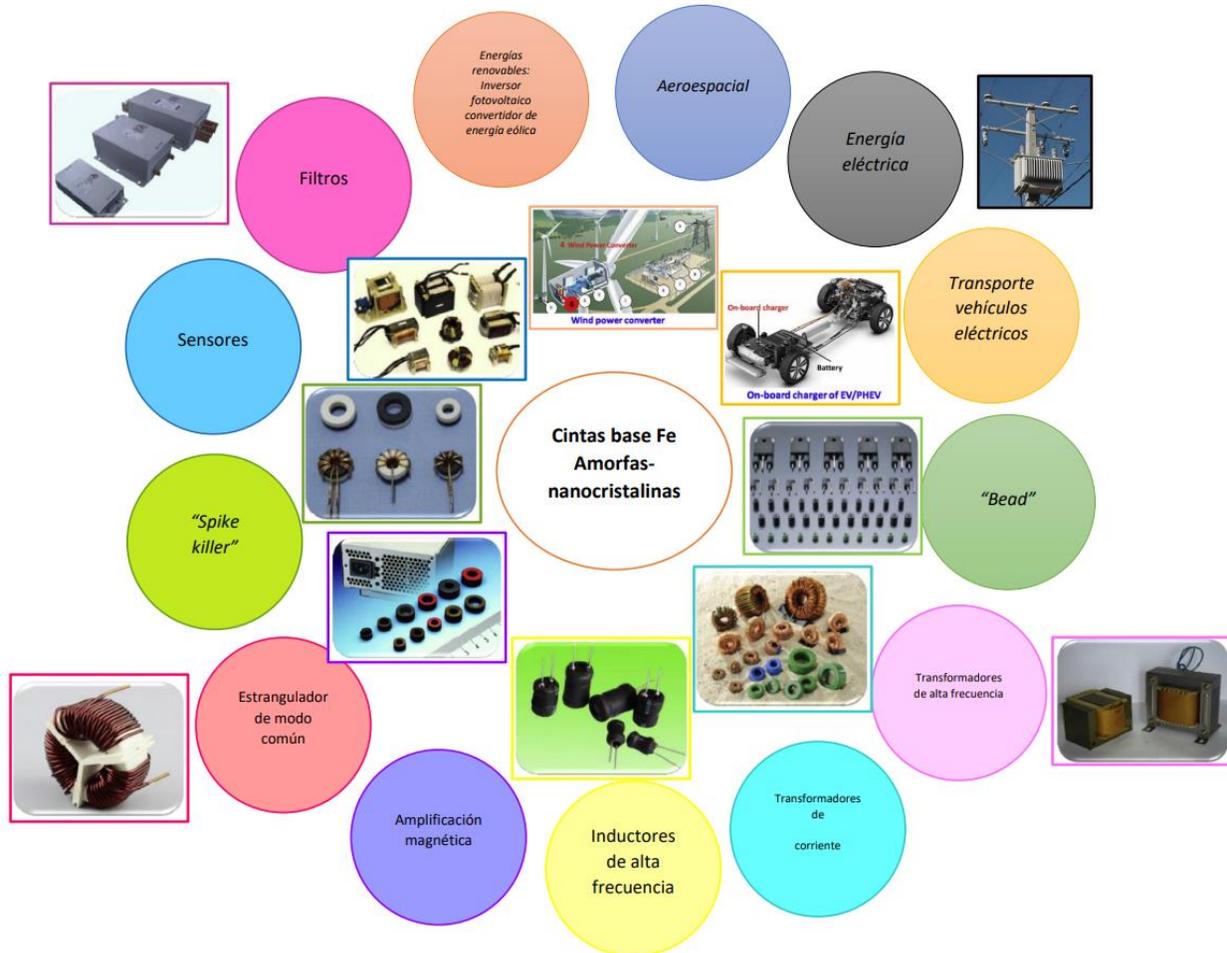


Figura 1.4. Aplicaciones de aleaciones base Fe nanocristalinas-amorfás.

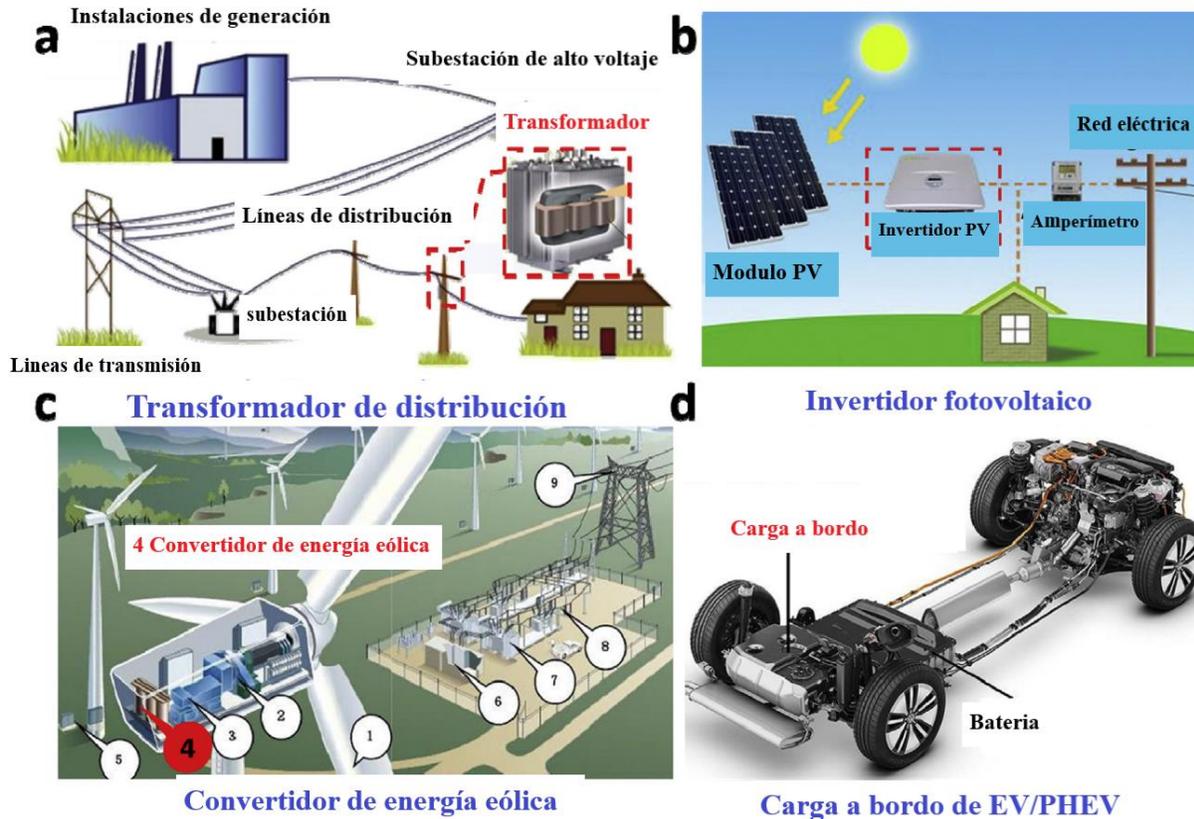


Figura 1.5. (a) Transformador de distribución; (b) inversor fotovoltaico; (c) convertidor de energía eólica, y (d) cargador de a bordo hecho de materiales magnéticos blandos amorfos-nanocristalinos (adaptada de la Ref [5]).

En los últimos años se han realizado numerosos estudios sobre la influencia de la composición en las propiedades magnéticas blandas de las aleaciones amorfas y nanocristalinas

A continuación, se describen características y algunos valores de propiedades magnéticas de una variedad de materiales magnéticos blandos (Tablas 1.5 y 1.6).

Tabla 1.5. Características de aleaciones magnéticas suaves más comunes

Aleación	Características
Fe-Si	La adición de Si resulta en un incremento de la permeabilidad magnética, menor pérdida magnética y un aumento sustancial de la resistividad eléctrica. Además, provoca una disminución de la magnetización por saturación y un aumento de la fragilidad.
Fe-Ni	Las constantes de anisotropía magnetocristalina y magnetoestricción K y λ pasan por cero cerca del 20% de Fe-Ni. La permeabilidad tiene un máximo de 21.5 %Fe-Ni. Esta aleación se llama Permalloy. La adición de una pequeña cantidad de Mo, Cr o Cu también es eficaz para suprimir la formación del orden direccional. Por lo tanto, Supermalloy, que contiene un 5% de Mo en un 79% de Fe-Ni, alcanza una permeabilidad muy alta sin templar. Otros efectos de agregar Mo son lograr las condiciones $K = 0$ y $\lambda = 0$ simultáneamente con la misma composición, y también aumentar la resistividad eléctrica en un factor 4.
Fe-Co	La magnetización de saturación en 0K tiene un máximo de aproximadamente 35% de Co-Fe. El valor máximo de saturación a temperatura ambiente se produce a aproximadamente un 40% de Co-Fe, donde K_1 pasa por cero, por lo que podemos esperar una alta permeabilidad.
Fe-Co-Ni	La característica única de esta aleación es su permeabilidad constante en una amplia gama de inducción magnética. [11][24]

Tabla 1.6. Propiedades magnéticas de sistemas suaves reportados

Sistema	Condiciones de tratamiento térmico (°C)	H_c (Oe)	T_c (°C)
Hierro	950	1	770
Hierro	1480	0.05	770
Fe-4%Si	800	0.5	690
Fe-3%Si	800	0.1	740
Permalloy	1050	0.05	600
78.5 Ni 21.5Fe	600 (Templado)		
Supermalloy	1300	0.002	400
5Mo, 79Ni, 16Fe			
Permendur	800	2	980
49 Co, 49Fe, 2V			[22,24]
NANOPERM	---	0.04	600
Fe-Zr-B-Cu			[27,36]
HITPERN	---	0.03	500
Fe-Co-(Zr,Nb,Hf,Ni)			[37]
Cu-B			
NANOMETFe-Si-B-P-C	---	0.06	325-405
			[38,39]

1.4.1.2 Materiales magnéticos duros

Los imanes permanentes son componentes críticos en muchas tecnologías modernas que involucran generación y conversión de energía. Recientemente, los imanes permanentes se utilizan ampliamente en tecnologías avanzadas que incluyen vehículos eléctricos, molinos de viento, dispositivos de memoria, transporte de levitación magnética y aparatos de bioma (incluidas máquinas de imágenes por resonancia magnética, marcapasos, etc.) [40].

Los materiales magnéticos duros también se denominan imanes permanentes y se caracterizan por presentar una magnetización de remanencia alta y una alta densidad de energía $(BH)_{\max}$ (figura 1.6). Por lo tanto, estos materiales deben poseer principalmente una alta anisotropía magnética como propiedad intrínseca. Requieren además de una excelente estabilidad química, una alta resistencia mecánica y resistencia al calor y a la corrosión. Los materiales de imán permanente se pueden clasificar en términos generales como imanes de metal o imanes de óxido. Los imanes de metal se dividen en imanes de tierras raras, como los imanes de Nd-Fe-B y los imanes de Sm [11, 23,41]

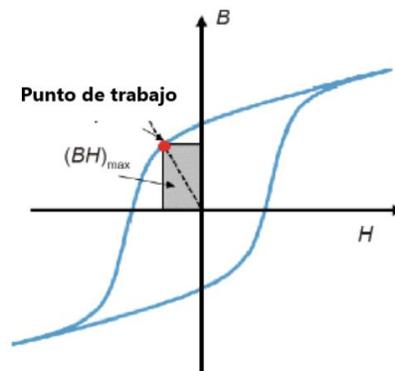


Figura 1.6. Ciclo $B(H)$ de un imán permanente donde su campo interno actúa sobre el imán. (Adaptado de referencia[42])

Los imanes permanentes de tipo $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ tienen el producto energético más alto hasta 60 MGOe ($477,5 \text{ kJ} / \text{m}^3$) (Matsuura, 2006). En comparación con el $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, los imanes permanentes basados en SmCo muestran una temperatura de Curie alta (hasta $800 \text{ }^\circ\text{C}$) y productos de energía moderada 30 MGOe ($238,7 \text{ kJ} / \text{m}^3$) (Niarchos et al., 2015). Estos dos tipos de imanes permanentes de tierras raras se utilizan ampliamente en las aplicaciones actuales. Sin embargo, los elementos

de tierras raras son costosos con un alto riesgo de suministro. Investigadores de todo el mundo han asumido este desafío, centrándose en posibles soluciones, como cambiar a imanes permanentes completamente libres de tierras raras. Para abordar los problemas anteriores, se han investigado o re-investigado muchos materiales magnéticos duros libres de tierras raras nuevos y prometedores, como FePt, MnBi, FeNi, Co-carburo, nitruro de Fe, ZrCo₁₁ y HfCo₇ (Li et al., 2016). Niarchos et al., 2015; Park, 2016; Ronning y Bader, 2014; Sellmyer et al., 2013) [43-45].

Aplicaciones

Los imanes duros se utilizan en muchos motores y actuadores; también encuentran aplicaciones en generadores de microondas y lentes para máquinas de partículas cargadas [25]. En la tabla 1.7 se resumen sus aplicaciones más importantes.

Tabla 1.7. Propiedades magnéticas de aleaciones

Categoría	Aplicaciones
Automotriz	Motores de arranque, Sistemas de frenos antibloqueo (ABS), Accionamientos de motor para limpiaparabrisas, Inyección bombas, ventiladores y controles para ventanas, asientos, etc., altavoces, frenos de corrientes parásitas, alternadores.
Telecomunicaciones	Altavoces, Micrófonos, Timbres telefónicos, Captadores electroacústicos, Interruptores y relés.
Procesamiento de datos	Unidades de disco y actuadores, motores paso a paso, impresoras.
Electrónica de potencia	Motores de CC para duchas, lavadoras, taladros, accionamientos de CC de baja tensión para aparatos inalámbricos, Altavoces para TV y audio, Dispositivo de corrección y enfoque del haz de TV, Unidades de disco compacto, ordenadores domésticos, grabadoras de vídeo, relojes.
Electrónica e instrumentación	Sensores, interruptores sin contacto, espectrómetro de RMN, energía disco medidor, transductores electromecánicos, tubos de campo cruzado, dispositivo de disparo de transferencia de flujo, amortiguadores.
Industrial	Motores DC para herramientas magnéticas, Robótica, Separadores magnéticos para extracción de metales y minerales, cojinetes magnéticos, accionamientos de servomotores, aparatos de elevación, frenos y embragues, medidores y equipo de medición.
Astro espacial	Rodamientos sin fricción, motores paso a paso, acoplamientos, instrumentación, Tubos de ondas viajeras, brújula automática.
Bioquirúrgicos	Dentaduras postizas, Ortodoncia, Ortopedia, Cierres de heridas, Sellos de estómago, Repulsión collares, sondas ferromagnéticas, separadores de células cancerosas, corazones artificiales magnetomotores, RMN / RMN escáner corporal.[46][40]

Tabla 1.8. Propiedades magnéticas de varios imanes permanentes.

Sistema	Tratamiento térmico (°C)	B_r (T)	H_c (Oe)	$(BH)_{max}$ (GOex10 ⁶)
Acero W 0.7C,0.3Cr,6W	850 (Temple)	1.0	70	0.31
Acero 0.35%Cr 0.9C,3.5Cr	830 (Temple)	0.98	60	0.27
Acero 15%Co 1.0C,7Cr,0.5Mo,15Co	1150A(Temple), 780 1000(Temple)	0.82	180	0.6
Acero KS 0.9C, Cr, 4W, 35Co		0.9	250	1.0
Acero MT 2.0C, 8.0Al		0.6	200	0.45
Imán MK 16Ni, 10Al, 12Co, 6Cu		0.8	560	1.6
Alnico5 14Ni, 8Al, 24Co, 3Cu	1430 600	1.2	550	5.0
Fe-Cr-Co 28Cr, 23Co, 1Si	600-540	1.3	580	5.3
Pt-Fe 78Pt		0.58	1570	3.0
Pt-Co 23Co, 77Pt		0.45	2600	3.8
Ferrita de Ba BaO.6Fe2O3		0.2	1500	1.0
MnAl 70Mn, 30Al, 0.7C		0.58	3300	4.2
SmCo ₅		0.93	9000	20.9
MnBi	800(Temple)		10000	7.7
MnAl				8.04
Sm ₂ (Co,Fe) ₁₇		1.5		60
Nd ₁₅ Fe ₇₇ B ₈		1.23	12000	Nd ₁₅ Fe ₇₇ B ₈ [22,24, 47-48]

1.5 Aleaciones Fe₇₀Al₃₀

1.5.1 Antecedentes

El interés por estas aleaciones aumentó después de 1930, cuando se descubrió su excelente resistencia a la oxidación. Los aluminuros de hierro, Fe₃Al y FeAl, son intermetálicos, que además de la buena resistencia a la oxidación ofrecen una excelente resistencia a la sulfuración y un costo potencialmente menor en comparación con muchos otros materiales de alta temperatura. Además, tienen densidades que son aproximadamente un 30% más bajas que los materiales estructurales comerciales de alta temperatura, como el acero inoxidable o las superaleaciones a base de Ni. También se ha encontrado que se pueden obtener aleaciones de Fe-Al con diferentes propiedades magnéticas y físicas variando la composición y sus tratamientos térmicos. Sin embargo, la ductilidad limitada a temperatura ambiente y la disminución de la resistencia por encima de 600 °C siguen siendo inconvenientes que limitan su explotación para estructuras [49-50]

Estas ventajas han dado lugar a sus usos potenciales, incluidos elementos calefactores, accesorios de hornos, tuberías de intercambiadores de calor, filtros de gas y metal porosos sinterizados, componentes de válvulas para automóviles y otros industriales, sustratos de convertidores catalíticos y componentes para aplicaciones de sales fundidas que implican proceso de calentamiento a alta temperatura [51]. A pesar de la relativa simplicidad de las aleaciones binarias Fe-Al tanto en la composición como en la estructura (hasta 70 at. % Al, estas aleaciones tienen una estructura bcc), sus propiedades electrónicas y características magnéticas han sido objeto de numerosas investigaciones experimentales y teóricas [52]. Se sabe que las aleaciones de Fe-Al que contienen 22-31 en% de Al exhiben varias propiedades atractivas que las convierten en materiales potenciales para aplicaciones estructurales y magnéticas [50,53] .

1.5.2 Diagrama de fases y estructura cristalina

Pequeños cambios en el contenido de Fe de la aleación (menos de 1 at. %) Inducen grandes cambios en su comportamiento magnético. Para explicar estos comportamientos se debe tener en cuenta la íntima relación entre microestructura y magnetismo; de hecho, esto está relacionado con el hecho de que el lado rico en hierro del diagrama de fases FeAl (ver fig. 1 a)) presenta tres fases principales: D03 ordenadas y B2, y A2 desordenadas. Por esta razón, las aleaciones intermetálicas FeAl ricas en Fe se consideran un "campo de prueba" para probar teorías e hipótesis del magnetismo fundamental. La Figura 1.7 muestra las tres estructuras mencionadas anteriormente [51, 54-56].

Dependiendo de la temperatura, se puede disolver hasta un 45% de Al en la solución sólida de bcc (Fe, Al) desordenada, que generalmente se denota por su símbolo de Strukturbericht, A2. Mientras que los átomos de Al agregado reemplazan estadísticamente a los átomos de Fe. En la fase A2 que es una solución sólida, los átomos de Fe y Al se distribuyen al azar en las posiciones cristalográficas de una estructura bcc. Para la fase FeAl ordenada en B2 es una estructura CsCl, con una composición estequiométrica de Fe₅₀Al₅₀, las esquinas de la celda unitaria cúbica están completamente ocupadas por átomos de Fe, mientras que los átomos de Al están ubicados en las posiciones centrales. La red de la fase Fe₃Al ordenada en D03 consta de cuatro subredes cúbicas centradas en las caras que se interpenetran. Sin embargo, en este caso, la estructura ideal se forma a partir de celdas con átomos de Al o Fe que se alternan periódicamente en el centro de la celda cúbica (ver Figura 1b), y la estructura D03 resultante tiene una red fcc. Muchas publicaciones afirman que las aleaciones investigadas están basadas en Fe₃Al o FeAl. Estas denominaciones generalmente se refieren a contenidos de Al entre (a) aproximadamente 25 y 35 at% y (b) aproximadamente 35 y 52 at%, respectivamente [49] . Sin embargo, como muestra la Figura 1.7 mostró, las aleaciones basadas en Fe₃Al se convertirán en FeAl ordenado B2 o incluso las aleaciones A2 (Fe, Al) desordenadas y las aleaciones basadas en FeAl se volverán A2 desordenadas (Fe, Al) con el aumento de temperatura [57,58].

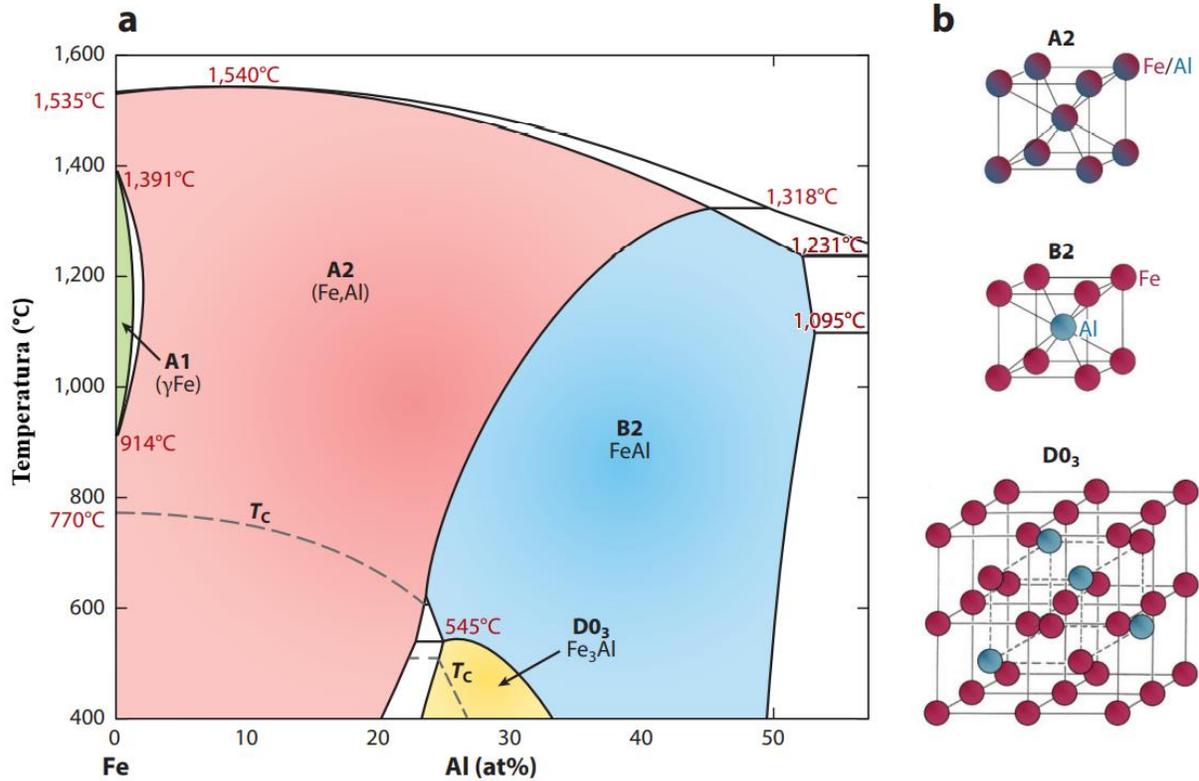


Figura 1.7 (a) La parte rica en Fe del diagrama de fase Fe-Al que muestra los campos de fase extendidos de la solución sólida con desorden A2 (Fe, Al), solución sólida con orden B2 (FeAl) y solución sólida con orden D03 (Fe₃Al). T_c es la temperatura ferromagnética de Curie. (b) Las celdas unitarias de las tres estructuras cúbicas (Fe, rojo; Al, azul; Fe o Al, violeta sombreado). (Modificado de referencia [57])

1.5.3 Propiedades magnéticas

A temperatura ambiente, el Fe-Al es ferromagnético hasta un contenido de Al de aproximadamente 32% at. La temperatura de Curie ferromagnética T_c de la solución sólida de A2 (Fe, Al) disminuye de 770 °C para Fe puro a 600 °C a 23-at% Al, y T_c de D03 Fe₃Al disminuye de 508 °C a 24-at% Al a -273,2 °C (0 K) a aproximadamente 32 at% de Al. El momento magnético promedio por átomo disminuye al realizar la aleación con el Al no magnético. En el estado A2 desordenado, la cantidad de reducción puede describirse bien mediante un modelo de dilución simple, mientras que la aparición del orden D03 da como resultado una disminución significativamente más fuerte en el momento por átomo. B2 FeAl no es ferromagnético porque, debido al alto contenido de Al y al orden de B2, el número de vecino cercanos de átomos de Fe que rodean un átomo de Fe ya no

son suficientes para producir un momento ferromagnético. Sin embargo, al introducir algún desorden en una aleación B2 FeAl, se pueden producir regiones en la red con suficientes vecinos cercanos de átomos de Fe para dar como resultado cierta magnetización espontánea. Elskovok reporta que para lingotes de 25 g tratados térmicamente durante una hora a 1100 °C un campo coercitivo de 600 Oe para la estructura DO3 y de 400 Oe para B2 [52]. La temperatura de Curie reportada por Schmool es de 520 K [59] y una magnetización de saturación de 153 emu/g [53]. Para una composición de Fe₈₁Al₁₉ $M_s=191$ emu/g y $H_c=51$ Oe [60-64].

Estas aleaciones muestran un efecto importante que vale la pena mencionar: magnetostricción, es decir, cambio de las dimensiones de la muestra en respuesta a un campo aplicado. Esta propiedad hace que las aleaciones de Fe-Al sean interesantes debido a su uso potencial como dispositivos sensores de bajo costo. Las mediciones de magnetostricción a temperatura ambiente de las aleaciones de Fe-Al indicaron un aumento de cinco veces en la magnetostricción con adiciones de Al hasta una 30 at.%. [60] Por otro lado, se encontraron valores de magnetostricción más altos para las cintas templadas rápidamente. Estos últimos trabajos concluyen que la magnetostricción de este sistema es muy dependiente del tratamiento térmico (y por tanto, de la estructura), de la temperatura y de la composición. [17,18]

1.5.4 Aplicaciones

A pesar de las atractivas propiedades de los aluminuros de hierro (es decir, excelente resistencia a la corrosión y al desgaste y comparativamente baja densidad) y su atractivo económico, se han realizado pocas aplicaciones. Aunque muchas de las aplicaciones obvias se han explorado a escala industrial, pocas de estas empresas están documentadas. El uso de Pyroferal se detuvo cuando los elementos estratégicos para la producción de aceros inoxidables volvieron a estar disponibles después del final de la Segunda Guerra Mundial. Pyroferal se utilizó principalmente en equipos de hornos industriales, por ejemplo, para tostar o carburar pirita; en la industria del aluminio; y para piezas de turbina fundidas. Todas estas aplicaciones han sido revisadas. Las piezas del turbocompresor y las válvulas de escape se han explorado ampliamente y producido para aplicaciones de automoción. Los discos de freno podrían ser otra aplicación interesante, aunque

una sola pieza de evidencia publicada no está a favor de esta aplicación. Además, se ha investigado hasta cierto punto el uso de aluminuro de hierro como materiales de cuchillas de corte para cubiertos o aplicaciones de corte industrial. La NASA también ha identificado aluminuros de hierro como un posible material de ingeniería lunar, ya que se acumula como un subproducto de la producción de oxígeno y silicio en la luna. Entre las aplicaciones funcionales, los elementos filtrantes de aluminuro de hierro sinterizado para la limpieza de gases calientes están disponibles comercialmente y actualmente se está investigando el filtrado de humos a alta temperatura para la separación de óxidos de arsénico y antimonio. Más recientemente, se han explorado las diferentes fases de aluminuro de hierro como catalizadores. El $D03\text{ Fe}_3\text{Al}$ dopado con rutenio se ha considerado para la electrosíntesis de clorato de sodio y $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ como catalizador de semi hidrogenación activo y selectivo. Falta de resistencia a altas temperaturas y ductilidad limitada a temperatura ambiente, ambos de que no han sido resueltos por conceptos clásicos de aleación como el refuerzo con carburos, hasta ahora han excluido el uso más amplio de aleaciones a base de aluminuro de hierro. Los nuevos conceptos de aleación combinados con la necesidad de materiales más baratos, más sostenibles y resistentes al calor han evocado considerables intereses de las industrias nuevamente. Se están realizando varios esfuerzos para (re) evaluar el uso aleaciones a base de aluminuro de hierro para aplicaciones aeronáuticas, automotrices, navales y de conversión de energía [57].

1.6 Aleaciones Co-Zr

1.6.1 Antecedentes

Los materiales magnéticos se han convertido en una parte esencial de la vida cotidiana durante el siglo pasado. Desempeñan un papel importante en diversas áreas de aplicaciones como la automoción, telecomunicaciones, almacenamiento de datos, aplicaciones médicas, industria militar, aeroespacial y de energía eléctrica, incluida la generación, transmisión y distribución [67]. La magia de los imanes permanentes (IP) es que no requieren un suministro continuo de energía eléctrica u otras formas de energía para mantener su campo magnético. Los IP se utilizan en una amplia variedad de dispositivos, incluidos dispositivos electrónicos (p. Ej., Teléfonos móviles y dispositivos de audio), motores y generadores (p. Ej., Motores de automóviles híbridos y turbinas eólicas), procesamiento de datos (p. Ej., Unidades de disco duro) y dispositivos médicos (p. Ej., imágenes por resonancia magnética), e incluso en electrodomésticos en general (por ejemplo, lavadoras) [68]. Desde ese momento, el desarrollo en imanes permanentes ha sido exponencial. La figura 1.8 muestra la evolución de estos.

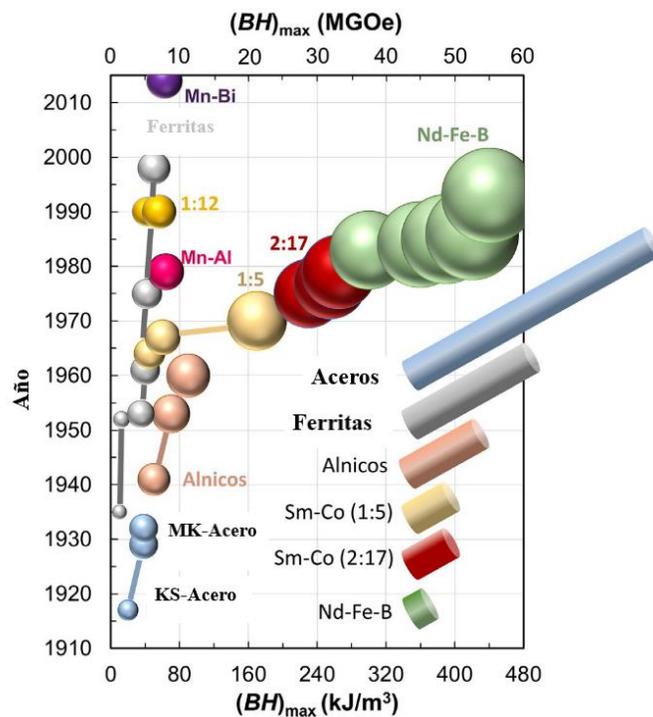


Figura 1.8 Desarrollo de imanes permanentes (Adaptado de referencia [68])

A lo largo de la primera mitad del siglo XX, la mayoría de los IP eran aleaciones a base de Fe, siendo los aceros los únicos materiales IP conocidos. Después fueron reemplazados por compuestos intermetálicos y óxidos. La primera mejora en el $(BH)_{\max}$ se logró con los Alnicos. Los imanes de Alnico fueron uno de los primeros imanes modernos de “partículas finas” descubiertos por Mishima. En 1950, los laboratorios de Philips patentaron los primeros imanes cerámicos comerciales basados en ferritas hexagonales $MFe_{12}O_{19}$ ($M=Sr, Ba$) [68-69].

El siguiente avance llegó con los compuestos basados en tierras raras (RE). Primero, en la década de 1960 con el descubrimiento del $SmCo_5$ y más tarde con los compuestos $Nd_2Fe_{14}B$. Desde su descubrimiento, se han producido comercialmente imanes de Nd-Fe-B con un (BH) máximo superior a 55 MGOe (440 kJ/m^3). Desde 1987, se inició una búsqueda de compuestos ternarios ricos en Fe que podrían usarse como alternativas para aplicaciones de IP. Una de las alternativas fue la familia $REFe_{12-x}M_x$ ($M=Al, Ti, V, Cr, Mo, W$ y Si), también conocida como compuestos de tipo 1:12 porque cristalizan en la estructura tetragonal $ThMn_{12}$. Hasta ahora, $Sm(Fe, M)_{12}$ y $RE(Fe, M)_{12}N_x$ ($RE=Nd, Pr$) han mostrado las propiedades magnéticas más altas. Sin embargo, el mercado inestable de los elementos de RE ha alentado recientemente la investigación sobre materiales magnéticos permanentes libres de RE. Entre la lista de alternativas, los compuestos a base de Mn, con estructura uniaxial, son candidatos potenciales para obtener valores máximos de (BH) en el rango de 10–40 MGOe ($80\text{--}320 \text{ kJ/m}^3$). Las propiedades de estos compuestos no son comparables con el Nd-Fe-B, pero parecen ser buenas promesa para imanes con propiedades de grado medio. Actualmente, se sugieren tres tipos de aleaciones basadas en Mn, $MnAl$, $MnBi$ y $MnGa$. [43,40,68,70]

1.6.2 Sistemas CoZr

En las últimas décadas, las aleaciones que contienen tierras raras (RE) se han estudiado exhaustivamente para el desarrollo de nuevos materiales magnéticos permanentes debido a sus excelentes propiedades magnéticas intrínsecas. Por lo que la demanda de imanes permanentes de tierras raras aumenta rápidamente y conduce a la escasez y al aumento de precios de los elementos

de tierras raras. Por lo tanto, es importante explorar los materiales magnéticos permanentes libres de RE que son posibles para aplicaciones industriales [71].

Los productos de energía máxima de los imanes permanentes de Nd-Fe-B se han mejorado hasta el punto de alcanzar sus limitaciones prácticas. Por tanto, se espera que se desarrollen imanes permanentes nuevos y más potentes. Uno de los candidatos para los nuevos materiales magnéticos permanentes son las aleaciones de Co-Zr debido a su anisotropía magnetocristalina grande ($1,1 \text{ MJ} / \text{m}^3$) junto con T_c alta [$500 \text{ }^\circ\text{C}$ (773 K)], y una M_s de 60 emu/g . En teoría, el compuesto es capaz de producir un $(BH)_{\text{máx.}}$ De $23,5 \text{ MGOe}$ ($188 \text{ kJ} / \text{m}^3$). Aunque se han realizado numerosos intentos para mejorar las propiedades magnéticas de las aleaciones de Co-Zr optimizando las condiciones de recocido de las cintas obtenidas por “*melt-spinning*”, estas aún no son comparables con las de las aleaciones que contienen tierras raras. El producto de energía máxima de las aleaciones del sistema Co-Zr se ha mejorado a $4,7 \text{ MG Oe}$ a través de “*melt-spinning*” seguido de tratamiento térmico. Y estos son comparables con las ferritas duras [43,72-73].

1.6.3 Estructura y diagrama de fases

La identificación correcta de las fases de Co-Zr puede ser importante para comprender el mecanismo de endurecimiento magnético en los materiales de imán permanente a base de Co dopado con Zr. [74]. Recientemente, la atención se ha centrado en el compuesto intermetálico de $\text{Co}_{11}\text{Zr}_2$. Un informe reciente de Gao, Wan y Hadji-panayis (1990) sugirió que esta fase da lugar a la alta coercitividad en las cintas Co-Zr-B-Si. Stroink, Stadnik, Viau & Dunlap (1990) encontraron que una nueva fase cristalina de composición ZrCo_5 es la fase magnética dura en Zr-Co-B procesado por “*melt-spinning*”. Basándose en la difracción de rayos X, sugirieron que esta fase tiene la estructura ZrNi_5 (cúbica centrada en la cara, $a = 0,67 \text{ nm}$). Un trabajo similar de Ishikawa y Ohmori (1990) sobre aleaciones de Zr-Co y Zr-Co-B rápidamente templadas y materiales de Zr-Co en bulto reveló que la fase magnética dura es el compuesto intermetálico de $\text{Co}_{11}\text{Zr}_2$ [75].

Se ha propuesto que la fase $\text{Co}_{11}\text{Zr}_2$ es la fórmula correcta para la fase dura magnética y además es idéntica a la fase Co_5Zr . De acuerdo con el diagrama de fases (figura 1.9), la fase $\text{Co}_{11}\text{Zr}_2$ se forma a través de una reacción peritética a 1270 °C (1543 K) a aproximadamente 15,4% de Zr; por lo tanto, se requiere un control preciso de la composición y un enfriamiento rápido después de la formación de la aleación para lograr una alta pureza de fase [68]. Esto también confirma que la fase $\text{Co}_{11}\text{Zr}_2$ está en equilibrio, solo en una composición única (línea vertical roja sólida), mientras que la fase Co_5Zr es metaestable [73,76-77].

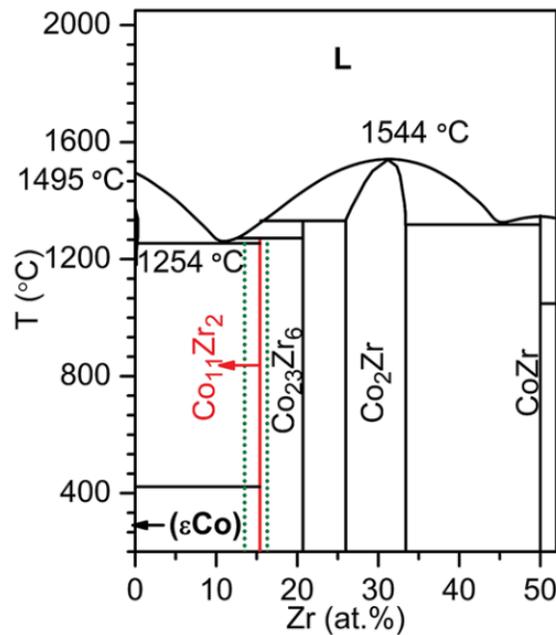


Figura 1.9. Diagrama de fases Co-Zr. (Modificado de la referencia [77])

$\text{Co}_{11}\text{Zr}_2$ cristaliza en estructuras cúbicas, ortorrómbicas y romboédricas, pero solo la fase romboédrica, que se prevé que sea metaestable mediante cálculos de energía de formación, conduce a una coercitividad significativa que recuerda a la de SmCo_5 . El $\text{Co}_{11}\text{Zr}_2$ romboédrico es una fase de alta temperatura, mientras que la fase ortorrómbica es más estable a bajas temperaturas. Por lo tanto, el $\text{Co}_{11}\text{Zr}_2$ romboédrico se puede producir enfriando la mezcla fundida siempre que la velocidad de temple sea lo suficientemente alta. Cuanto mayor es la velocidad de extinción, mayor es el contenido de $\text{Co}_{11}\text{Zr}_2$ romboédrico y más refinada es la microestructura por lo que se

mejora la coercitividad. Se han empleado ampliamente procesos de solidificación rápida para preparar las muestras de $\text{Co}_{11}\text{Zr}_2$.

1.6.4 Métodos de procesamiento

La solidificación rápida durante el “*melt-spinning*” ayuda a suprimir la formación de fases secundarias y también el proceso desarrolla nanoestructura en las muestras. Como resultado, se obtuvieron valores altos de H_c en cintas solidificadas rápidamente en comparación con sus aleaciones homólogas en bulto. Factores como la microestructura, el tamaño de grano y los componentes de fase de la aleación influyen fuertemente en las propiedades magnéticas, donde todos estos factores dependen del contenido de Zr, los aditivos de la aleación, las condiciones de procesamiento y las temperaturas de tratamiento térmico[68]. Sin embargo, en la práctica se encuentra que los métodos de procesamiento estándar conducen a la formación de fases secundarias como Co y $\text{Zr}_6\text{Co}_{23}$ que tienen anisotropías magnetocristalinas bajas durante el proceso de enfriamiento [76,78].

1.6.5 Aditivos metálicos

Los aditivos metálicos como Ti, Si o Mo facilitan la formación de la fase magnética dura y disminuyen tanto el tamaño de grano medio como la cantidad de la fase Co blanda. La adición de Si y B tiene un efecto similar. En particular, se ha encontrado que la adición de boro aumenta la coercitividad de los materiales de Zr-Co rápidamente templados [45,79-80].

Se ha encontrado que el enfoque de sustitución elemental es eficaz para mejorar el H_c . Se descubrió que la sustitución de B y C en las aleaciones de Zr-Co mejoraba el H_c y la magnetización, respectivamente, hasta una pequeña concentración de 2% at%. Al igual que B y C, la sustitución de Si y Ti también aumentó el H_c hasta un valor máximo de 4 kOe (318kA / m). La adición de Mo promovió la formación de la fase $\text{Co}_{11}\text{Zr}_2$, aumentó su fracción de volumen y condujo a un tamaño de grano más refinado.

La sustitución de Si y B facilitó un refinamiento del tamaño de grano y se observó un tamaño de grano de 10-30 nm en las cintas. A continuación, se resumen las propiedades magnéticas y fases de sistemas CoZr.

Tabla 1.9 Propiedades magnéticas de Sistemas Co-Zr

Sistema	Condiciones de Síntesis	Tratamientos térmicos	Fases Presentes	Propiedades magnéticas	Ref.
Co ₈₀ Zr ₁₈ B ₂	-Fundiciones en arco eléctrico bajo atmosfera de Ar. -Melt-spinning con un orificio del crisol de 0.6mm y una velocidad de la rueda de 40 m/s	500, 600, 700 y 800 °C por una hora.	Co ₂₃ Zr ₆ Co ₃ ZrB ₂ (500-600) Co ₅ Zr (Metaestable) Co ₁₁ Zr ₂ (700-800 °C)	T _c =180 °C 500 °C H _c =5 KOe a 550 °C	[77]
Co ₈₀ Zr ₁₈ B ₂	Fundiciones en arco eléctrico bajo atmosfera de Ar. -Melt-spinning velocidad de la rueda de 45 m/s	---	Co Co ₅ Zr	σ _r =49 emu/g H _c =4.1kOe (BH) _{max} =5.1MG Oe	[81]
Co ₈₀ Zr ₁₆ B ₄	Fundiciones en horno de inducción -Melt-spinning velocidad de la rueda de 48 m/s y tamaño del orificio de 0.61 o 0.81mm)		Co ₅ Zr	H _c =2.68 KOe (BH) _{max} =2.1MG Oe	[82]
Zr ₁₆ Co _{84.5} Mo _{1.5} B ₁	-Melt-spinning velocidad de la rueda de 30 m/s	-----ST	Co ₁₁ Zr ₂ Co	T _c =720 K H _c =5.4 KOe (BH) _{max} =4.1MG Oe	[79]
Zr ₂ Co _{10.6}	Horno de inducción	1273 K por 3 días	Co ₁₁ Zr ₂ Co	-----	[83]
Zr ₁₆ Co _{84-x} Mo _x (x=1.5)	Fundición en horno de arco Melt-spinning velocidad de la rueda de 55 m/s		Co ₁₁ Zr ₂ ortorrómbica y romboedrical	H _c =2.9KOe T _c =720K (BH) _{max} = 4.2 MGOe	[84]
Co ₈₀ Zr ₁₈ B ₂	Melt-spinning SPS (spark plasma sintering) sinterizado a 873 K	---	Co ₂₃ Zr ₆ Co ₅ Zr	H _c = 4.3 KOe (BH) _{max} = 6 MGOe	[85]

$Zr_{16}Co_{78-x}Mo_xSi_3B_3$ ($x=5$)	Melt-spinning velocidad de la rueda de 40 m/s	----	$Co_{11}Zr_2$ romboedro al	$H_c = 7.9$ KOe	[86]
$Co_{80}Zr_{18-x}M_xB_2$ ($M= Si$; $x=1$)	Melt-spinning velocidad de la rueda de 40 m/s	----	$Co_{23}Zr_6$ Co_5Zr Co	$H_c = 4.5$ KOe $(BH)_{max} = 5.3$ MGOe $T_c = 458$ °C	[87]
$Co_{80}Zr_{20}$	Melt-spinning velocidad de la rueda de 40 m/s Orificio del crisol 0.6 mm	873 K 1 hora	$Co_{23}Zr_6$ Co_5Zr Co	$H_c = 3$ KOe $T_c = 780$ °C $M_s = 60$ emu/g	[88]
$Zr_{18}Co_{80}B_2$	Melt-spinning velocidad de la rueda de 20 m/s	-----	$Co_{23}Zr_6$ $Co_{11}Zr_2$	$H_c = 3.7$ KOe $T_c = 500$ °C	[89]
$Co_{80}Zr_{16}B_4$	Melt-spinning velocidad de la rueda de 27 m/s	----	----	$H_c = 3.3$ KOe $M_s = 58.2$ emu/g $(BH)_{max} = 5.5$ MGOe	[90]
Zr_xCo_{100-x} $x = 14.5-27$	Horno de arco	1150 °C 1 hora	$Co_{23}Zr_6$ $Co_{11}Zr_2$	$T_c = 490$ °C	[74]
$Co_{80}Zr_{16}B_4$	Horno de induccion	800 °C y temple en agua	$Co_{23}Zr_6$ $Co_{11}Zr_2$ Co_5Zr	----	[91]
$Zr_{17-x}Ti_xCo_{83}$ ($x = 2$)	Melt-spinning velocidad de la rueda de 40 m/s	----	Co $Co_{2,9}Zr$	$T_c = 820$ K $H_c = 2.7$ KOe	[92]
$Zr_{18}Co_{82-y}Si_y$ ($y = 2$)	Melt-spinning velocidad de la rueda de 40 m/s	----	$Co_{11}Zr_2$ ortorrómbica Co	$T_c = 810$ K $H_c = 4.1$ KOe	[92]
$Co_{80}Zr_{20-x}B_x$ ($x=2$)	Melt-spinning velocidad de la rueda de 40 m/s Orificio del crisol 0.6 mm	600 °C por 1 h	$Co_{23}Zr_6$ Co Co_5Zr	$H_c = 4.43$ KOe $(BH)_{max} = 4.74$ MGOe	[93]
Zr_xCo_{100-x} ($x = 18$)	Melt-spinning velocidad de la rueda de 45 m/s		$Co_{23}Zr_6$ $Co_{11}Zr_2$ Co	$H_c = 3$ KOe $(BH)_{max} = 4.8$ MGOe	[94]

ZrCo _{5.1}	Horno de inducción Melt-spinning velocidad de la rueda de 10-20 m/s	1150 °C por 1 h	ZrCo _{5.1} Ortorrom bica Romboed rico	----	[95]
Zr ₁₆ Co ₇₄ Mo ₄ Si ₃ B ₃	Melt-spinning velocidad de la rueda de 16 m/s	600 °C por 90 minutos	Co ₁₁ Zr ₂ Romboed rico	T _c = 670 K H _c = 9.7 KOe	[96]
Co _{70-x} Fe _x Zr ₁₀ B ₂₀ (x=14 at %) Co _{72-x} Fe _x Zr ₈ B ₂₀ (x=16 at %)	Melt-spinning	---	----	H _c =9A/m H _c =8A/m	[97]
Co ₇₂ Zr ₈ B ₂₀	Melt-spinning velocidad de la rueda de 25 m/s	630 °C por 10 minutos	Co Zr B ₁₂ Zr	H _c =925 Oe	[98]
Zr ₁₈ Co _{82-x} Mo _x (x=5)	Melt-spinning velocidad de la rueda de 40 m/s	500-630 °C por 30 minutos	Co Co ₅ Zr	H _c =4.1 KOe T _c = 450 °C	[73]
Co ₈₀ Zr ₁₆ Mo ₂ B ₂	Melt-spinning velocidad de la rueda de 40 m/s	600 °C	Co Co ₅ Zr Co ₂₃ Zr ₆	H _c =7 KOe (BH) _{max} = 2.85 MGOe	[99]

Referencias

- [1] D.R. Askeland, J.H. Romo Muñoz, P.P. Fulay, W.J. Wright, J. Hernández Lanto, Ciencia e ingeniería de materiales, (n.d.).
https://books.google.com/books/about/Ciencia_E_Ingenier%C3%ADa_de_Los_Materiales.html?id=vOlkvgAACAAJ (accessed September 1, 2021).
- [2] J.A. Schey, Introduction to manufacturing processes, (2000) 962.
https://books.google.com/books/about/Introduction_to_Manufacturing_Processes.html?id=Su9TAAAAMAAJ (accessed September 2, 2021).
- [3] C. Suryanarayana, Nanocrystalline materials c. Suryanarayana, International Materials Reviews. 40 (1995) 41–64.
- [4] L.A. Jacobson, J. McKittrick, Rapid solidification processing, Materials Science and Engineering R. 11 (1994) 355–408. [https://doi.org/10.1016/0927-796X\(94\)90022-1](https://doi.org/10.1016/0927-796X(94)90022-1).
- [5] F.C. Li, T. Liu, J.Y. Zhang, S. Shuang, Q. Wang, A.D. Wang, J.G. Wang, Y. Yang, Amorphous–nanocrystalline alloys: fabrication, properties, and applications, Materials Today Advances. 4 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2019.100027>.
- [6] J. Basu, S. Ranganathan, Bulk metallic glasses: A new class of engineering materials, Sadhana - Academy Proceedings in Engineering Sciences. 28 (2003) 783–798. <https://doi.org/10.1007/BF02706459>.
- [7] Metallic Glasses: Production, Properties and Applications | Book | Scientific.Net, (n.d.).
<https://www.scientific.net/book/metallic-glasses-production-properties-and-applications/978-3-0357-3959-6> (accessed September 2, 2021).
- [8] T. Anantharaman, Rapidly solidified metals: a technological overview, Trans Tech Publications; Distributed in North America by Trans Tech Publications Brookfield Pub. Co., Aedermansdorf Switzerland ;Brookfield VT, 1987.
- [9] C. Suryanarayana, A. Inoue, Bulk Metallic Glasses, Bulk Metallic Glasses: Second Edition. (2017) 1–520.
<https://doi.org/10.1201/9781315153483>.
- [10] R.K. Roy, A.K. Panda, A. Mitra, Alloy Development through Rapid Solidification for Soft Magnetic Application, New Trends in Alloy Development, Characterization and Application. (2015).
<https://doi.org/10.5772/60772>.
- [11] S. Cui, G. Ouyang, T. Ma, C.R. Macziewski, V.I. Levitas, L. Zhou, M.J. Kramer, J. Cui, Thermodynamic and kinetic analysis of the melt spinning process of Fe-6.5 wt.% Si alloy, Journal of Alloys and Compounds. 771 (2019) 643–648. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.293>.
- [12] H. (Howard) Jones, University of Sheffield. Department of Engineering Materials., Solidification processing 2007: SP07 : proceedings of the 5th Decennial International Conference on Solidification Processing, 23-25 July 2007, (2007) 738.

- [13] E.J. Lavernia, T.S. Srivatsan, The rapid solidification processing of materials: Science, principles, technology, advances, and applications, *Journal of Materials Science*. 45 (2010) 287–325. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3995-5>.
- [14] The Superalloys: Fundamentals and Applications - Roger C. Reed - Google Books, (n.d.). <https://books.google.com.mx/books?hl=en&lr=&id=SIUGcd4a-EkC&oi=fnd&pg=PA29&dq=The+superalloys,+fundamentals+and+applications.++Roger+C.+Reed++Camb+ridge+University+Press.+EUA.+2006&ots=RpHXYIGOKL&sig=SNWLOF6a-PtD3SThPWQNxtBr4NI#v=onepage&q&f=false> (accessed September 2, 2021).
- [15] D. de Estudios De Posgrado, L. Adolfo Leduc Lezema Dra Adriana Salas Zamarripa Revisor VoBo, S. Martínez Martínez, UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEON FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA, (n.d.).
- [16] Madeleine. Durand-Charre, The microstructure of superalloys, (1997) 124.
- [17] L. de Tecnología De Materiales, I.M. Javier Cárdenas Fernández Felipe Díaz Del Castillo Rodríguez, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA “SUPERALEACIONES,” (2015).
- [18] V. Franco, Soft Magnetic Nanocrystalline Alloys : Materials and Models, *Materials Matters*. 11 (2016) 4.
- [19] K.M. Krishnan, *Fundamentals and Applications of Magnetic Materials*, Oxford University Press, 2016. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199570447.001.0001>.
- [20] S. Sugimoto, History and Future of Soft and Hard Magnetic Materials, in: Springer, Singapore, 2019: pp. 261–277. https://doi.org/10.1007/978-981-32-9906-1_18.
- [21] C. Paper, D.C. Universidade, F. Fluminense, E. Simulation, O.N. The, C. Phenomena, O.F. Heatmass, T. On, T.H.E. Arc, O.F. Gmaw, W. Process, F. The, E. To, T.H.E. Application, D. Campos, Different Coercivity Mechanisms for Hard and Soft Magnetic Materials Different Coercivity Mechanisms for Hard and Soft, (2014) 2–5. <https://doi.org/10.13140/2.1.3919.7440>.
- [22] B.D.C. C.D Graham, *Introduction to magnetic materials*, Second edi, IEE PRESS, USA, n.d.
- [23] S. Chikazamu, *Physics of ferromagnetism*, n.d.
- [24] O.H. Robert, *Modern magnetic materials*, n.d.
- [25] K.H.J. Buschow, F.R. de Boer, 2.1 Spin and Orbital States of Electrons, 2003. <https://doi.org/10.1007/b100503>.
- [26] T. Gheiratmand, H.R.M. Hosseini, Finemet nanocrystalline soft magnetic alloy: Investigation of glass forming ability, crystallization mechanism, production techniques, magnetic softness and the effect of replacing the main constituents by other elements, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 408 (2016) 177–192. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.02.057>.
- [27] M. Ohta, R. Hasegawa, Soft Magnetic Properties of Magnetic Cores Assembled with a High Bs Fe-Based Nanocrystalline Alloy, *IEEE Transactions on Magnetics*. 53 (2017) 1–5. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2016.2620118>.

- [28] R. Hasegawa, Advances in amorphous and nanocrystalline magnetic materials, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 304 (2006) 187–191. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.02.119>.
- [29] G. Herzer, Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials, *Acta Materialia*. 61 (2013) 718–734. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.10.040>.
- [30] H.R. Lashgari, D. Chu, S. Xie, H. Sun, M. Ferry, S. Li, Composition dependence of the microstructure and soft magnetic properties of Fe-based amorphous/nanocrystalline alloys: A review study, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 391 (2014) 61–82. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.03.010>.
- [31] L. Xie, A. Wang, S. Yue, A. He, C. Chang, Q. Li, X. Wang, C.T. Liu, Significant improvement of soft magnetic properties for Fe-based nanocrystalline alloys by inhibiting surface crystallization via a magnetic field assisted melt-spinning process, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 483 (2019) 158–163. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.03.110>.
- [32] Y. Liu, Y. Yi, W. Shao, Y. Shao, Microstructure and magnetic properties of soft magnetic powder cores of amorphous and nanocrystalline alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 330 (2013) 119–133. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.10.043>.
- [33] E.A. Theisen, M.J. Davis, S.J. Weinstein, P.H. Steen, Transient behavior of the planar-flow melt spinning process, *Chemical Engineering Science*. 65 (2010) 3249–3259. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.02.018>.
- [34] Properties and Applications of Nanocrystalline Alloys from Amorphous Precursors, 2005. <https://doi.org/10.1007/1-4020-2965-9>.
- [35] R.B. Schwarz, T.D. Shen, U. Harms, T. Lillo, Soft ferromagnetism in amorphous and nanocrystalline alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 283 (2004) 223–230. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.05.026>.
- [36] M. Hasiak, A. Łaszcz, A. Żak, J. Kaleta, Microstructure and magnetic properties of nanoperm-type soft magnetic material, *Acta Physica Polonica A*. 135 (2019) 284–287. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.135.284>.
- [37] G. Herzer, Anisotropies in soft magnetic nanocrystalline alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 294 (2005) 99–106. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.03.020>.
- [38] 非晶纳米晶器件 - 安泰科技股份有限公司, (n.d.). <http://www.atmcn.com/cpyfw/cpdh/fjnmjdc/fjnmjqj/> (accessed September 2, 2021).
- [39] M. Ferch, Application overview of nanocrystalline inductive components in today's power electronic systems, (2013).
- [40] J. Mohapatra, J.P. Liu, Rare-Earth-Free Permanent Magnets: The Past and Future Chapter Outline, (2018). <https://doi.org/10.1016/bs.hmm.2018.08.001>.
- [41] R. Zhao, Y. Kim, S.A. Chester, P. Sharma, X. Zhao, Mechanics of hard-magnetic soft materials, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 124 (2019) 244–263. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2018.10.008>.

- [42] Perspective and Prospects for Rare Earth Permanent Magnets | Elsevier Enhanced Reader, (n.d.). <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S209580991830835X?token=5FCAC9B53E522614E043135A14E04C53D4F8AE6DB1F8AD8A64589197657802D9E12E1B540DF2C0CAF689265661BA78A5&originRegion=us-east-1&originCreation=20210903154634> (accessed September 2, 2021).
- [43] J. Cui, M. Kramer, L. Zhou, F. Liu, A. Gabay, G. Hadjipanayis, B. Balasubramanian, D. Sellmyer, Current progress and future challenges in rare-earth-free permanent magnets, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.07.049>.
- [44] B. Balasubramanian, B. Das, R. Skomski, W.Y. Zhang, D.J. Sellmyer, Novel nanostructured rare-earth-free magnetic materials with high energy products, *Advanced Materials*. 25 (2013) 6090–6093. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201302704>.
- [45] N. Christopher, K. Anand, A.K. Srivastava, al -, J. Fischbacher, A. Kovacs, M. Gusenbauer, Rare earth replacement magnets Related content Microstructure versus magnetic properties correlations in melt-spun Hf-Zr-Co-Fe-B alloys: role of thermal treatment Micromagnetics of rare-earth efficient permanent magnets, (n.d.). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/6/060301>.
- [46] Hard Magnetic Materials | Electrical4U, <https://www.Electrical4u.Com/>. (n.d.). <https://www.electrical4u.com/hard-magnetic-materials/> (accessed August 29, 2021).
- [47] J.M.D. Coey, Hard magnetic materials: A perspective, *IEEE Transactions on Magnetics*. 47 (2011) 4671–4681. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2011.2166975>.
- [48] J. Ping Liu, O. Gutfleisch, E. Fullerton, D.J. Sellmyer, Nanoscale magnetic materials and applications, *Nanoscale Magnetic Materials and Applications*. (2009) 1–719. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-85600-1>.
- [49] F. Plazaola, E. Apiñaniz, D.M. Rodriguez, Fe-Al Alloys ' Magnetism, (n.d.).
- [50] D.B.A.N.D.Y.O.P.A.D. Hyay, S.S.U.W. As, S.B.H.A.R.G.A. v A, " ssbauer spectroscopic study of heat-treated and control-cooled Fe 3 Al alloys, 3 (n.d.) 109–116.
- [51] R. Tewari, N.K. Sarkar, D. Harish, B. Vishwanadh, G.K. Dey, S. Banerjee, Intermetallics and Alloys for High Temperature Applications, *Materials Under Extreme Conditions: Recent Trends and Future Prospects*. (2017) 293–335. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801300-7.00009-7>.
- [52] E.P. Elsukov, E. v. Voronina, A. v. Korolev, A.E. Elsukova, S.K. Godovikov, On the magnetic structure of the ground state of ordered Fe-Al alloys, *Physics of Metals and Metallography*. 104 (2007) 35–52. <https://doi.org/10.1134/S0031918X0707006X>.
- [53] R.S. Turtelli, F. Kubel, N. Mehmood, M. Kriegisch, H. Sassik, Effect of Rapid Solidification on Magnetostriction and Microstructure in Melt-Spun Fe-Al Ribbons, 46 (2010) 483–486.
- [54] M.J. Besnus, A. Herr, A.J.P. Meyer, Magnetization of disordered cold-worked Fe-Al alloys up to 51 at.% Al, *Journal of Physics F: Metal Physics*. 5 (1975) 2138–2147. <https://doi.org/10.1088/0305-4608/5/11/026>.

- [55] G.P. Huffman, R.M. Fisher, Mössbauer studies of ordered and cold-worked Fe-Al alloys containing 30 to 50 at. % aluminum, *Journal of Applied Physics*. 38 (1967) 735–742. <https://doi.org/10.1063/1.1709403>.
- [56] A. Bohórquez, J.A. Tabares, G.A. Pérez Alcazar, J.R. Gancedo, Mössbauer study of Fe-Al disordered alloys near the critical concentration, *Hyperfine Interactions*. 83 (1994) 311–314. <https://doi.org/10.1007/BF02074291>.
- [57] M. Palm, F. Stein, G. Dehm, Iron Aluminides, *Annual Review of Materials Research*. 8 (2019). <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070218>.
- [58] D.M. Rodríguez, F. Plazaola, J.S. Garitaonandia, J.A. Jiménez, E. Apiñaniz, Intermetallics Influence of volume and Fe local environment on magnetic properties of Fe-rich Fe-Al alloys, *Intermetallics*. 24 (2012) 38–49. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.01.021>.
- [59] M.M. Amado, M.A. Feio, D. Mart, D.S. Schmool, E. Ara, J.S. Garitaonandia, F. Plazaola, Magnetic properties of the Fe-rich Fe_xAl_{1-x} alloy system, 276 (2004) 1342–1344. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.12.102>.
- [60] Z.H. Liu, G.D. Liu, M. Zhang, G.H. Wu, F.B. Meng, H.Y. Liu, L.Q. Yan, J.P. Qu, Y.X. Li, Large magnetostriction in Fe_{100-x}Al_x (15 ≤ x ≤ 30) melt-spun ribbons, *Applied Physics Letters*. 85 (2004) 1751–1753. <https://doi.org/10.1063/1.1789242>.
- [61] Affiifi. Mayssara A. Abo Hassanin Supervised, Selected Properties of Iron Aluminides, Paper Knowledge. Toward a Media History of Documents. (2014).
- [62] M. Zamanzade, A. Barnoush, H. Motz, A review on the properties of iron aluminide intermetallics, *Crystals*. 6 (2016). <https://doi.org/10.3390/cryst6010010>.
- [63] M. PARAT, A Review of Recent Developments In Histochemistry¹, *Biological Reviews*. 2 (1927) 285–297. <https://doi.org/10.1111/j.1469-185X.1927.tb01400.x>.
- [64] Intermetallic Compounds - Principles and Practice, *Intermetallic Compounds - Principles and Practice*. (2002). <https://doi.org/10.1002/0470845856>.
- [65] A. Taylor, R.M. Jones, Constitution, and magnetic properties of iron-rich iron-aluminum alloys, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 6 (1958) 16–37. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(58\)90213-0](https://doi.org/10.1016/0022-3697(58)90213-0).
- [66] P.A. Beck, Some Recent Results on Magnetism in Alloys, 2 (2015).
- [67] J.M. Silveyra, E. Illeková, M. Coisson, F. Celegato, F. Vinai, P. Tiberto, J.A. Moya, V.J. Cremaschi, High performance of low cost soft magnetic materials, *Bulletin of Materials Science*. 34 (2011) 1407–1413. <https://doi.org/10.1007/s12034-011-0336-5>.
- [68] R. Madugundo, N. Venkata, R. Rao, D. Salazar, A.A. El-gendy, Recent Developments in Nanostructured Permanent Magnet Materials and Their Processing Methods, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813904-2.00006-1>.
- [69] J.M.D. Coey, Perspective and Prospects for Rare Earth Permanent Magnets, *Engineering*. 6 (2020) 119–131. <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2018.11.034>.

- [70] J. Mohapatra, M. Xing, J. Elkins, J.P. Liu, Hard and semi-hard magnetic materials based on cobalt and cobalt alloys, *Journal of Alloys and Compounds*. 824 (2020) 153874. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2020.153874>.
- [71] H.W. Chang, C.F. Tsai, C.C. Hsieh, C.W. Shih, W.C. Chang, C.C. Shaw, Magnetic properties enhancement of melt spun CoZrB ribbons by elemental substitutions, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 346 (2013) 74–77. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.07.012>.
- [72] T. Saito, Magnetic properties of Co-Al melt-spun ribbons, *Journal of Applied Physics*. 99 (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2163325>.
- [73] J.B. Zhang, Q.W. Sun, W.Q. Wang, F. Su, Effects of Mo additive on structure and magnetic properties of Co₈₂Zr₁₈ alloy, *Journal of Alloys and Compounds*. 474 (2009) 48–51. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.07.004>.
- [74] A.M. Gabay, Y. Zhang, G.C. Hadjipanayis, Cobalt-rich magnetic phases in Zr-Co alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 236 (2001) 37–41. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(01\)00446-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(01)00446-2).
- [75] B.G. Demczyk, S.F. Cheng, Structures of Zr₂Co₁₁ and HfCo₇ intermetallic compounds, *Journal of Applied Crystallography*. 24 (1991) 1023–1026. <https://doi.org/10.1107/S0021889891007331>.
- [76] B. Balasubramanian, B. Das, R. Skomski, W.Y. Zhang, D.J. Sellmyer, Novel nanostructured rare-earth-free magnetic materials with high energy products, *Advanced Materials*. 25 (2013) 6090–6093. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201302704>.
- [77] T. Saito, Magnetization process in Co-Zr-B permanent-magnet materials, in: *IEEE Transactions on Magnetics*, 2004: pp. 2919–2921. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2004.834213>.
- [78] G.C. Hadjipanayis, Nanophase hard magnets, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 200 (1999) 373–391. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00430-8](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00430-8).
- [79] Y. Jin, W. Zhang, P.R. Kharel, S.R. Valloppilly, R. Skomski, D.J. Sellmyer, Effect of boron doping on nanostructure and magnetism of rapidly quenched Zr₂Co₁₁-based alloys, *AIP Advances*. 6 (2016) 2–7. <https://doi.org/10.1063/1.4942556>.
- [80] J. Mohapatra, M. Xing, J. Elkins, J.P. Liu, Hard and semi-hard magnetic materials based on cobalt and cobalt alloys, *Journal of Alloys and Compounds*. 824 (2020) 153874. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2020.153874>.
- [81] L.Y. Chen, H.W. Chang, C.H. Chiu, C.W. Chang, W.C. Chang, Magnetic properties, phase evolution, and coercivity mechanism of Co_xZr_{98-x}B₂ (x=74-86) nanocomposites, in: *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics AIP, 2005: p. 10F307. <https://doi.org/10.1063/1.1853275>.
- [82] G. Stroink, Z.M. Stadnik, G. Viau, R.A. Dunlap, The influence of quenching rate on the magnetic properties of microcrystalline alloys Co₈₀Zr_{20-x}B_x, *Journal of Applied Physics*. 67 (1990) 4963–4965. <https://doi.org/10.1063/1.344717>.

- [83] B.G. Demczyk, S.F. Cheng, IUCr, Structures of Zr₂Co₁₁ and HfCo₇ intermetallic compounds, *Urn: Issn:0021-8898*. 24 (1991) 1023–1026. <https://doi.org/10.1107/S0021889891007331>.
- [84] Y.L. Jin, W.Y. Zhang, R. Skomski, S. Valloppilly, J.E. Shield, D.J. Sellmyer, Phase composition and nanostructure of Zr₂Co₁₁-based alloys, *Journal of Applied Physics*. 115 (2014) 17A739. <https://doi.org/10.1063/1.4867226>.
- [85] T. Saito, T. Akiyama, Magnetic properties of Co-Zr-B magnets produced by spark plasma sintering method, *Journal of Applied Physics*. 115 (2014) 17A749. <https://doi.org/10.1063/1.4867957>.
- [86] W. Zhang, S.R. Valloppilly, X. Li, R. Skomski, J.E. Shield, D.J. Sellmyer, Coercivity enhancement in Zr₂Co₁₁-Based nanocrystalline materials due to Mo addition, *IEEE Transactions on Magnetics*. 48 (2012) 3603–3605. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2012.2198453>.
- [87] H.W. Chang, C.F. Tsai, C.C. Hsieh, C.W. Shih, W.C. Chang, C.C. Shaw, Magnetic properties enhancement of melt spun CoZrB ribbons by elemental substitutions, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 346 (2013) 74–77. <https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2013.07.012>.
- [88] T. Saito, Y. Kamagata, W.Q. Wang, The origin of high-saturation magnetization in Co-Zr-C melt-spun ribbons, *IEEE Transactions on Magnetics*. 41 (2005) 3787–3789. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2005.854690>.
- [89] T. Ishikawa, K. Ohmori, Hard Magnetic Phase in Rapidly Quenched Zr-Co-B Alloys, *IEEE Transactions on Magnetics*. 26 (1990) 1370–1372. <https://doi.org/10.1109/20.104381>.
- [90] Richardson, Y. Hashimoto, K. Watanabe, K. Yumoto, Y. Sekine, H.-K. Kim, T. Otsoshi, New microcrystalline hard magnets in a Co-Zr-B alloy system, *Journal of the Japan Society of Air Pollution*. 24 (1989) 45–51.
- [91] H.H. Stadelmaier, T.S. Jang, E.T. Henig, what is responsible for the magnetic hardness in Co-Zr(-B) alloys? *Materials Letters*. 12 (1991) 295–300. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(91\)90104-E](https://doi.org/10.1016/0167-577X(91)90104-E).
- [92] W.Y. Zhang, S. Valloppilly, X.Z. Li, Y. Liu, S. Michalski, T.A. George, R. Skomski, D.J. Sellmyer, Magnetic hardening of Zr₂Co₁₁:(Ti, Si) nanomaterials, *Journal of Alloys and Compounds*. 587 (2014) 578–581. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2013.10.234>.
- [93] T. Saito, High performance Co-Zr-B melt-spun ribbons, *Applied Physics Letters*. 82 (2003) 2305–2307. <https://doi.org/10.1063/1.1565694>.
- [94] W.Y. Zhang, X.Z. Li, S. Valloppilly, R. Skomski, J.E. Shield, D.J. Sellmyer, Magnetism of rapidly quenched rhombohedral Zr₂Co₁₁-based nanocomposites, *Journal of Physics D: Applied Physics*. 46 (2013) 135004. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/13/135004>.
- [95] G. v. Ivanova, N.N. Shchegoleva, A.M. Gabay, Crystal structure of Zr₂Co₁₁ hard magnetic compound, *Journal of Alloys and Compounds*. 432 (2007) 135–141. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.05.122>.
- [96] D. Sellmyer Publications, W. Zhang, X. Li, S.R. Valloppilly, R.A. Skomski, D.J. Sellmyer, -Lincoln Zhang, W.Y. Zhang, X.Z. Li, S. Valloppilly, R. Skomski, D.J. Sellmyer, -w Y Zhang, Effect of annealing on nanostructure and magnetic properties of Zr₂Co₁₁ material, *Materials Science and Engineering B*. 186 (2014) 64–67. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.02.012>.

- [97] A. Inoue, H. Koshiba, T. Itoi, A. Makino, Ferromagnetic Co-Fe-Zr-B amorphous alloys with glass transition and good high-frequency permeability, *Applied Physics Letters*. 73 (1998) 744–746.
<https://doi.org/10.1063/1.121987>.
- [98] K. Zhang, D.W. Zhou, B. Han, Z. Lv, X.C. Xun, X.B. Du, Y.Q. Liu, B. Yao, T. Zhang, B.H. Li, D. Wang, Annealing temperature dependance of magnetic properties and magneto-impedance effect in CoZrB alloys, *Journal of Alloys and Compounds*. 464 (2008) 28–32.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.10.003>.
- [99] M. yan Zhang, J. bao Zhang, C. ji Wu, W. quan Wang, F. Su, Hard magnetic properties in melt-spun Co₈₀Zr₁₈-xMoxB₂ alloys, *Physica B: Condensed Matter*. 405 (2010) 1725–1728.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.12.077>.

2

Propiedades Magnéticas de los materiales

2.1 Orden magnético

El comportamiento de un material como respuesta a la aplicación de un campo magnético depende de las interacciones que se dan entre los momentos magnéticos presentes en cada átomo que lo compone y la interacción global de estos con el campo magnético. La forma en que cada momento magnético interactúe entre sí depende de los grados de libertad que imponga la estructura subatómica y electrónica del material.

2.1.1 Origen del momento magnético

Las partículas que componen la materia a nivel atómico (ej. Electrones, protones y neutrones) poseen un momento magnético característico resultante de la contribución de su spin, y en caso de tener carga eléctrica, del momento magnético generado por su movimiento.

El momento magnético total en un átomo es la suma de todos los momentos magnéticos de cada partícula que lo compone; en el núcleo, se tienen neutrones y protones con poca energía cinética donde el momento magnético generado por movimiento de carga es débil y el momento magnético total se debe principalmente a la contribución de espín, sin embargo, en las capas electrónicas, se tienen electrones cargados cuyo movimiento genera un momento angular orbital considerable, al cual se suma el momento angular de espín de cada electrón.

El momento magnético que da origen al magnetismo en sólidos, surge de dos tipos de movimientos del electrón en el átomo. Uno es el movimiento de los electrones en la órbita alrededor del núcleo (momento angular orbital), y el otro es el movimiento de los electrones alrededor de su eje (spin).

Con la mecánica clásica se puede predecir el momento magnético que genera un electrón al moverse en una órbita circular, de la forma siguiente:

$$\vec{\mu}_e = \frac{-e}{2m_e} \vec{L} \dots \dots \dots [2.1]$$

Donde e es la carga del electrón, m_e es su masa y \vec{L} el momento angular orbital proveniente del producto vectorial entre el momento lineal y el vector de posición del electrón. Sin embargo, la mecánica cuántica establece que la energía de un electrón confinado en un átomo deberá estar cuantizada en valores discretos determinados principalmente por el número cuántico n . De igual forma la orientación del momento angular orbital de un electrón en un átomo con respecto a la dirección de uno de los ejes estará cuantizada y el número de orientaciones posibles estará determinado por el número cuántico magnético m_l y la constante de Planck h , por medio de la relación: $L_z = m_l \hbar$ donde $\hbar = h/2\pi$ y L_z es la componente del momento angular orbital en la dirección z . El momento angular es proporcional al momento magnético con un factor de proporcionalidad llamado factor de desdoblamiento espectral o simplemente factor g , que está íntimamente relacionado al radio giromagnético del electrón. En el caso del momento angular orbital, g es muy cercano a 1 y suele tomarse como tal. Por lo tanto, la componente en dirección del eje z , del momento magnético angular de un electrón confinado a ciertos números cuánticos, estará dada por:

$$\mu_z = \frac{-e\hbar}{2m_e} m_l \dots \dots \dots [2.2]$$

$$\mu_z = \mu_B m_l \dots \dots \dots [2.3]$$

De donde se define al magnetón de Bohr como $\mu_B = \frac{-e\hbar}{2m_e}$ (en unidades del SI).

El momento angular de espín \vec{S} , opuesto al momento angular orbital \vec{L} , tiene su base en una corrección relativista hecha a la formulación de la mecánica cuántica. De esta corrección surge un factor $g = 2$ para el espín de un electrón libre y se deriva una magnitud del momento magnético de

espín: $|\mu_s| = 2\mu_B s$, donde s es el número cuántico de espín y solo puede tener dos valores posibles: $s = \pm 1/2$. De tal forma que la proyección del momento magnético de espín sobre uno de los ejes quedara determinada por:

$$\mu_s = -2\mu_B s \dots \dots \dots [2.4]$$

El momento angular total de los electrones de un átomo, \vec{j} , es la suma de todos los momentos angulares orbitales y de espín \vec{L} y \vec{S} .

$$\vec{j} = \vec{L} + \vec{S} \dots \dots \dots [2.5]$$

El momento total magnético de un átomo es igual a la suma vectorial de los momentos magnéticos orbital y los momentos magnéticos de espín de todos sus electrones.

El momento orbital y el movimiento de espín confiere un momento magnético sobre cada electrón lo que causa que cada uno de ellos se comporte como un pequeño imán. El momento magnético de este imán está definido por la fuerza experimentada por este en un campo magnético que actúa perpendicularmente a su eje magnético. En la mayoría de los elementos, el momento magnético de los elementos se cancela entre sí debido al principio de exclusión de Pauli, el cual establece que no hay dos electrones en un átomo que puedan tener los cuatro números cuánticos iguales. Por ejemplo, si dos electrones residen en el mismo orbital, entonces sus valores n , ℓ y m_ℓ son los mismos; por lo tanto, sus m_s deben ser diferentes y, por lo tanto, los electrones deben tener proyecciones de espín de medio entero opuestas de $1/2$ y $-1/2$.

Considerando la presencia de dos átomos, cada uno con su nivel de energía $1s$ lleno, los cuales se aproximan tanto que los orbitales comienzan a traslaparse. Por lo tanto, el principio de exclusión de Pauli se debe de aplicar a los dos átomos, entonces, se les impide tener solo un nivel $1s$. Es decir, este nivel debe desdoblarse en dos niveles de energía con dos electrones en cada nivel. Asimismo, cuando hay N átomos para que existan traslapes en los orbitales, cada nivel de energía debe dividirse en N niveles, debido a que el principio de exclusión de Pauli se aplica a todo el sistema de N átomos.[1,2,3]. Sin embargo, los átomos de los metales de transición, como Fe, Co, Ni, tienen momentos magnéticos que no se cancelan, por lo tanto, estos elementos son ejemplos comunes de materiales magnéticos.

En estos metales de transición el momento magnético surge exclusivamente del espín de los electrones. Sin embargo, en elementos de tierras raras el efecto del momento orbital contribuye al momento magnético. Además de los metales y aleaciones de elementos de transición y tierras raras, también se ha observado momento magnético en una variedad de compuestos químicos que contienen estos elementos, por ejemplo, en óxidos metálicos.[4-5]

2.2 Cantidades magnéticas básicas

El magnetismo puede estudiarse desde un punto de vista macroscópico y otro microscópico. Si se estudia la respuesta macroscópica de algún material ante la aplicación de un campo magnético y observamos su comportamiento, se observará la consecuencia del reordenamiento microscópico de los momentos magnéticos en los átomos para alcanzar un estado de mínima energía. A continuación se definen algunos parámetros físicos que ayudan a comprender y a distinguir el comportamiento magnético de los materiales, en un nivel macroscópico. [5]

2.2.1 Inducción magnética y magnetización

La respuesta de un material a la aplicación de un campo magnético, \mathbf{H} , se llama inducción magnética [6] o densidad de flujo magnético \mathbf{B} [7]. La relación entre \mathbf{B} y \mathbf{H} es una propiedad del material. La ecuación que relaciona \mathbf{B} y \mathbf{H} es:

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M} \text{ [cgs]}\dots\dots [2.6]$$

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})\text{[SI]}\dots [2.7]$$

Donde \mathbf{M} es la magnetización del medio, la cual es definida como el momento magnético por unidad de volumen.

$$\mathbf{M} = \frac{m}{V} \frac{\text{emu}}{\text{cm}^3}\dots [2.8]$$

M se obtiene promediando los momentos iónicos en una región del espacio que es lo suficientemente grande y depende del momento magnético individual de los iones, átomos o moléculas constituyentes [6-8].

2.2.2 Susceptibilidad y permeabilidad

Si la magnetización **M** es paralela a un campo magnético externo **H**:

$$\mathbf{M} = X\mathbf{H} \dots [2.9]$$

Con **X** siendo la susceptibilidad magnética, el material se denomina material lineal.

En esta situación una relación lineal entre **B** y **H** permanece

$$\begin{aligned}\mathbf{B} &= \mu_0(1 + X)\mathbf{H} \\ &= \mu_0\mu_r\mathbf{H} \dots \dots [2.10]\end{aligned}$$

Siendo $\mu_r = 1 + X$ la permeabilidad relativa.

La susceptibilidad (**X**) se define como la magnetización **M** del material entre el campo magnético aplicado **H**. [6]

$$X = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{H}} \frac{emu}{cm^3 Oe} \dots \dots [2.11]$$

2.2.2.1 Clasificación de los materiales de acuerdo con la susceptibilidad magnética

- **Diamagnéticos**

El diamagnetismo es un efecto de inducción que ocurre en orbitales llenos o parcialmente llenos. [9]. Los materiales diamagnéticos exhiben una magnetización antiparalela con respecto a la dirección del campo magnético aplicado, oponiéndose a este último según la ley de Lenz. Por lo

tanto, la susceptibilidad diamagnética es negativa y muy pequeña (del orden de 10^{-4} o menos) y su magnetización es proporcional al campo magnético aplicado como se ve en la figura 2.1 [7, 10] :

$$\chi^{\text{dia}} = \text{const.} < 0 \dots [2.12]$$

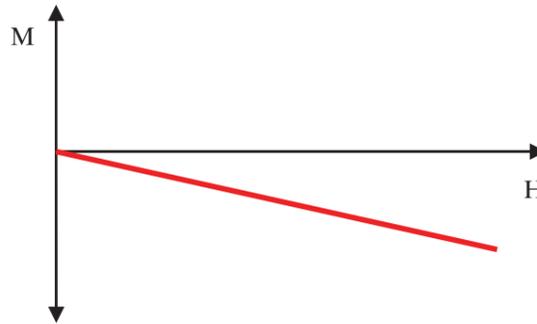


Figura 2.1. Relación lineal entre magnetización y campo magnético aplicado (intensidad) en un material diamagnético

- **Paramagnéticos**

El paramagnetismo se atribuye a espines de electrones no apareados. Sin embargo, debido a una configuración electrónica diferente, estos giros son libres de cambiar su dirección (Fig.2.2). Por tanto, a determinadas temperaturas asumen orientaciones aleatorias como consecuencia de la agitación térmica. Una condición previa crucial para la aparición del paramagnetismo es la existencia de dipolos magnéticos permanentes en los átomos constituyentes. Estos se orientan bajo la acción de un campo magnético externo H . Por otro lado, la susceptibilidad es inversamente proporcional a la temperatura absoluta T , un hecho también conocido como ley de *Curie-Weiss* (Fig. 2.3). Para los paramagnetos, la susceptibilidad relativa es positiva del orden entre 10^{-3} a 10^{-5} [7,10].

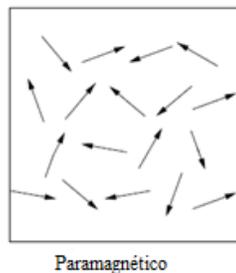


Figura 2.2. Orden de los dipolos magnéticos en materiales paramagnéticos.

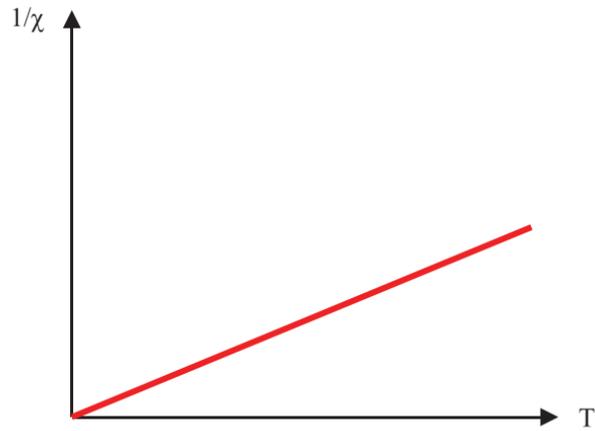


Figura 2.3. Ley de Curie-Weiss del paramagnetismo, donde la susceptibilidad es inversamente proporcional a la temperatura absoluta

Los momentos magnéticos pueden ser localizados o de naturaleza itinerante:

-Momentos localizados

Son causados por electrones de una capa interna que está solo parcialmente llena. Esta clase de material exhibe el llamado paramagnetismo de Langevin. La susceptibilidad χ^{Langevin} depende de la temperatura. Cuando el material se calienta, sigue la ley de Curie dada por:

$$\chi^{\text{Langevin}}(T) = \frac{c}{T} \dots [2.13]$$

-Momentos itinerantes

Los electrones casi libres en la banda de conducción tienen un momento magnético permanente de $1\mu_B$ siendo μ_B el magnetón de Bohr. Este tipo se llama paramagnetismo de Pauli. La susceptibilidad correspondiente es casi independiente de la temperatura:

$$\frac{\partial \chi^{\text{pauli}}}{\partial T} \approx 0 \dots [2.14]$$

Las magnitudes de estas susceptibilidades son muy diferentes:

$$\chi^{\text{Pauli}} \ll \chi^{\text{Langevin}} \dots [2.15]$$

- **Magnetismo colectivo**

La susceptibilidad exhibe una funcionalidad significativamente más complicada de diferentes parámetros en comparación con dia y paramagnetismo:

$$\chi^{\text{coll}} = \chi^{\text{coll}}(T, H, \dots) \dots [2.16]$$

El magnetismo colectivo es el resultado de una interacción de intercambio entre dipolos magnéticos permanentes. Para materiales que muestran magnetismo colectivo, se produce una temperatura crítica T^* que se caracteriza por presentar una magnetización espontánea por debajo de T^* , es decir, los dipolos magnéticos exhiben una orientación que no requiere de la acción de campos magnéticos externos.

El magnetismo colectivo está dividido en tres subclases

-Ferromagnetismo

Los materiales ferromagnéticos contienen dominios magnéticos magnetizados espontáneamente donde la magnetización de un dominio individual se orienta de manera diferente con respecto a la magnetización de los dominios vecinos. La magnetización de dominio espontáneo es el resultado de espines de electrones no apareados de capas parcialmente llenas, espines alineados paralelos entre sí debido a una fuerte interacción de intercambio [10].

La temperatura crítica T^* es llamada temperatura de Curie T_c . El ferromagnetismo se presenta para temperaturas T en el intervalo $0 < T < T_c$. Los momentos magnéticos exhiben una orientación preferencial. Todos los momentos magnéticos están alineados paralelamente ($\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$) (Fig.2.4).

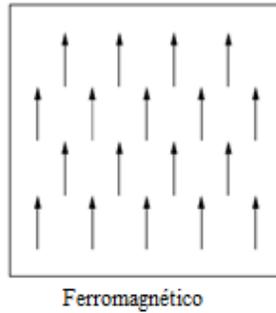


Figura 2.4. Orden de los dipolos magnéticos en materiales ferromagnéticos.

-Ferrimagnetismo

En materiales ferrimagnéticos, los iones magnéticos se colocan en dos tipos diferentes de sitios reticulares A y B, de modo que los espines en un tipo de sitio se orientan de manera opuesta a los espines en el otro tipo de sitio reticular exhibiendo magnetización diferente:

$$\mathbf{M}_A \neq \mathbf{M}_B \dots [2.17]$$

Mientras

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_A + \mathbf{M}_B \neq 0 \text{ para } T < T_C \dots [2.18]$$

Con M siendo la magnetización total

Los ferrimagnéticos presentan un comportamiento similar a los antiferromagnéticos, en la medida en que los dipolos se alinean antiparalelo; sin embargo, algunos de los momentos dipolares son más grandes que otros (figura 2.5), por lo que el material tiene un momento magnético general neto. Ferromagnéticos y ferrimagnético tienden a concentrar el flujo magnético en sus interiores [7,10-11].

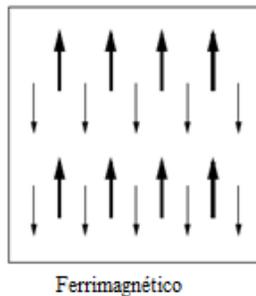


Figura 2.5. Orden de los dipolos magnéticos en materiales ferrimagnéticos.

-Antiferromagnetismo

El antiferromagnetismo también exhibe una pequeña susceptibilidad relativa positiva que varía con la temperatura. Sin embargo, esta dependencia difiere significativamente no solo en la forma de la curva, sino también en el hecho de que en un material antiferromagnético presenta un cambio en la denominada temperatura Néel Θ_N (Figura 2.6). Por debajo de esta temperatura, los espines de los electrones se disponen de forma antiparalela (Figura 2.7) de modo que se cancelan entre sí y un campo magnético externo se enfrenta a una fuerte oposición debido a la interacción entre estos espines. Por lo tanto, la magnetización total desaparece [7,10].

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_A + \mathbf{M}_B \equiv 0 \dots [2.19]$$

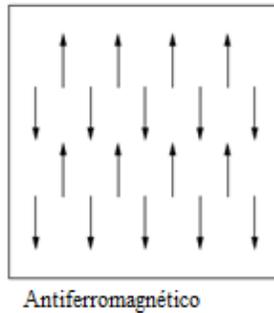


Figura 2.6. Orden de los dipolos magnéticos en materiales magnéticos.

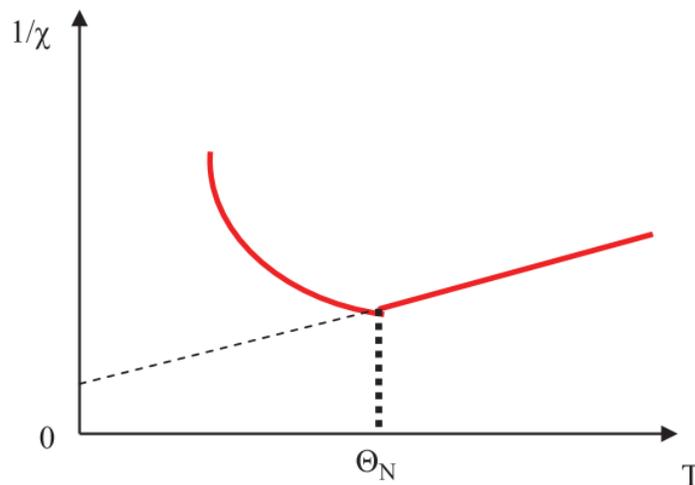


Figura 2.7. Variación de la susceptibilidad con la temperatura para un material antiferromagnético

2.3 Interacción de intercambio

El hecho que puedan darse distintas orientaciones entre los momentos magnéticos implica una fuerte interacción entre ellos, la cual se denominó “fuerzas de intercambio”. La interacción de intercambio refleja la repulsión de Coulomb de dos electrones cercanos, generalmente en átomos vecinos, actuando en conjunto con el principio de Pauli, que prohíbe a los dos electrones entrar en el mismo estado cuántico. Los electrones no pueden estar en el mismo lugar si tienen el mismo giro. Hay una diferencia de energía entre las $\uparrow_i\uparrow_j$ y $\uparrow_i\downarrow_j$ configuraciones de los giros de los átomos vecinos i, j .

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

$$E_{ex} = -2J_{ex}S_i \cdot S_j = -2J_{ex}S_i \cdot S_j \cos\theta \dots \dots [2.20]$$

Donde E_{ex} es la energía de intercambio y depende de la orientación relativa de los espines vecinos S_i y S_j [12].

2.3.1 Intercambio en metales

El principal mecanismo de intercambio en metales ferromagnéticos y antiferromagnéticos implica la superposición de los orbitales atómicos parcialmente localizados de los átomos adyacentes. Otros mecanismos de intercambio implican la interacción de electrones puramente deslocalizados o de electrones localizados y deslocalizados en el metal.

2.3.2 Intercambio directo

La interacción de intercambio directo une los espines, S_i , de electrones localizados en aislantes se describe por el modelo Hamiltoniano de Heisenberg

$$H_{ex} = - \sum_{ij} J_{ij} S_i \cdot S_j \dots [2.21]$$

La interacción de intercambio directo cae rápidamente con la distancia, de modo que la interacción entre otros vecinos es efectivamente cero.

2.3.3 Interacción RKKY o Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida

El intercambio está mediado por los electrones de valencia; por lo tanto, no es una interacción directa. Este tipo de acoplamiento de intercambio es de largo alcance y anisotrópico. Además, posee un comportamiento oscilante. Por lo tanto, el tipo de acoplamiento, de naturaleza ferro o antiferromagnético, es una función de la distancia entre los momentos magnéticos.

Para electrones libres, la polarización es proporcional a la función RKKY

$$F(\xi) = (\sin \xi - \xi \cos \xi) / \xi^4 \dots [2.22]$$

donde $\xi = 2k_F r$, k_F es el vector de onda de Fermi. Esta polarización de giro oscilante resulta del potencial diferente visto por los electrones de conducción \uparrow y \downarrow en el sitio de momento local [7].

2.4 Curva Bethe Slater

La curva de Bethe-Slater (BS) describe la relación entre el acoplamiento de intercambio y las distancias interatómicas. Basado en un argumento simple de superposiciones orbitales, predice con éxito la transición del antiferromagnetismo al ferromagnetismo, al atravesar la serie 3d.

Bethe estableció la integral de intercambio para los electrones en dos átomos de un electrón para obtener J como una función del espacio interatómico y el radio de los orbitales d está dada por:

$$J = \iint \psi_a^*(r_1) \psi_b^*(r_2) \left[\frac{1}{r_{ab}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{21}} \right] \psi_b(r_1) \psi_a(r_2) d\tau \dots [2.23]$$

Donde r_{ab} es la distancia entre las capas electrónicas atómicas, r_{21} es la distancia entre los dos electrones, r_{a2} y r_{b1} son las distancias entre los electrones y su respectivo núcleo. La evaluación

de esta integral se hizo utilizando los resultados de Slater y se encontró que la integral de intercambio J es positiva para valores pequeños de r_{12} y r_{ab} . También es positiva para valores grandes de r_{a2} y r_{b1} . La integral de intercambio puede ser, por lo tanto, graficada contra la relación r_{ab}/r_d donde r_d es el radio del orbital 3d. Esto nos da la curva de Bethe-Slater como se muestra en la figura 2.8, la cual separa correctamente los elementos ferromagnéticos 3d como el hierro, cobalto y níquel de los elementos 3d antiferromagnéticos Cr y Mn.

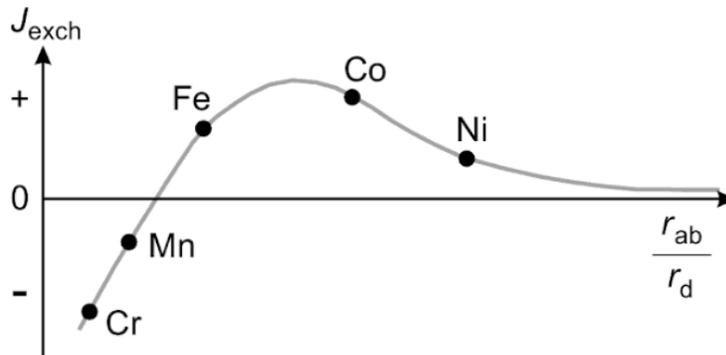


Figura 2.8. Curva de Bethe-Slater representando la variación de la integral de intercambio J con espacio interatómico r_{ab} y radio de la capa d incompleta r_d . Se indican el signo de la integral de intercambio para varios elementos magnéticos en esta curva.

Esto significa que, si dos átomos del mismo tipo se aproximan entre sí sin alterar el radio de sus capas 3d, entonces r_{ab}/r_d decrece. Cuando r_{ab}/r_d es grande entonces J es pequeño y positivo. Como la relación decrece, J primero incrementa y después de alcanzar un máximo disminuye, para finalmente hacerse negativa, indicando un ordenamiento antiferromagnético con valores pequeños de r_{ab} . El ferromagnetismo ocurre para la constante de intercambio $J > 0$, mientras que $J < 0$ resulta en antiferromagnetismo. La naturaleza exacta de la interacción de intercambio es, por lo tanto, dependiente del espacio interatómico e interelectrónico. [13].

2.5 Anisotropía magnética

Otro parámetro importante en el estudio de las propiedades magnéticas de los materiales es la "anisotropía magnética". Este término se refiere a la dependencia de las propiedades magnéticas

en la dirección en la que se miden [6] y tiene su origen en el efecto cuántico conocido como acoplamiento espín-orbita. Existen varios tipos de anisotropía, los cuales se describen a continuación [5].

2.5.1 Anisotropía magneto-cristalina

Debido a la interacción espín-orbita, los espines prefieren alinearse a lo largo de ejes cristalográficos bien definidos. Por lo tanto, hay direcciones en el espacio en las que es más fácil magnetizar un material magnético que en otras. Distintos materiales tienen diferentes ejes fáciles de magnetización.

Las curvas de magnetización del cobalto, el cual presenta una estructura hexagonal compacta a temperatura ambiente se muestran en la figura 2.9. El eje hexagonal c es la dirección de fácil magnetización y todas las direcciones en el plano basal son igualmente difíciles. En estas circunstancias, la energía de anisotropía E depende de un solo ángulo, el ángulo θ entre el vector M_s y el eje c , y la anisotropía puede describirse como uniaxial [14].

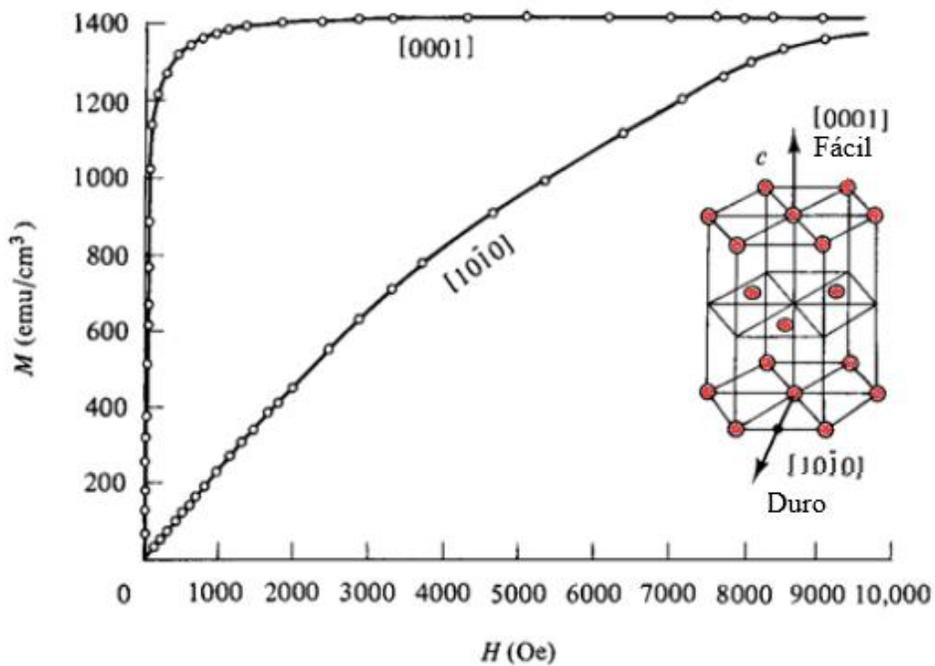


Figura 2.9. Curva de magnetización de un cristal de Co

Las expresiones convencionales para la energía de anisotropía en diferentes simetrías son:

Hexagonal: $E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta + K'_3 \sin^6 \theta \sin^6 \Phi \dots$ [2.24]

Tetragonal: $E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K'_2 \sin^4 \theta \cos 4\Phi + K_3 \sin^6 \theta + K'_3 \sin^6 \theta \sin 4\Phi \dots$ [2.25]

Cubica: $E_a = K_{1c}(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + k_{2c}(\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) \dots$ [2.26]

donde α_i son los cosenos de dirección de la magnetización, K son llamadas las constantes de anisotropía y θ es el ángulo entre la magnetización y el eje c [15].

2.5.2 Anisotropía de forma

Las muestras policristalinas sin una orientación preferencial de los granos no poseen ninguna anisotropía magnetocristalina. Un comportamiento isotrópico general con respecto a la energía que se necesita para magnetizarlo en una dirección arbitraria solo se da para una forma esférica (fig.2.10 a). Si la muestra no es esférica, siempre es factible que una o más dimensiones del material representen ejes de magnetización fáciles que son causados únicamente por la forma. Este fenómeno se conoce como anisotropía de forma. [7]. La razón de lo anterior es que el campo de desmagnetización a lo largo del eje corto es más intenso que a lo largo del eje más largo. El campo aplicado a lo largo del eje corto, por lo tanto, tiene que ser más intenso para producir el mismo valor de campo que se aplica dentro del material (figura 2.10) [4].

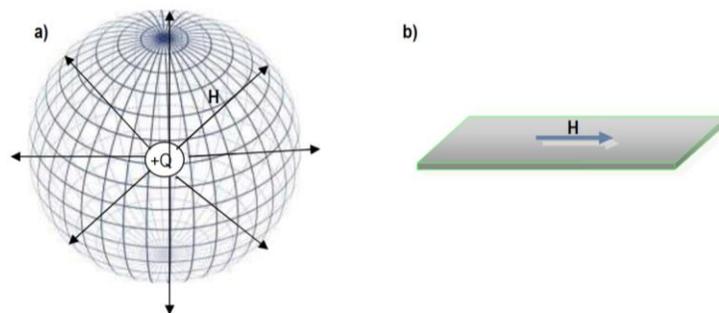


Figura 2.10. Campo magnético aplicado en una esfera y en una cinta a) el material se magnetizará en la misma proporción a lo largo de cualquier dirección. b) la magnetización será más fácil a lo largo de la dirección más larga.

2.5.3 Magnetostricción

Cuando un material se expone a un campo magnético, sus dimensiones cambian. Este efecto se llama magnetostricción (figura 2.11).

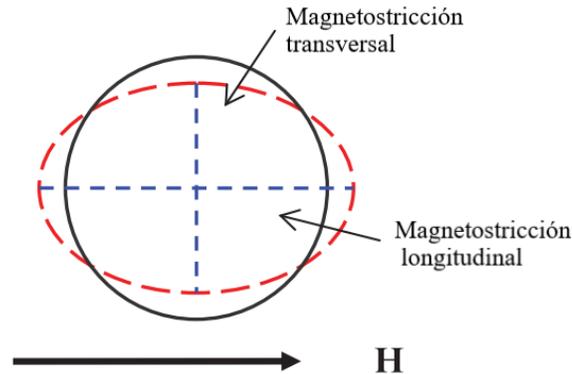


Figura 2.11. Elongación de un objeto ferromagnético en dirección de un campo magnético aplicado.

La magnetostricción lineal depende de la dirección de la magnetización en relación con los ejes del cristal, aunque, por supuesto, no en el sentido de su orientación a lo largo de una dirección particular. Este tipo de deformación es muy pequeña del orden de $\sim 10^{-5}$ - 10^{-6} m [10,15].

Se cree que la magnetostricción se debe al acoplamiento espín-órbita de los electrones de valencia en los ferroimanes. Debido a que las órbitas de los electrones están acopladas a los espines, cuando estos últimos cambian de dirección para alinearse con la magnetización del dominio, las órbitas cambian de forma para conservar el momento angular. Dado que las órbitas de los electrones están acopladas a la red cristalina, la red dentro de un dominio magnético se deforma espontáneamente en la dirección de la magnetización del dominio [10].

James joule descubrió el efecto de magnetostricción y lo cuantifico mediante el cambio de longitud $\frac{\Delta l}{l}$ de material. De esta manera la magnetostricción de saturación λ_s de un material se puede definir como:

$$\lambda_s = \frac{\Delta l}{l} \dots \dots [2.27]$$

2.5.4 Anisotropía magnética inducida

Como su nombre lo sugiere, la anisotropía magnética inducida no es intrínseca a un material, sino que se produce mediante un tratamiento térmico (como el recocido) que tiene características direccionales [7].

a. Recocido magnético

El término "recocido magnético" se refiere al calentamiento y enfriamiento lento de una muestra en presencia de un campo magnético. Esto crea un eje fácil de magnetización paralelo al campo aplicado. Las curvas de histéresis esquemáticas se muestran en la figura 2.12 para una aleación FeNi enfriada en un campo orientado paralelo (figura 2.12 (a)) y perpendicular (figura 2.12 (b)) al campo de medición aplicado posteriormente [15].

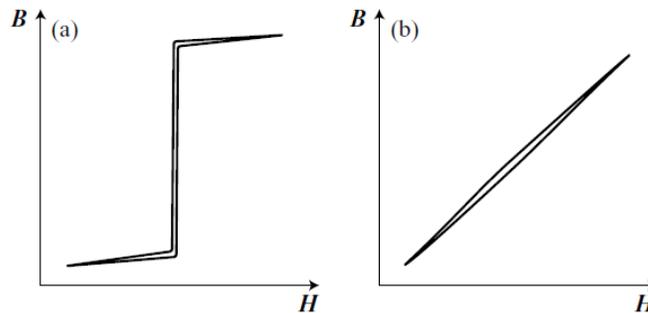


Figura 2.12. Los ciclos de histéresis esquemáticos de permalloy después del recocido y enfriamiento (a) en un campo longitudinal y (b) en un campo transversal. En *Magnetic Materials* (p.142), por Nicola A. Spaldin, 2003, USA: Cambridge

b. Deformación plástica

Este tipo de anisotropía inducida se denomina anisotropía magnética por laminado. Su ocurrencia se explica esquemáticamente para el ejemplo de una aleación de FeNi. Después de un fuerte laminado en frío que reduce el espesor en aproximadamente un 98%, ocurre una recristalización.

Después de la recristalización se crea una gran anisotropía uniaxial, con el eje fácil en el plano de la lámina y perpendicular a la dirección de laminado. La geometría y la curva de magnetización se muestran en la figura 2.13 [7 ,16].

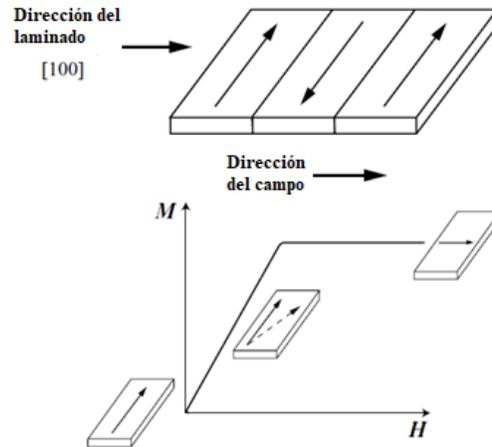


Figura 2.13. Laminado en frío de isopermTM y la curva de magnetización resultante.

2.6 Dominios Magnéticos

Los dominios ferromagnéticos son regiones microscópicas en materiales dentro de los cuales todos los dipolos magnéticos están alineados paralelamente entre sí. Cuando un material ferromagnético está en su estado desmagnetizado, los vectores de magnetización en diferentes dominios tienen diferentes orientaciones, y la magnetización total promedia a cero.

2.6.1 Formación de dominios magnéticos

La mecánica cuántica propone a la energía de intercambio que tiende a alinear los espines de los electrones y, por tanto, sus momentos dipolares magnéticos, paralelos entre sí. La energía de intercambio proporciona una fuerte fuerza impulsora para la alineación paralela, por lo que podríamos esperar que los materiales ferromagnéticos estén compuestos de un solo dominio, con

todos los dipolos alineados en la misma dirección. Aunque un solo dominio ciertamente minimizaría la contribución de intercambio a la energía total, hay una serie de otras contribuciones a la energía magnética total. La formación de dominios permite que un material ferromagnético minimice su energía magnética total, de la cual la energía de intercambio es solo un componente. Los otros contribuyentes principales a la energía magnética son la energía magnetostática, que es la principal fuerza impulsora para la formación de dominios, y las energías magnetocristalina y magnetoestrictiva, que influyen en la forma y tamaño de los dominios [6].

Los momentos magnéticos atómicos individuales tienden a permanecer paralelos entre sí, manteniendo la energía de intercambio en un valor bajo. Tal alineación aumenta la energía magnetostática al crear un gran campo magnético externo, como se muestra en la figura 2.14

Por lo tanto, dentro del material, se crean varios dominios magnéticos, donde dentro de cada dominio los momentos magnéticos individuales se suman a una magnetización de dominio total. Además, las magnetizaciones de los dominios vecinos son antiparalelas (Figura 2.15). En esta configuración, la energía de intercambio aumenta un poco, sin embargo, la energía magnetostática disminuye [11]. Las paredes de dominio se forman entre dominios magnéticos, lo cual hace que se introduzca una energía asociada con la pared [10].

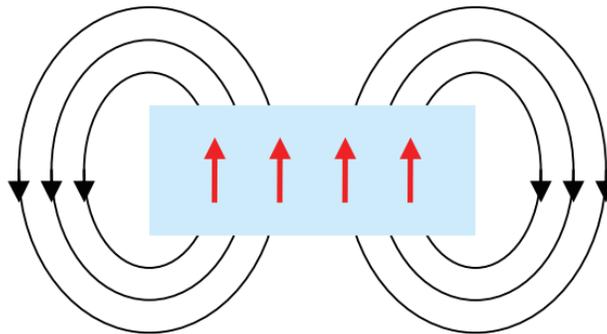


Figura 2.14. La alineación de los momentos atómicos individuales aumenta la energía magnetostática al crear un gran campo magnético externo

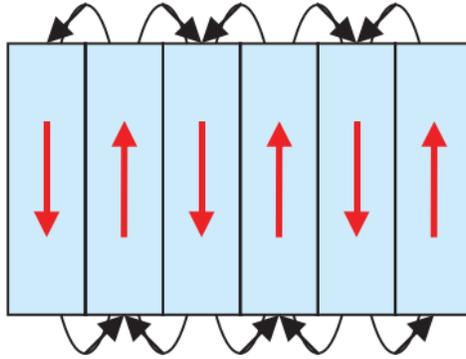


Figura 2.15. La división en dominios magnéticos con magnetizaciones de dominio antiparalelo disminuye la energía magnetostática. Se forma un muro de dominio entre dominios

Esta pared aumenta la energía de intercambio que es más alta en esta zona. Afortunadamente, la fuerza de intercambio actúa solo sobre una o dos distancias atómicas, teniendo valores mayores en la vecindad de la pared. Si la transición de una dirección de magnetización a otra es brusca, como en el caso de las magnetizaciones de dominio antiparalelo, la energía de intercambio será demasiado alta para mantener esta configuración de dominio en equilibrio. La energía de intercambio surge del principio de exclusión de Pauli y es un efecto mecánico cuántico basado en el grado de superposición de la función de onda. Una pared de dominio de un cierto ancho, que abarca momentos magnéticos atómicos de orientación que varía gradualmente (Fig. 2.16), asegura una transición más suave opuesta a la dirección de magnetización del dominio, disminuyendo la energía de intercambio. El ancho de la capa de transición está determinado y, por lo tanto, limitado por la energía magnetocrystalina, que, para mantener un mínimo, tiende a mantener los momentos magnéticos atómicos alineados a lo largo de la dirección fácil de magnetización de los ejes del cristal [10].

El espesor de la pared del dominio es menor para una anisotropía magnetocrystalina fuerte, mientras que un acoplamiento de intercambio fuerte favorece una pared más ancha. Además, la histéresis magnética también puede entenderse considerando el movimiento de las paredes del dominio en un campo magnético aplicado. El dominio con momentos paralelos al campo magnético aplicado crecerá a favor de otros dominios y conducirá a un aumento de magnetización en las direcciones del campo. Dado que este proceso no es absolutamente reversible con el campo

aplicado, muestra una magnetización remanente incluso cuando el campo aplicado se elimina por completo.

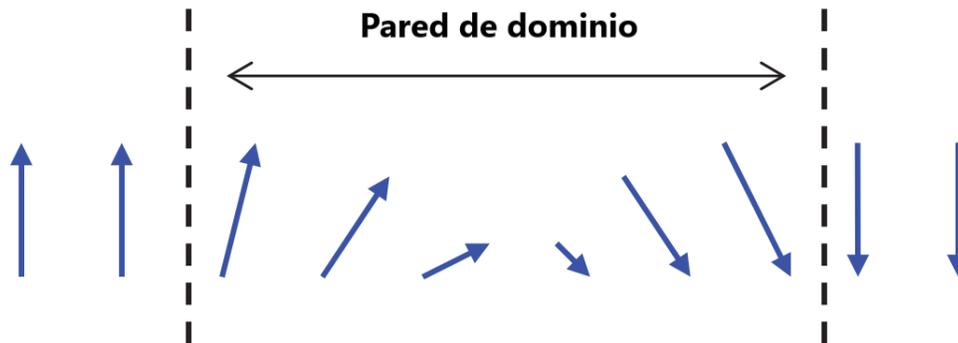


Figura 2.16. Pared de dominio magnético que contiene momentos magnéticos atómicos de orientación que varía gradualmente, lo que garantiza una transición más suave a la magnetización de dominio opuesto. (figura adaptada ref.[10])

2.6.2 Tipos de Pared de dominio

Los límites entre dos dominios magnéticos contiguos en materiales ferromagnéticos se llaman paredes de dominio [7]. Una clasificación de las paredes de dominio puede ser dada por el ángulo de la magnetización entre dos dominios vecinos con la pared como límite (Figura 2.17).

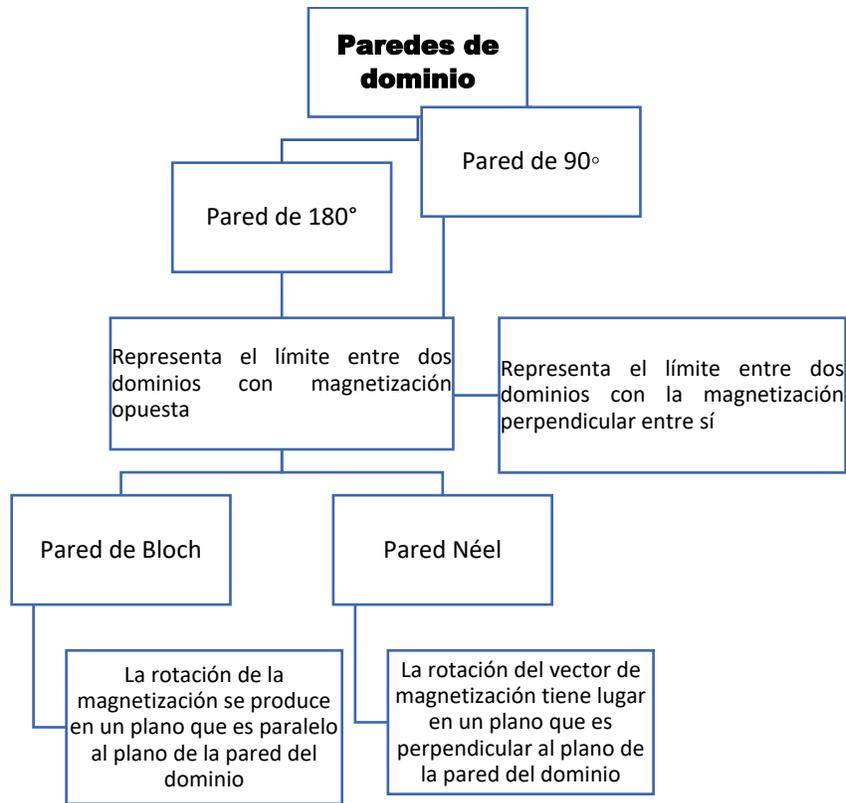


Figura 2.17. Clasificación de los dominios de paredes dada por el ángulo de la magnetización entre dos dominios vecinos con la pared como límite.

Para calcular la energía y la estructura de una pared de dominio, asumimos una pared bastante gruesa y usamos un modelo continuo en lugar de un modelo de átomos individuales. En particular, reemplazamos la energía de intercambio por un par de átomos del mismo espín S .

$$E_{ex} = -2A \cos\left(\frac{d\phi}{dx}\right) \dots \dots \dots [2.28]$$

Donde $A = (nJS^2/a)$ se llama rigidez de intercambio o constante de intercambio. Aquí n es el número de átomos por celda unitaria y a es el parámetro de red. La energía de la pared es dada por la suma de las energías de anisotropía e intercambio, integradas sobre el espesor de la pared:

$$\sigma_{pared} = \sigma_{ex} + \sigma_k = \int_{-\infty}^{\infty} \left[A \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 + g(\phi) \right] dx \dots \dots \dots [2.29]$$

El espesor de una pared de dominio es formalmente infinito. Un espesor de pared efectivo puede ser definido como el espesor de una pared con un valor de constante $\frac{d\phi}{dx}$ igual que en el centro de la pared. Para la anisotropía uniaxial K_u , la pendiente $\frac{d\phi}{dx}$ tiene su valor máximo $\sqrt{\left(\frac{A}{K_u}\right)}$ en el centro de la pared, por lo que el espesor efectivo de la pared es:

$$\delta = \pi \sqrt{\frac{A}{K_u}} \dots \dots \dots [2.30]$$

Como se muestra en la línea punteada de la fig. 2.18

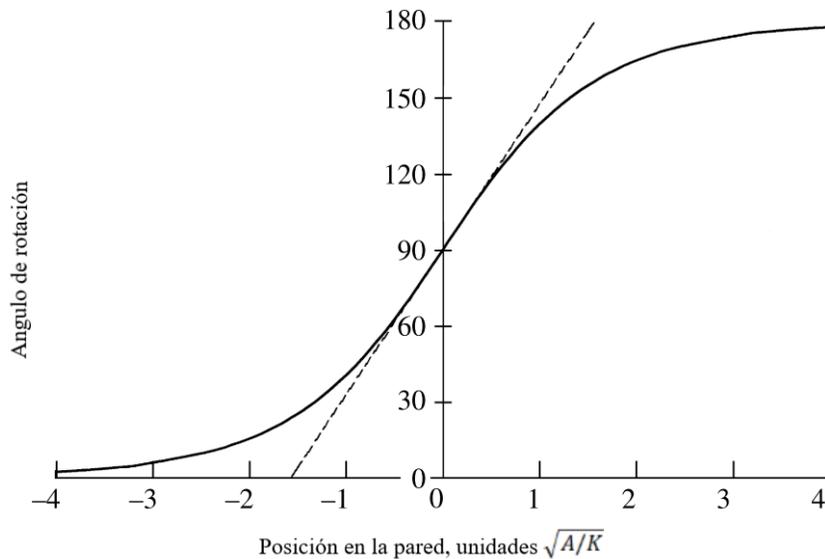


Figura 2.18. Variación de la dirección de magnetización a través de una pared de dominio de 180°. La línea discontinua muestra la definición del ancho de la pared.

2.7 Ciclos de histéresis

La característica práctica esencial de cualquier material ferromagnético es la respuesta irreversible no lineal de la magnetización M a un campo magnético H impuesto. Esta respuesta se resume en el ciclo de histéresis (figura 2.19).

El ciclo combina información sobre una propiedad magnética intrínseca, la magnetización espontánea M_s que existe dentro de un dominio de un ferromagneto, y dos propiedades extrínsecas, la remanencia M_r y la coercitividad H_c , que dependen de una serie de factores que incluyen la forma de la muestra, rugosidad superficial, defectos microscópicos e historial térmico, así como la velocidad a la que se barre el campo para rastrear el ciclo [15]. Las características básicas de una curva de magnetización se definen a continuación:

La relación entre los tres vectores de campo magnético es

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_0\mathbf{H} + \mathbf{J} \dots \dots [31]$$

Donde μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío, \mathbf{B} es la densidad de flujo magnético o inducción, \mathbf{H} es el campo magnético, \mathbf{M} es la magnetización o densidad de volumen del momento magnético y $\mathbf{J} (\mu_0\mathbf{M})$ es la polarización magnética [17]. La respuesta de los materiales magnéticos se puede representar en términos de $\mathbf{M}(\mathbf{H})$, $\mathbf{B}(\mathbf{H})$ o $\mathbf{J}(\mathbf{H})$. Dentro de esta respuesta magnética está incrustada una mezcla compleja de procesos que incluye el movimiento de la pared del dominio, la rotación de los momentos magnéticos y las pérdidas por corrientes parásitas.

Se pueden extraer varios parámetros clave para un material magnético de su curva de magnetización.

- Magnetización de saturación de una muestra (M_s), que es la magnetización máxima de la muestra.
- La remanencia magnética (M_r) o la magnetización que permanece después de que se elimina todo el campo externo
- El campo coercitivo (H_c), es la intensidad de campo opuesto requerido para eliminar la magnetización de una muestra después de la saturación.

La susceptibilidad (y también μ_r) se puede medir en cualquier punto a lo largo de la curva de magnetización. Sin embargo, el valor de χ o μ_r se mide típicamente comenzando en el punto de campo cero y se informa como la susceptibilidad o permeabilidad inicial (χ_i o μ_i , respectivamente) que corresponde a la pendiente de la curva en la regresión lineal. Tanto μ_r como χ son indicaciones de cuánto campo magnético se requiere para cambiar la dirección de la magnetización en una muestra.

La Figura muestra una curva de magnetización, $M(H)$, para un material magnético, con M_s , M_r , H_c y χ_i etiquetados [18-20].

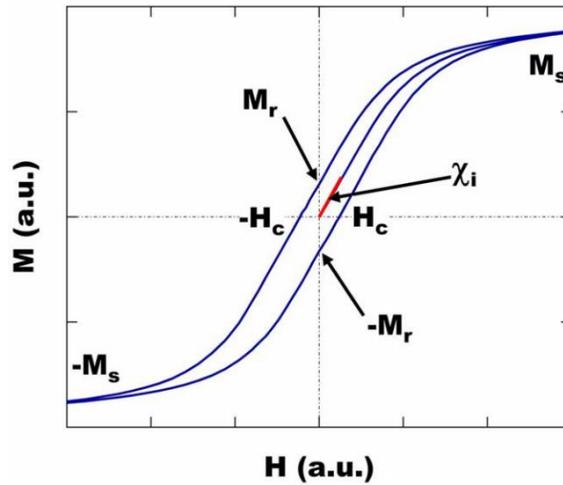


Figura 2.19. Curva de magnetización para un imán. Se representa una curva de magnetización, $M(H)$, para un material magnético con M_s , M_r , H_c y χ_i etiquetados. Se utilizan unidades arbitrarias (a.u.) tanto para M como para H , ya que la intención de este gráfico es ilustrar claramente los diferentes parámetros magnéticos clave.[20- 21]

Referencias

- [1] J.Z. Mendieta (2017), Propiedades magneticas de aleaciones MnBi obtenidas mediante procesos de solidificación rápida, [Tesis de doctorado no publicada] Universidad Nacional Autónoma de México.
- [2] Pauli Exclusion Principle, (n.d.). <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/pauli.html#c1> (accessed August 29, 2021).
- [3] A Dictionary of Chemistry, A Dictionary of Chemistry. (2008). <https://doi.org/10.1093/ACREF/9780199204632.001.0001>.
- [4] ESTÉVEZ DIANA (2015), “PROPIEDADES MAGNETICAS DE ALEACIONES AMORFAS Fe₈₀B₁₀Si_{10-x}Gex (x=0-10),” [Tesis de maestría no publicada] Universidad Nacional Autónoma de México.
- [5] A. Ulises (2017), INVESTIGACIÓN DE SISTEMAS MULTIFERRÓICOS NANOESTRUCTURADOS OBTENIDOS MEDIANTE SINTERIZACIÓN POR CHISPA DE PLASMA, , [Tesis de doctorado no publicada] Universidad Nacional Autónoma de México.
- [6] N.A. Spaldin, J. Mansbridge, Magnetic materials: fundamentals and applications, 2010. <https://doi.org/10.1517/13543784.7.5.803>.
- [7] M. Getzlaff, Fundamentals of Magnetism, Springer, Germany, 2008.
- [8] R.M. White, Quantum Theory of Magnetism: Magnetic Properties of Materials, 2007.
- [9] O’Handley R, (n.d.).
- [10] C.-G. Stefanita, From Bulk to Nano: The Many Sides of Magnetism (Springer Series in Materials Science, 117), n.d.
- [11] K.H.J. Buschow, F.R. de Boer, 2.1 Spin and Orbital States of Electrons, 2003. <https://doi.org/10.1007/b100503>.
- [12] A.P. Guimarães, Magnetism and magnetic resonance in solids, (1998) 297.
- [13] David. Jiles, Introduction to magnetism and magnetic materials, (1991) 440.
- [14] B.D.C. C.D Graham, Introduction to magnetic materials, Second edi, IEE PRESS, USA, n.d.
- [15] J.M.D. Coey, Magnetism and Magnetic Materials, Cambridge, New York, USA, 2009.
- [16] O.N. Senkov, G.B. Wilks, D.B. Miracle, C.P. Chuang, P.K. Liaw, Refractory high-entropy alloys, Intermetallics. 18 (2010) 1758–1765. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.05.014>.
- [17] C. Paper, D.C. Universidade, F. Fluminense, E. Simulation, O.N. The C. Phenomena, O.F. Heatmass, T. On, T.H.E. Arc, O.F. Gmaw, W. Process, F. The, E. To, T.H.E. Application, D. Campos, Different Coercivity Mechanisms for Hard and Soft Magnetic Materials Different Coercivity Mechanisms for Hard and Soft, (2014) 2–5. <https://doi.org/10.13140/2.1.3919.7440>.
- [18] Hysteresis in Magnetism, Elsevier, 1998. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-093270-2.x5048-x>.

- [19] Characterization and Measurement of Magnetic Materials, Elsevier, 2004.
<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-257251-7.x5000-x>.
- [20] J.M. Silveyra, E. Ferrara, D.L. Huber, T.C. Monson, Soft magnetic materials for a sustainable and electrified world, *Science*. 362 (2018). <https://doi.org/10.1126/science.aao0195>.
- [21] J.M.D. Coey, Hard magnetic materials: A perspective, *IEEE Transactions on Magnetics*. 47 (2011) 4671–4681. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2011.2166975>.

3

Metodología Experimental

3.1 Procesamiento del material

3.1.1 Cálculo de Composiciones (% Peso)

Se llevó a cabo la preparación de 3 aleaciones bajo la siguiente composición química en % atómico (%at).

- Fe₇₀Al₃₀
- Co₇₄Zr₁₆Mo₄Si₃B₃



Figura 3.1 Horno de arco eléctrico

Para lo cual fue necesario convertir de porcentaje atómico (%at) a porcentaje en peso (%wt) utilizando la siguiente expresión:

$$\%wt = \frac{\%at}{\sum \%at * PM} \dots \dots [3.1]$$

Donde %at representa el porcentaje atómico por cada elemento constituyente de la aleación y el peso molecular (PM).

A partir del cálculo anterior se determinó la masa necesaria de cada elemento para poder preparar lingotes de 3g. (ver tabla 3.1). Se emplearon metales Fe, Al, Co, Zr, B, Mo y Si, con purezas de 99.98%, 99.9%, 99.5%, 99.5%, 99.5%, 99.97% y 99.9999%, respectivamente. Se pesaron en una balanza analítica de la marca OHAUS modelo EO2140.

Tabla 3.1. Representación de los valores de los elementos para la preparación de los lingotes.

Sistema	Elemento	% Atómico	% Peso	Masa (g)
Fe₇₀Al₃₀	Fe	70	0.8284	2.4853
	Al	30	0.1715	0.5146
Co₇₄Zr₁₆Mo₄Si₃B₃	Co	74	0.6901	2.0703
	Zr	16	0.2309	0.6927
	B	3	0.0047	0.0141
	Mo	4	0.0607	0.1821
	Si	3	0.0133	0.0399

3.1.2 Obtención del material.

3.1.2.1 Fundición en Horno de arco eléctrico

Los lingotes iniciales de las aleaciones Fe₇₀Al₃₀ y Co₇₄Zr₁₆Mo₄Si₃B₃ se prepararon mediante horno de arco eléctrico de la marca Bühler modelo Mini Arc Melting System MAM-1 (figura 3.1), ~~con una masa de 3 g para cada aleación.~~ Debido a la diferencia en los puntos de fusión entre los elementos constituyentes, se procedió a ordenarlos de la siguiente manera:

- Sistema FeAl: se colocó la carga de Al en la base del crisol, enseguida se depositó el Fe.
- Sistema Co₇₄Zr₁₆Mo₄Si₃B₃: en la base del crisol se posiciono el B junto con el Si, posteriormente el Zr, Co y al final el Mo.

Los lingotes de cada sistema fueron refundidos 4 veces (Figura 3.2).

El proceso de fundición se realizó en condiciones de vacío del orden de 10⁻² hPa impuesto por una bomba mecánica en una atmosfera controlada de Argón con la finalidad de evitar la presencia de oxígeno e impurezas que afectaran el buen procesamiento del material; Además, se empleó Ti como elemento de sacrificio para absorber el oxígeno remanente dentro de la cámara de fundición.



Figura 3.2. Lingote inicial de las aleaciones $Fe_{70}Al_{30}$ y $Co_{74}Zr_{16}Mo_4Si_3B_3$ obtenido en horno de arco eléctrico

3.1.2.2 Colada por Succión en molde de Cu

A partir de los lingotes fabricados por el proceso de fundición en horno de arco, se obtuvieron cilindros únicamente del sistema $Fe_{70}Al_{30}$ en condiciones de atmosfera inerte (Ar) con las siguientes dimensiones: 3 mm de diámetro y 20 mm de longitud (figura 3.3), mediante el proceso de colada por succión en molde de cobre (FeAl-C). En donde se colocó el lingote inicial sobre un molde de cobre, para lo cual se empleó una platina diferente a la convencional. (figura 3.4), la cual esta acoplada a un sistema de colada por succión, que consta de dos cámaras: una cámara primaria en la que se funde la aleación que, a su vez, está enfriado con sistema de recirculación de agua que permite un enfriamiento de hasta 10^3 K/s y una cámara secundaria donde se realiza la colada en un molde de cobre. Ambas cámaras están conectadas a través de un molde con un orificio, la base del molde está conectada a una bomba de vacío que, cuando se libera, provoca una diferencia de presión (figura 3.5) [1].



Figura 3.3 Cilindro colado en molde de Cu perteneciente a la aleación Fe₇₀Al₃₀



Figura 3.4. Platina empleada para el proceso de succión en molde de Cu

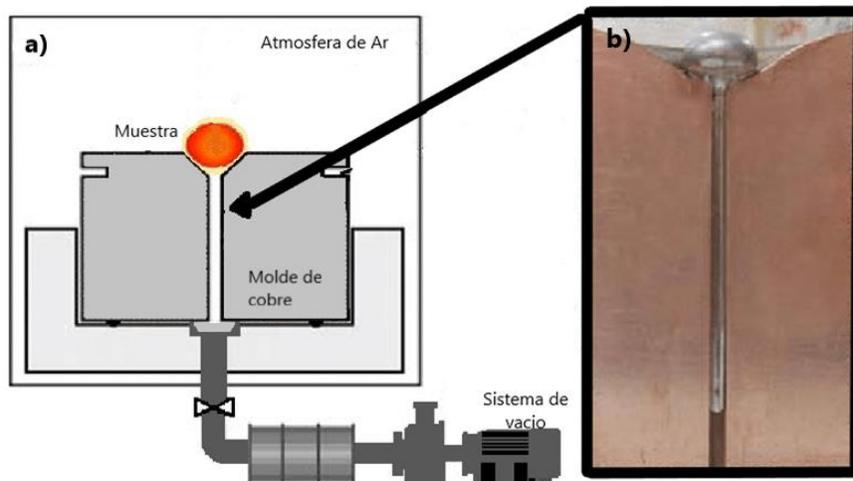


Figura 3.5. Sistema de succión en mol de Cu, a) esquema de la muestra en la cámara de fundición bajo atmosfera inerte y Cámara de colada (molde de Cu), b) molde de Cu con el sistema.

3.2.2.3 Solidificación ultra-rápida o “melt-spinning”

El lingote obtenido mediante horno de arco eléctrico, correspondiente a la aleación $\text{Co}_{74}\text{Zr}_{16}\text{Mo}_4\text{Si}_3\text{B}_3$ se procesó por medio del equipo melt-spinner Edmund Bühler model SC System, véase figura 3.6, en el que se empleó un crisol de cuarzo con un orificio de 0.6mm de diámetro, el cual se colocó dentro de las espiras de una bobina inductora para fundir el material por la cual circula una corriente eléctrica. El equipo se purgo para eliminar el oxígeno presente y la cámara se llevó a $\frac{3}{4}$ de atmósfera de Helio. La aleación fundida se eyectó a una presión de 0.2 Bar sobre una rueda de cobre con una velocidad tangencial de 16 m/s. El material obtenido, fueron cintas continuas (Figura 3.7) cuyas dimensiones son 1.31 ± 0.09 mm de ancho y de longitud variable.

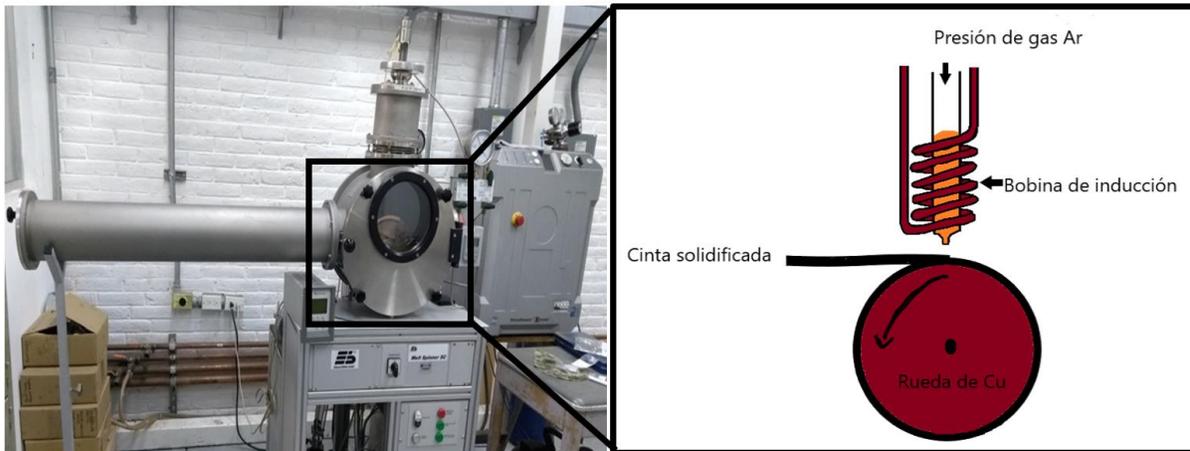


Figura 3.6. Ilustración esquemática del proceso de “melt-spinning”



Figura 3.7. Cintas obtenidas de la aleación $Co_{74}Zr_{16}Mo_4Si_3B_3$ a través de “melt-spinning”

3.2 Tratamientos térmicos

Las cintas de $Co_{74}Zr_{16}Mo_4Si_3B_3$ fueron tratadas térmicamente con la finalidad de obtener la fase magnética dura (Co_5Zr). Para lo cual fue necesario colocar la muestra dentro de un tubo de cuarzo en vacío y bajo atmosfera inerte de Ar para evitar la oxidación durante los ciclos térmicos. Las condiciones para cada sistema se observan en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Condiciones de tratamientos térmicos para el sistema $Co_{74}Zr_{16}Mo_4Si_3B_3$

Sistema	1	2	3
$Co_{74}Zr_{16}Mo_4Si_3B_3$	600 °C durante 90 minutos y temple en agua.	800 °C durante una hora y temple en agua.	600 °C durante 180 minutos y temple en agua con hielo.

3.3 Caracterización microestructural

3.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva para la caracterización de materiales que se hace través de un difractómetro, el cual comprende una fuente de rayos X, un conjunto de difractómetros, detectores y sistemas de recopilación y procesamiento de datos. El conjunto del difractómetro controla la alineación del haz, así como la posición y orientación tanto de la muestra como del detector de rayos X los cuales se generan al acelerar un haz de electrones sobre un objetivo de metal puro contenido en un tubo de vacío. Los electrones de alta energía expulsan electrones en estado fundamental de los átomos del material objetivo, creando huecos, y se emiten rayos X durante la recarga de estos estados fundamentales [2].

Los picos en el patrón del difractograma están directamente relacionados con las distancias atómicas. Si se considera un haz de rayos X que interactúa con átomos que están arreglados periódicamente como se muestra en la figura 3.8. Los átomos se pueden considerar como esferas que forman grupos de planos en el cristal. Para un grupo de planos de átomos con una distancia interplanar d , la condición para que la reflexión (pico) ocurra se expresa como [3].

$$2d \sin \theta = n\lambda \dots \dots [3.2]$$

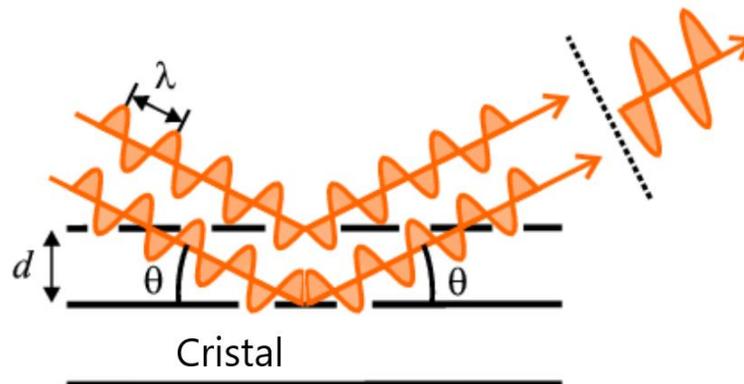


Figura 3.8. Difracción de Bragg. Dos haces con igual longitud de onda inciden en un sólido cristalino y son dispersados por dos átomos dentro del sólido

La ecuación 3.2 se conoce como la ley de Bragg. Donde λ es la longitud de onda, θ es el ángulo de dispersión y n es un entero que representa el orden del pico de difracción. [4,5]

Esta técnica se utilizó para obtener los patrones de difracción de las aleaciones $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ y $\text{Co}_{74}\text{Zr}_{16}\text{Mo}_4\text{Si}_3\text{B}_3$ utilizando un difractómetro de la marca Siemens modelo D5000, haciendo uso de una lámpara de Co. Las mediciones se llevaron a cabo en un tiempo 1 hora 53 minutos, en un intervalo de medición del ángulo de incidencia de 15° a 120° , con un paso de 0.02° y un tiempo de medición de 1.7s. El voltaje de operación fue de 35 kV y la corriente de 30 mA.

3.3.2 Microscopía electrónica de Barrido (MEB)

El funcionamiento del MEB se basa en la aceleración de electrones, el cual, se produce a través de una diferencia de potencial (0.1-30 kV). El haz generado de electrones barre la superficie de la muestra, interactuando con su superficie (máximo unos pocos micrómetros). Una vez que el haz de electrones interactúa con la muestra, se emiten tres señales principales: electrones retrodispersos, electrones secundarios y rayos X característicos, representados esquemáticamente el volumen de interacción de las señales generadas, Fig. 3.9. A continuación se describen las señales principales:

Electrones primarios: son los electrones del haz que utiliza el microscopio para bombardear la muestra.

Electrones secundarios. Cuando el haz principal golpea la muestra y causa la ionización de los átomos de la muestra, los electrones más débilmente enlazados son emitidos, éstos se conocen como electrones secundarios. La energía de éstos está entre 3-5 eV. Debido a que tienen relativamente baja energía, este tipo de electrones sólo escapa a unos nanómetros de la muestra y son útiles para ubicar la posición del haz y brindan información topográfica de buena resolución.

Electrones retrodispersados. Son el resultado de las colisiones elástica de los electrones del haz principal con los núcleos de los átomos de la muestra. Los átomos más pesados tienen más cargas positivas en el núcleo y retrodispersan una mayor cantidad de electrones, haciendo que la señal

crezca. Por esta razón, estos electrones proveen información tanto de la topología de la muestra como de la composición.

Rayos X. Otra señal producida durante la colisión de electrones en la muestra son rayos X. Esta señal es utilizada para analizar la composición química de la muestra. Cuando un electrón en uno de los niveles más internos es desplazado por una colisión de un electrón primario, algún electrón en un nivel más externo ocupará su lugar emitiendo un fotón con longitud de onda dentro del intervalo de rayos X.

Electrones Auger. Se producen después de la ionización de los átomos. Los electrones externos caen a niveles más internos cuando se producen vacancias, éstos se producen cerca de la superficie y no son tan energéticos como los que producen rayos X.

Electrones transmitidos. Es otra señal utilizada principalmente en MEB si la muestra es suficientemente delgada como para que los electrones del haz principal traspasen la muestra [6–9].

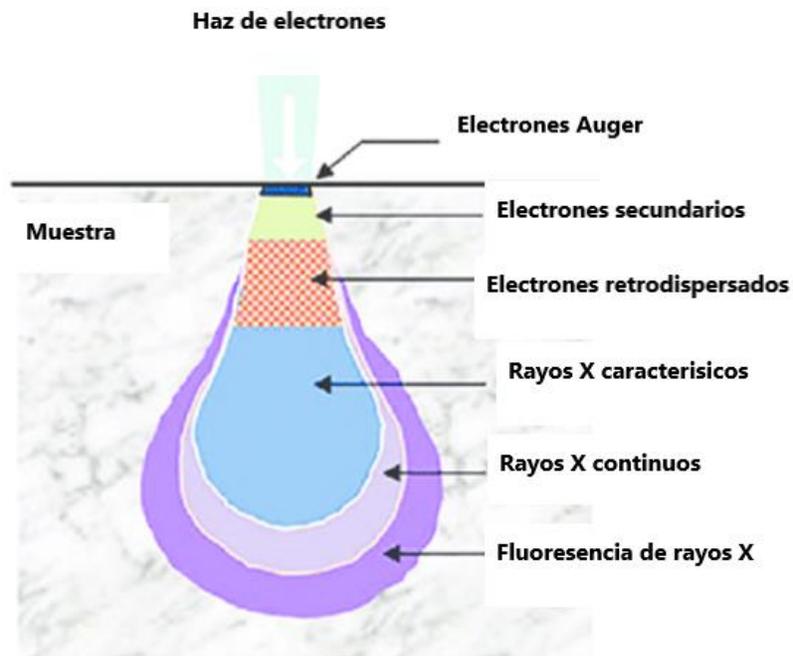


Figura 3.9. Volumen de interacciones de e^-

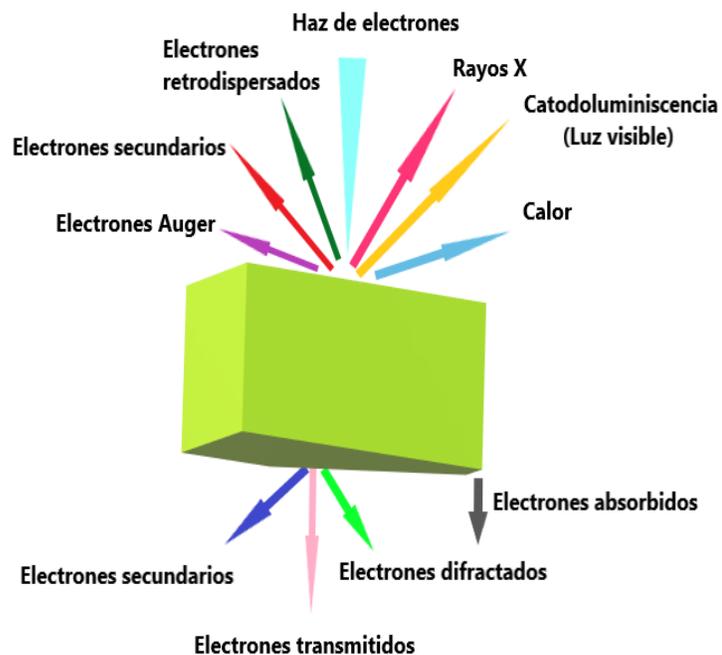


Figura 3.10. Esquema de las interacciones entre el haz incidente y la muestra en un microscopio electrónico.

Las microestructuras y la composición química de las aleaciones $Fe_{70}Al_{30}$ y $Co_{74}Zr_{16}Mo_4Si_3B_3$ se investigaron por microscopía electrónica de barrido a través de un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo 7600F.

3.3.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy “TEM”) es una herramienta importante la cual permite la caracterización estructural de materiales nanoestructurados. En TEM se hace incidir un haz de electrones con una densidad de corriente uniforme sobre una muestra delgada; el voltaje de aceleración se encuentra entre 100kV a 3MV, lo que permite que se tengan longitudes de onda menores a la luz. Debido a las fuertes interacciones de los electrones del haz con los átomos de la muestra esta debe ser muy delgada ente 5-100 nm

para electrones a 100 keV dependiendo de la densidad, composición de la muestra y resolución deseada. La resolución del microscopio va ligada a el tamaño del haz de electrones, si el haz de electrones es muy fino se tendrá mejor resolución. La interacción de los electrones del haz con los átomos de la muestra va a dar lugar a una gran cantidad de señales (electrones secundarios, retrodispersados, fotones, electrones Auger, rayos X característicos y si la muestra es muy delgada parte de los electrones del haz son transmitidos (atraviesan la muestra) produciendo electrones difractados y transmitidos, rayos X absorbidos, rayos X transmitidos y difractados [31]. La preparación de las muestras de TEM depende de la muestra a analizar y de la información que se desea obtener, para este fin se usan técnicas electroquímicas, adelgazamiento iónico o mecánico. Por las características de la microscopía de transmisión se puede obtener información morfológica, a través de micrografías de campo claro y oscuro. Además de poder obtener el patrón de difracción de electrones, lo que permite identificar que el material efectivamente corresponda a la fase indicada, el tamaño, forma de las partículas, y las caras cristalinas expuestas por las nanopartículas. La muestra de la aleación $\text{Co}_{74}\text{Zr}_{16}\text{Mo}_4\text{Si}_3\text{B}_3$ fue preparada mediante el sistema de haz de iones focalizado (Por sus siglas en ingles FIB) JEOL JEM-9320 de la cual se obtuvieron “*lamelas*”. El análisis TEM se llevó a cabo en un microscopio JEOL ARM200F operado a 120 kV.

3.3.4 Metalografía

Se llevó a cabo la preparación metalográfica del sistema $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ (lingote y cilindro) con base en la norma ASTM E-3 11 (2017).

$\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ lingote y cilindro

Para el lingote y cilindro se llevó a cabo un corte longitudinal del material, posterior a esto se desbastó con lija grado 600 a 2000 con agua. Se realizó el pulido en una pulidora PRESI Minitech 250 SP1 empleando alúmina de $1\ \mu\text{m}$ como abrasivo y agua como lubricante a una velocidad de 100 rpm. Al finalizar el desbaste y el pulido se sometió la muestra a un baño ultrasónico en 2-propanol durante 15 minutos para remover las partículas provenientes de la lija y la alúmina.

El método de ataque se determinó de acuerdo con la norma ASTM E-407 07 (2015), para esto se empleó Keller (mezcla de HNO_3 , HCl y HF y agua destilada).

3.4 Caracterización magnética

3.4.1 Magnetometría de muestra vibrante (MMV)

El funcionamiento de un magnetómetro de muestra vibrante es de la siguiente manera: Se coloca una muestra en un campo magnético uniforme el cual magnetiza la muestra. La muestra vibra en forma de solenoide y el flujo magnético generado induce corriente eléctrica en las bobinas de “registro” las cuales están colocadas cerca de la muestra en comparación con las bobinas que general el campo magnético uniforme (ver figura 3.11). El voltaje inducido en las bobinas pequeñas es proporcional al momento magnético de la muestra, pero no depende del campo magnético aplicado. Esta corriente se introduce en un amplificador de tipo “lock-in”. Adicionalmente se mide el campo magnético aplicado y así es posible obtener una curva de histéresis.[6,10-11]

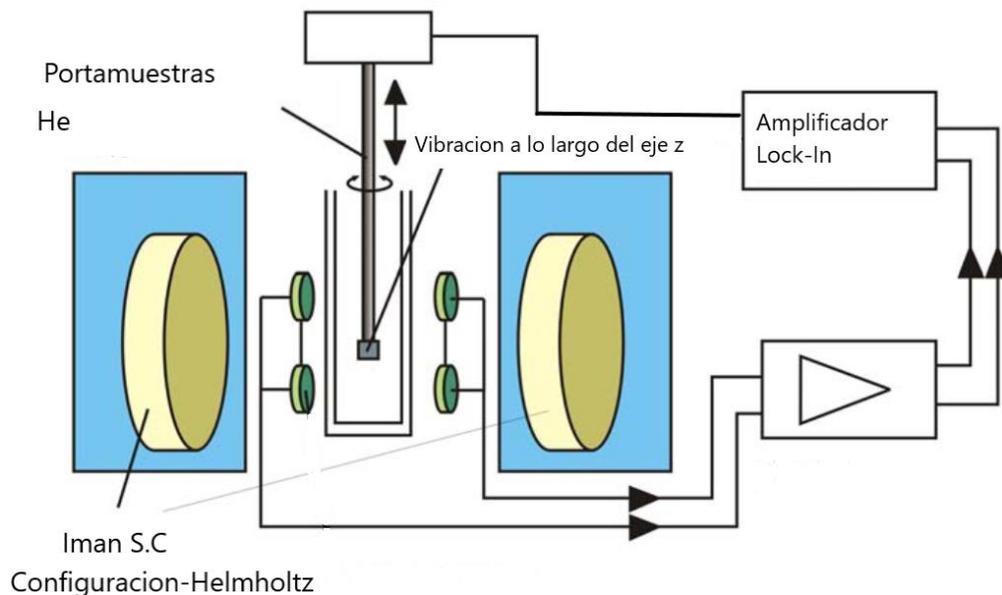


Figura 3.11. Esquema de un magnetómetro de muestra vibrante

Haciendo uso de un magnetómetro de muestra vibrante marca MPMS-3 SQUID, de Quantum Design, se midieron los ciclos de histéresis magnética (aplicando un campo de 2T a temperatura ambiente) a las muestras $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ y $\text{Co}_{74}\text{Zr}_{16}\text{Mo}_4\text{Si}_3\text{B}_3$.

3.4.2 Análisis térmogravimétrico magnético (mTGA)

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

En el caso de muestras magnéticas, el campo magnético se aplica mediante un electroimán colocado justo debajo de la muestra, en la base de la termobalanza (Fig.3.12). La atracción del electroimán sobre la muestra es registrada como un aumento en el peso del material y, conforme aumenta la temperatura, dicha atracción va disminuyendo paulatinamente debido al debilitamiento del estado ferromagnético del material hasta la temperatura de Curie (T_c), en la que la muestra pasará al estado paramagnético lo que provoca un debilitamiento en la atracción de la muestra, lo que se registra en el equipo como pérdida de peso. La temperatura a la que ocurre esta disminución notable de peso es en $T = T_c$ [1,12-13].

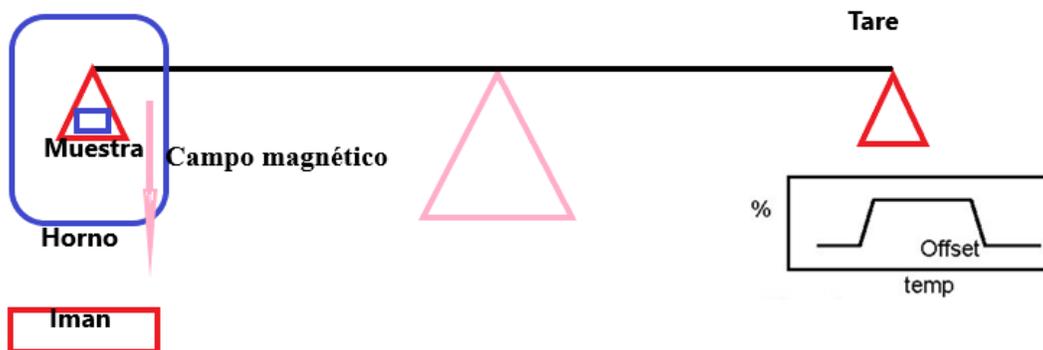


Figura 3.12. Esquema del equipo de medición de MTGA

Las mediciones experimentales se llevaron a cabo en una termobalanza TA Q500HR (Fig.12) en el intervalo de 25°C a 700 °C.

3.4.3 Espectroscopia de impedancias

Espectroscopia de inductancias

Espectroscopía de inductancia (E.I), es la medición de inductancia compleja en función de la frecuencia del campo magnético H_{ac} de excitación, es una metodología importante para caracterizar materiales ferro y ferrimagnéticos. Dado que la permeabilidad magnética compleja es proporcional a la inductancia compleja. Las medidas de inductancia son prácticamente equivalentes a las medidas de permeabilidad. Estos análisis se basan en el hecho de que todos los procesos de magnetización contribuyen a la magnetización total, pero pueden resolverse midiendo a diferentes frecuencias porque poseen diferentes dinámicas o diferentes constantes de tiempo.

Esta técnica permite la resolución de los procesos de magnetización en materiales magnéticos blandos, en términos de deformación reversible de paredes de dominio ancladas, desplazamientos de pared de dominio y rotación de espín, para lo cual parámetros característicos como la permeabilidad inicial de la aleación y las frecuencias de relajación, indican que la dispersión de cada proceso se puede definir. Además, estos parámetros pueden correlacionarse con la variación de la composición química, los efectos del tamaño y las anisotropías inducidas, lo que conduce a una comprensión más física para entender la respuesta magnética dependiente de la frecuencia de las aleaciones amorfas, que es de interés primordial para el desarrollo de nuevas aplicaciones en el campo de las tecnologías de telecomunicación y detección.

La impedancia está directamente asociada con los fenómenos magnéticos: la permeabilidad magnética proporcional a la inductancia a través de la constante geométrica (forma y dimensiones de la muestra). La transformación se puede escribir como:

$$\mu = GL = \left(\frac{JG}{\omega}\right) Z \dots [3.3]$$

Donde μ es la permeabilidad compleja ($\mu = \mu_r - j\mu_i$), G el factor geometría, L la inductancia compleja ($L = L_r - jL_i$), j la base de los números imaginarios ($j = \sqrt{-1}$), ω la frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$) y Z es la impedancia compleja ($Z = Z_r - jZ_i$). Tenga en cuenta que esta transformación conduce a un cruce de términos ya que la permeabilidad real depende de la impedancia imaginaria y, a la inversa, la permeabilidad imaginaria está determinada por la impedancia real. También es instructivo medir ambos componentes (real e imaginario) en lugar de solo el módulo, pero también observarlos en función de la frecuencia, como en la Fig.3.13.

A partir de frecuencias bajas, la parte real de la permeabilidad muestra una meseta, seguida de una disminución, es decir, una relajación hacia un valor menor, y luego exhibe una resonancia. Este comportamiento, con estas dos “dispersiones”, está bien caracterizado y permite una interpretación simple: a bajas frecuencias, los procesos de magnetización activa son el abombamiento de la pared del dominio (las paredes del dominio están clavadas a la superficie y defectos) y la rotación de espín. A medida que aumenta la frecuencia (f), las paredes del dominio se vuelven incapaces de seguir el campo de excitación de AC (corriente alterna) y muestran una relajación, y la rotación de espín permanece como el único proceso activo hasta la resonancia ferromagnética. Cuando se aplica un campo magnético de DC (corriente directa) saturante, las paredes del dominio se amortiguan fuertemente, mientras que la rotación de espín se mejora y, por lo tanto, resonancia ferromagnética se vuelve más fuerte. La parte imaginaria de la permeabilidad muestra los máximos correspondientes a estos eventos; tenga en cuenta que el asociado con la relajación es considerablemente más amplio que el asociado con la resonancia. Es importante señalar que la Fig.3.13 combina datos de dos experimentos, uno en el rango de baja frecuencia (100 Hz a 13 MHz, analizador de impedancia) y el otro en frecuencias altas (1 MHz a 6 GHz, analizador de red) [14–18].

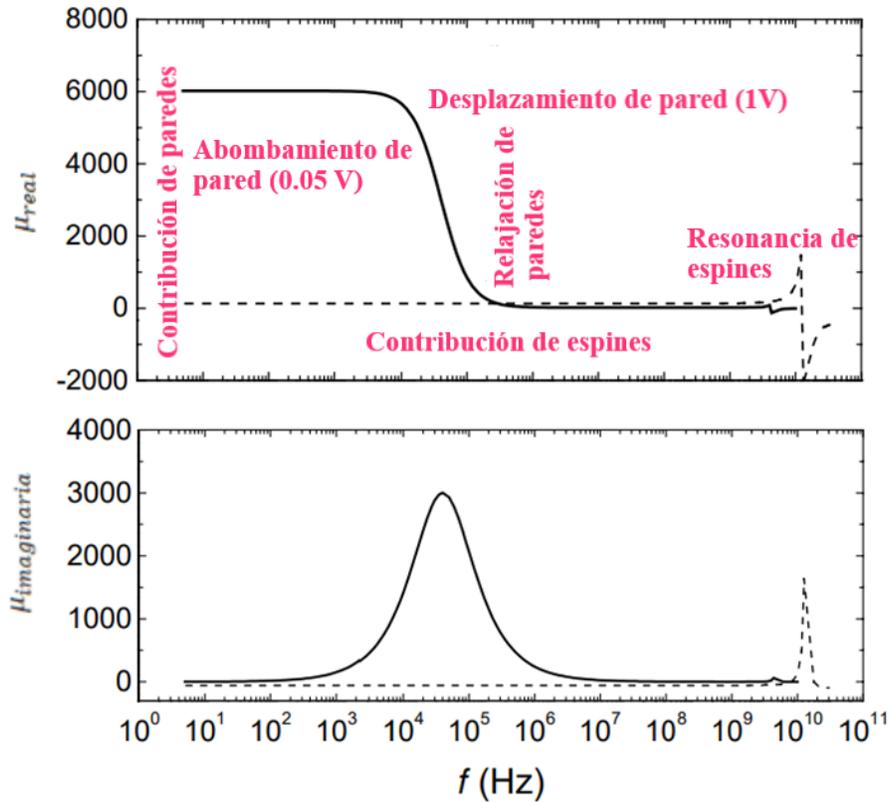


Figura 3.13. Comportamiento de las partes reales e imaginarias de la inductancia en función de la frecuencia. La dispersión de baja frecuencia muestra una dispersión de relajación, mientras que a alta frecuencia la dispersión presenta un carácter de resonancia. (R. Valenzuela (2004)).

Las curvas de espectroscopía de impedancia se realizaron con un analizador Hewlett-Packard HP4192 A de 5-13Mhz. Las mediciones se llevaron a cabo en el sistema $Fe_{70}Al_{30}$ bajo los dos diferentes métodos de procesamiento (horno de arco y colada en molde de Cu). Donde se empleó la condición geométrica longitudinal, en esta geometría se aplicó una corriente a un embobinado de 77 vueltas.

3.4.3.1 Cálculo de la permeabilidad magnética para el cilindro obtenido a través de colada en molde de Cu de la aleación Fe₇₀Al₃₀

Inductancia

$$L = \frac{-iZ}{\omega} \dots [3.4]$$

Donde

$$\omega = 2\pi f \dots [3.5]$$

Entonces

Para la inductancia imaginaria

$$L_{\text{imaginaria}} = \frac{-iZ_{\text{real}}}{\omega} \dots [3.6]$$

$$L_{\text{imaginaria}} = \frac{-i(0.716\Omega)}{2\pi(17782.79\text{Hz})} = 6.41 \times 10^{-6} iH$$

Para la inductancia real

$$L_{\text{real}} = \frac{-iZ_{\text{imaginaria}}}{\omega} \dots [3.7]$$

$$L_{\text{real}} = \frac{-i(1.308i\Omega)}{2\pi(17782.79\text{Hz})} = 1.17 \times 10^{-5} H$$

A partir de la ecuación determinar la permeabilidad real e imaginaria

$$\mu = GL \dots [3.8]$$

Don de G es igual

$$G = \frac{l}{N^2 S} \dots [3.9]$$

$l = \text{Longitud de la muestra}$

$N = \text{numero de vueltas del embobinado}$

$S = \text{seccion transversal de la muestra (Ancho por espesor)}$

Tabla 3.3. Dimensiones del cilindro

	Dimensiones [m]
Largo	10.89×10^{-3}
Ancho	2.45×10^{-3}
Espesor	1.4×10^{-4}

Sustituyendo en la ecuación

$$G = \frac{10.89 \times 10^{-3} m}{77^2 (2.45 \times 10^{-3} m) (1.4 \times 10^{-4} m)}$$

$$G = 5.3549 m^{-1}$$

Es necesario hacer la diferencia entre las inductancias calculadas a partir de las impedancias obtenidas de la bobina con la muestra y sin la muestra.

$$\Delta L_{real} = L_{realcm} - L_{real sm} = 1.17 \times 10^{-5} H - (-6.81 \times 10^{-6} H) = 4.89 \times 10^{-6} H \dots \dots [3.10]$$

$$\begin{aligned} \Delta L_{imaginaria} &= L_{imaginariacm} - L_{imaginarias m} = 6.41 \times 10^{-6} iH - 5.74 \times 10^{-6} iH \\ &= 6.7 \times 10^{-7} iH \dots [3.11] \end{aligned}$$

Para la permeabilidad real

$$\mu_{real} = G \Delta L_{real} \dots \dots [3.12]$$

$$\mu_{real} = (5.3549 m^{-1}) (4.89 \times 10^{-6} H)$$

$$\mu_{real} = 2.61 \times 10^{-5} H m^{-1}$$

Para la permeabilidad imaginaria

$$\mu_{\text{imaginaria}} = G\Delta L_{\text{imaginaria}} \dots [3.13]$$

$$\mu_{\text{imaginaria}} = (5.3549\text{m}^{-1})(6.7 \times 10^{-7} \text{iH})$$

$$\mu_{\text{iamginaria}} = 3.58 \times 10^{-6} \text{iHm}^{-1}$$

Para dejar en términos de la permeabilidad relativa μ_r (adimensional) se divide entre la permeabilidad del vacío $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{Hm}^{-1}$

$$\mu_{\text{rreal}} = \frac{2.61 \times 10^{-5} \text{Hm}^{-1}}{4\pi \times 10^{-7} \text{Hm}^{-1}} = 20.87$$

$$\mu_{\text{rimaginaria}} = \frac{3.58 \times 10^{-6} \text{Hm}^{-1}}{4\pi \times 10^{-7} \text{Hm}^{-1}} = 2.82 \dots [3.14]$$

Referencias

- [1] J.Z. Mendieta (2017), Propiedades magnéticas de aleaciones MnBi obtenidas mediante procesos de solidificación rápida, [Tesis de doctorado no publicada] Universidad Nacional Autónoma de México.
- [2] D.G. Brandon, W.D. Kaplan, Microstructural characterization of materials, (2008).
- [3] ESTÉVEZ DIANA, (2015) “PROPIEDADES MAGNETICAS DE ALEACIONES AMORFAS Fe₈₀B₁₀Si_{10-x}Gex (x=0-10),” [Tesis de doctorado no publicada] Universidad Nacional Autónoma de México.
- [4] G.S. Campbell, R.D. Jackson, M.M. Mortland, D.R. Nielsen, A. Klute, Methods of soil analysis, Methods of Soil Analysis, Part 1: Physical and Mineralogical Methods. (2018) 1–1188. <https://doi.org/10.2136/SSSABOOKSER5.1.2ED>.
- [5] Rene. Guinebretiere, X-ray diffraction by polycrystalline materials, (2007) 351.
- [6] R.D. Pardo (2015) Sintesis y caracterización estructural y magnética de nanoaleaciones Pd-Ag y Pd-Ni., [Tesis de doctorado no publicada] Universidad Nacional Autónoma de México.
- [7] S.H. Aharinejad, A. Lametschwandtner, Fundamentals of Scanning Electron Microscopy, Microvascular Corrosion Casting in Scanning Electron Microscopy. (1992) 44–51. https://doi.org/10.1007/978-3-7091-9230-6_3.
- [8] M. Henini, Scanning electron microscopy: an introduction, III-Vs Review. 13 (2000) 40–44. [https://doi.org/10.1016/S0961-1290\(00\)80006-X](https://doi.org/10.1016/S0961-1290(00)80006-X).
- [9] W. Zhou, R.P. Apkarian, Z. Lin Wang, D. Joy, Fundamentals of Scanning Electron Microscopy, (n.d.).
- [10] Handbook of Magnetic Measurements - Slawomir Tumanski - Google Books, (n.d.). https://books.google.com.mx/books?hl=en&lr=&id=s0npF4E5jasC&oi=fnd&pg=PR2&dq=S.+Tumanski.+Handbook+of+magnetic+measurements,+CRC+press,+Taylor+%26+Francis+group,+2011&ots=AykkGWpleD&sig=H5n7_MCwvZr8eiv8tdsKT0T1Mzo#v=onepage&q&f=false (accessed August 16, 2021).
- [11] J.A. Gerber, W.L. Burmester, D.J. Sellmyer, Simple vibrating sample magnetometer, Review of Scientific Instruments. 53 (1998) 691. <https://doi.org/10.1063/1.1137043>.
- [12] J. Hasier, M.A. Riolo, P. Nash, Curie temperature determination via thermogravimetric and continuous wavelet transformation analysis, (n.d.). <https://doi.org/10.1140/epjti/s40485-017-0040-y>.
- [13] P. Inc, Thermogravimetric Analysis (TGA) TGA 8000 TGA 4000 STA 6000 / STA 8000 The Thermogravimetric Instrument Family, (n.d.).
- [14] R. Valenzuela, Giant magnetoimpedance and inductance spectroscopy, Journal of Alloys and Compounds. 369 (2004) 40–42. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.09.057>.
- [15] R. Valenzuela, Low frequency magnetoimpedance: Domain wall magnetization processes, Physica B: Condensed Matter. 299 (2001) 280–285. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(01\)00479-3](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(01)00479-3).
- [16] I. Betancourt, Magnetization dynamics of amorphous ribbons and wires studied by inductance spectroscopy, Materials. 4 (2010) 37–54. <https://doi.org/10.3390/ma4010037>.

- [17] R.C.D.E. Fisica, Caracterizacion de materiales por espectroscopia de impedancias, Revista Cubana De Fisica. 19 (2002).
- [18] J. Calvo-de la Rosa, J. Tejada, A. Lousa, Structural and impedance spectroscopy characterization of Soft Magnetic Materials, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 475 (2019) 570–578. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.11.085>.

4

Resultados y discusión

4.1 Materiales Suaves (Sistema $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$)

4.1.1 Caracterización microestructural

4.1.1.1 Difracción de rayos X

Los patrones de difracción correspondientes al análisis de DRX efectuado en las muestras en bulto de la aleación Fe_3Al correspondiente al lingote primario se observa en la figura 4.1. De acuerdo con la ficha [00-050-0955] la fase identificada es la Fe_3Al DO3, la cual corresponde a la fase esperada acorde a la estequiometría de trabajo, según el diagrama de fases (fig.4.2). Esta fase es estable a temperatura ambiente, sin embargo, como se describió en el apartado 1.5.2, las aleaciones Fe_3Al DO3 se convertirán en FeAl ordenado B2 o incluso las aleaciones A2 (Fe, Al) desordenadas con el aumento de temperatura. [56-57]. Cabe señalar que no se observan fases secundarias.

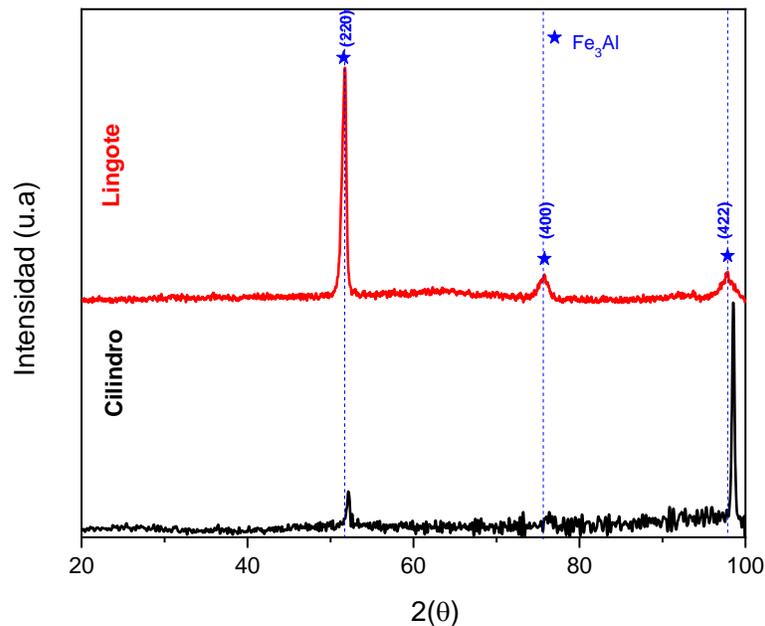


Figura 4.1. Patrón de difracción de rayos X perteneciente al lingote primario y cilindro del sistema $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ con sus respectivos índices de Miller

Como se observa en el diagrama de fases Fe-Al, la zona rica en Fe presenta un intervalo de desorden de la estructura cubica centrada en el cuerpo (bcc) por encima del 22 % atómico de Al a temperatura ambiente, conforme incrementa el contenido de Al aparecen fases intermetálicas como Fe₃Al, FeAl, Fe₁₃Al. Donde la primera fase estable es la Fe₃Al con una estructura cubica DO₃ la cual se presenta para un intervalo de 18-37 at. % Al. Otro compuesto estable que se encuentra presente es FeAl el cual también posee una celda cubica con una estructura tipo B2 en un intervalo de 37-50 at. % [1].

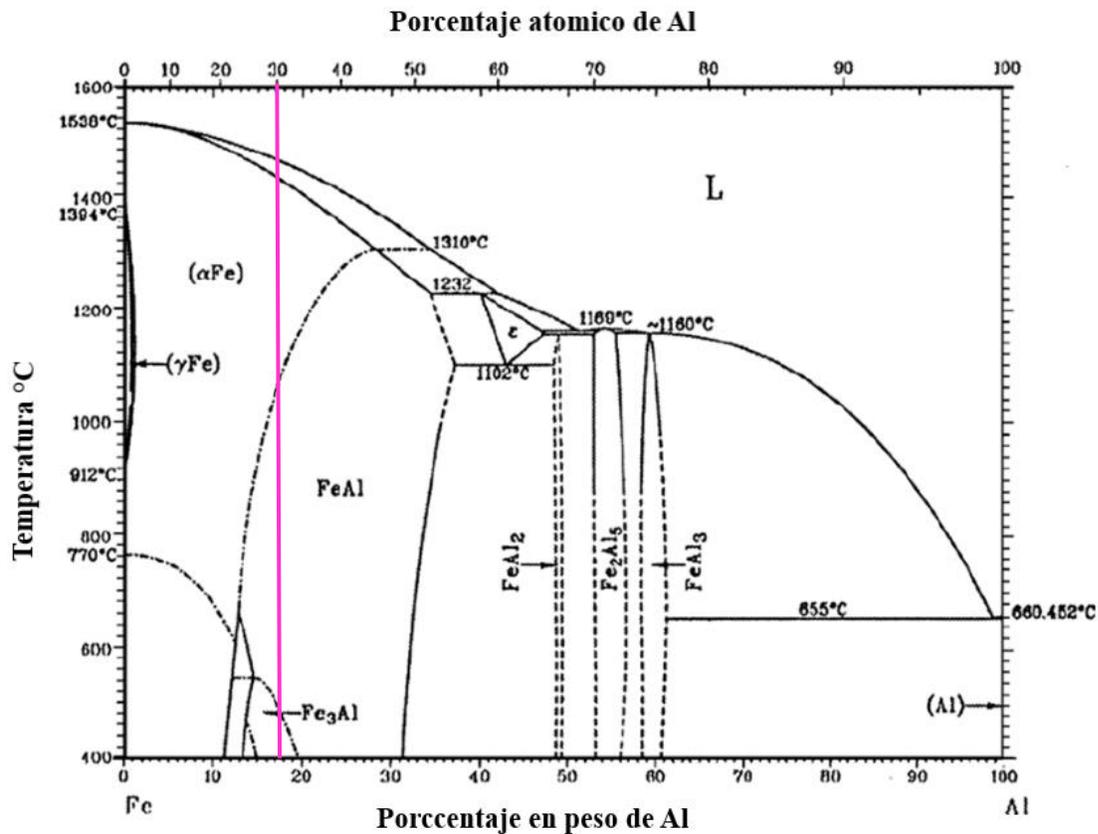


Figura 4.2. Diagrama de fases Fe-Al. La línea rosa representa el porcentaje atómico de Aluminio (30%at) con el que se trabajó la aleación.

Por otra parte, se determinaron los valores de los parámetros de red y celda unitaria a partir de las posiciones de menor ángulo de los difractogramas empleando las ecuaciones 4.1 y 4.2. Los valores obtenidos se reportan en la tabla 4.1, los cuales presentan variaciones menores que se pueden atribuir a que las distancias interatómicas son muy sensibles a los esfuerzos residuales[2] que fueron generados por la alta rapidez de enfriamiento en la colada por succión en molde de Cu causando una deformación en la red. En específico, se observa una ligera reducción del 1.85 % del volumen de celda para Fe₇₀Al₃₀ cilindro (Tabla 4.1).

Tabla 4.1. Parámetros de red calculados para el cilindro y lingote del sistema Fe₇₀Al₃₀

Aleación Fe ₇₀ Al ₃₀	Fase	Estructura	Parámetros de red calculado (Å)	Volumen de celda (Å ³)	Parámetros reportados en la ficha ICDD [00-006-0695] (Å)
Lingote	Fe ₃ Al	Cubica	$a=5.797\pm0.016$	196.57 ± 1.62	$a=5.8152$
Cilindro	Fe ₃ Al	Cubica	$a=5.778\pm0.019$	192.92 ± 1.97	$V=196.65\text{Å}^3$

Cálculos

Lámpara de Co con $\lambda=1.790\text{Å}$

Cálculos para obtener el parámetro de red

$$n\lambda = 2d\sin\theta \dots \dots \dots 4.1$$

- **Cubica**

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + l^2 + k^2}{a^2} \dots \dots \dots 4.2$$

4.1.1.1.2 Metalografía

La microestructura del sistema Fe₇₀Al₃₀ del lingote primario y cilindro observada por microscopía óptica y MEB muestran microestructuras policristalinas con diferentes orientaciones, tamaños y formas. Para el lingote primario (Figura 4.3 a)) se aprecia la presencia de granos muy grandes, cuyo tamaño promedio se determinó en $584 \pm 245 \mu\text{m}$ con base en la ASTM E-112. Mientras que para condiciones de colada (figura 4.3 b)) se obtuvo un tamaño promedio de $96.3887 \pm 29.9 \mu\text{m}$. En ambos valores es notable una marcada diferencia en la incertidumbre de la estimación de tamaño de grano promedio, la cual está relacionada con el efecto del gradiente de solidificación

generado en cada técnica de procesamiento, tamaño y geometría de la muestra. Para el caso del lingote, debido a la geometría y rapidez de enfriamiento (10 k/s) se tiene una mayor gradiente de solidificación, arrojando granos de menor dimensión en las zonas de la aleación que estuvieron en contacto directo con la platina, respecto a la zona del centro de la pieza donde el grano es marcadamente más grande (aproximadamente 200 μm). Esta acción de enfriamiento causa que los granos de la periferia sean finos, equiaxiales y orientados aleatoriamente. Para el cilindro al tratarse de una geometría regular, de menor dimensión y de una mayor rapidez de enfriamiento que en el lingote (10^3 k/s) el gradiente de solidificación disminuye su efecto y por lo tanto se obtuvieron granos más homogéneos en forma y tamaño.

Cabe destacar que los granos tienen diferentes orientaciones cristalográficas, las cuales se atribuyen principalmente a que cada uno proviene de un punto de nucleación distinto, además de que estos continúan creciendo en el interior en forma perpendicular a las paredes del molde y opuesta a la dirección de extracción de calor [3]. Lo anterior, aunado a los defectos que pueden generarse durante el proceso de solidificación también afecta la morfología de los granos, esto tiene que ver con la manera en que se produzca el flujo térmico, principalmente a través del metal fundido o a través del molde, o sólido formado, se presentarán dos procesos de solidificación distintos que producirán tamaños y forma de granos diferentes. Lo que se explica con el inicio de la solidificación y comienzo del crecimiento de los núcleos que produce el desprendimiento del calor latente de solidificación. La cinética de evacuación de este calor (además de otras variables) controlará el proceso de solidificación, condicionando la forma orientación y tamaño de los granos.

El perfil de temperatura en la interfase sólido-líquido es por tanto un factor importante en el control de la estructura final del grano. Cuando el flujo de calor se produce fundamentalmente a través del sólido por estar a menor temperatura que el líquido, (ocurre con bajos valores de subenfriamientos o líquidos muy sobrecalentados) el calor liberado en el proceso de solidificación, tanto específico como latente, es eliminado hacia el sólido calentándolo, el gradiente térmico es positivo en este caso por lo que el crecimiento de los núcleos hacia el interior del líquido se verá muy dificultado al tener que crecer en zonas de bajo subenfriamiento y hacia el interior de un líquido sobrecalentado. Este proceso permitirá la formación de nuevos núcleos que chocarán con los ya existentes e impedirán su crecimiento. [4]

La forma de los granos durante la transformación (líquido-sólido) refleja un equilibrio entre la necesidad de minimizar la energía asociada a los límites de grano y la necesidad de maximizar la velocidad de transformación. Próximo al equilibrio, cuando la fuerza conductora para la transformación es pequeña, los granos son formados por el control de la energía de los límites de grano. Cuando se está muy lejos del equilibrio, la fuerza conductora es grande y la estructura depende fuertemente del mecanismo de transformación [5] como ocurre durante la colada en molde de Cu.

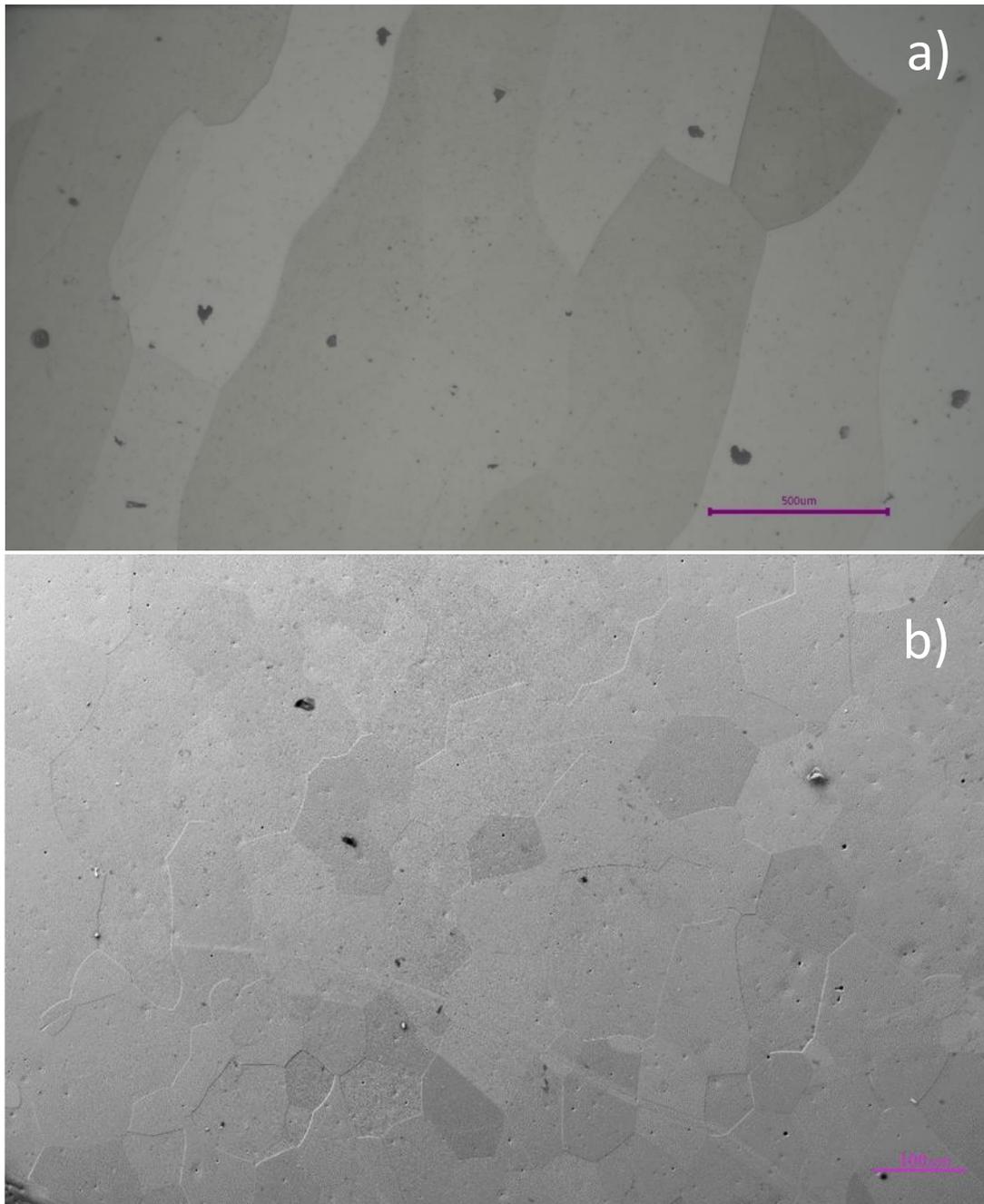


Figura 4.3. Micrografías pertenecientes al a) lingote primario a 100X y b) cilindro obtenido por colada a 100X del sistema $Fe_{70}Al_{30}$ tomada con MEB.

Se realizaron histogramas de la distribución de tamaño de grano para las muestras correspondientes a la fig. 4.3, tomando en cuenta al menos 50 granos para hacer la estadística. Los histogramas respectivos, se muestran en la figura 4.4.

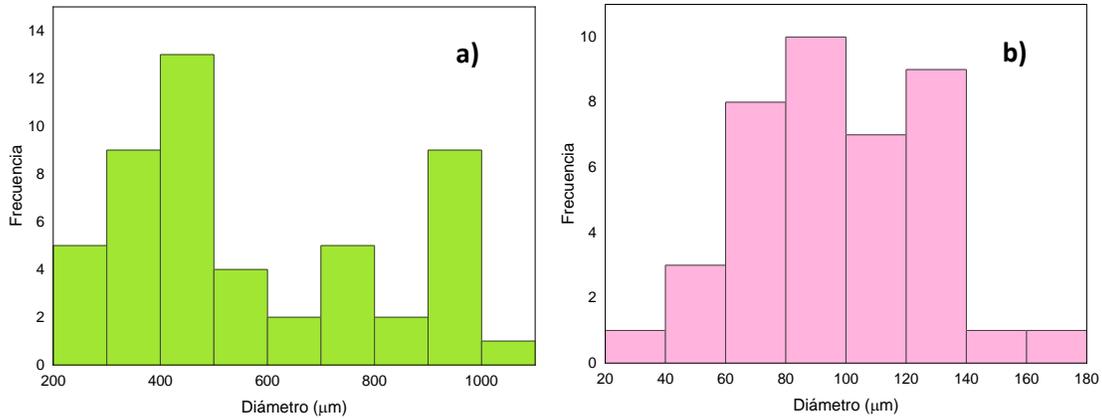


Figura 4.4. Histogramas correspondientes a la distribución de tamaño de partículas del a) lingote de la aleación Fe₇₀Al₃₀, cuyo tamaño promedio se determinó en $577 \pm 241 \mu\text{m}$ y b) cilindro obtenido a través de colada en molde de Cu con diámetro promedio de $96.3887 \pm 29.9 \mu\text{m}$

4.1.2 Caracterización magnética

4.1.2.1 Análisis termogravimétrico magnético (mTGA)

En la figura 4.5 se observa la curva perteneciente al análisis por mTGA, en donde el cambio de curvatura se observa dos veces en la gráfica, la temperatura de Curie T_c se estimó a través de la primera derivada dW/dT de la curva original, por lo que se determinó la presencia de dos transiciones magnéticas: a $223 \text{ }^\circ\text{C}$ y a $371 \text{ }^\circ\text{C}$ para el lingote (Fig. 4.5 a)) y a $210 \text{ }^\circ\text{C}$ y $370 \text{ }^\circ\text{C}$ para el cilindro colado (Fig. 4.5 b)). El valor reportado en la literatura de la T_c para la composición Fe₇₀Al₃₀ es $\sim 246 \text{ }^\circ\text{C}$ [6-7]. Sin embargo, los sistemas FeAl han demostrado tener propiedades de magnetismo inducido por desórdenes químicos. Estas aleaciones tienen principalmente dos estructuras estables químicamente ordenadas: la cúbica B2 y la DO₃. Aunque una estructura B2 FeAl perfectamente ordenada, no es magnética, pero el magnetismo puede aparecer en esta fase debido a la presencia de defectos anti-sitio [11]. Por otro parte, la reflexión de la estructura B2 no siempre es detectable por medio de DRX, pero se hace evidente en la difracción de neutrones. Además, la estructura DO₃ aparece a temperatura ambiente y al calentar por encima de la temperatura crítica ($550 \text{ }^\circ\text{C}$) se transforma en B2 [8-11].

La primera transición podría tratarse de la estructura DO3, sin embargo, la segunda transición está por debajo de la temperatura crítica de transformación de la fase B2, por lo que no podría atribuirse a esta estructura, lo que indica que se tiene una fase magnética desconocida que está por debajo del límite de detección en la técnica de DRX y no se ve reflejada en los difractogramas, sin embargo, está presente en el sistema al ser detectada por el análisis de mTGA que es una técnica mucho más sensible.

Las variaciones observadas en las temperaturas de Curie en cada método de obtención del material (lingote primario y cilindro colado) puede asociarse a la reducción de la celda unitaria registrada en el cilindro colado la cual presentó un volumen ligeramente menor al lingote, como se determinó mediante DRX, (Tabla 4.1). Esta correlación es posible en virtud de que la T_c es proporcional al parámetro de red “ a ” como lo indica la ecuación 4.3 para T_c en la aproximación de campo medio [12]:

$$T_c = \frac{Aaz}{3K_B} \dots \dots \dots [4.3]$$

Donde A es la constante de intercambio. Para una estructura cristalina cúbica se puede calcular como [13]

$$A = \frac{nJ_{ex}S^2}{a} \dots \dots [4.4]$$

“ n ” es el número de primeros vecinos, “ S ” es el espín de los átomos ferromagnéticos y “ a ” el parámetro de celda unitaria, K_B es la constante de Boltzman ($K_B=1.3806 \times 10^{-23} \text{J/K}$) y z es el número de coordinación. De forma adicional, cabe señalar que A es también muy susceptible a las distancias interatómicas, por lo que la variación en los parámetros de red puede influir también en los valores de T_c [12].

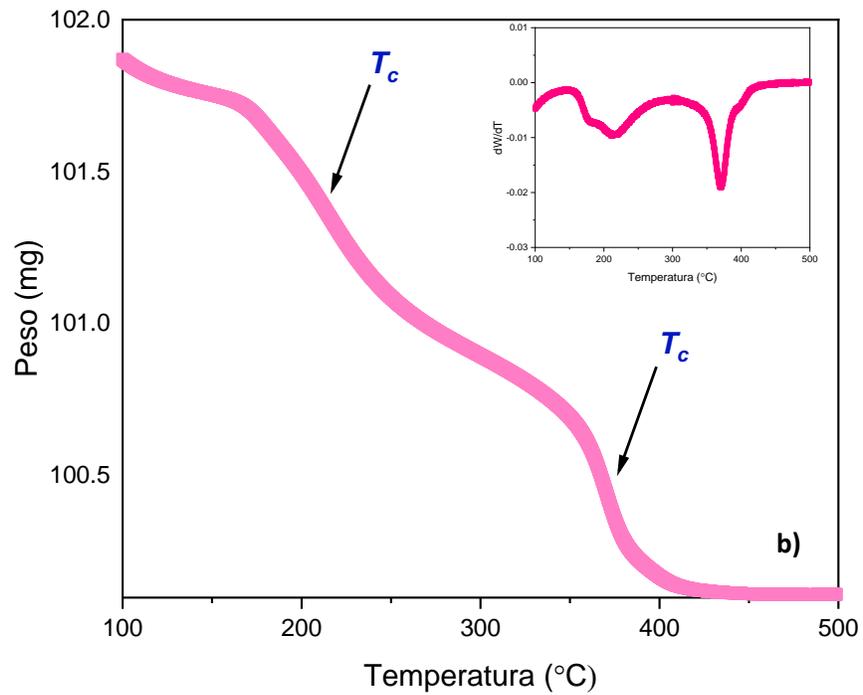
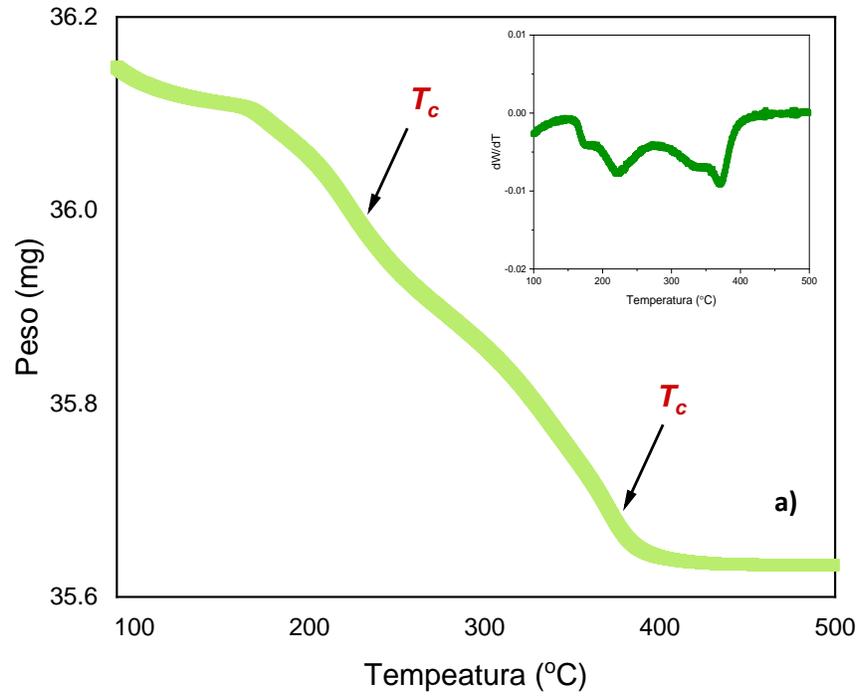
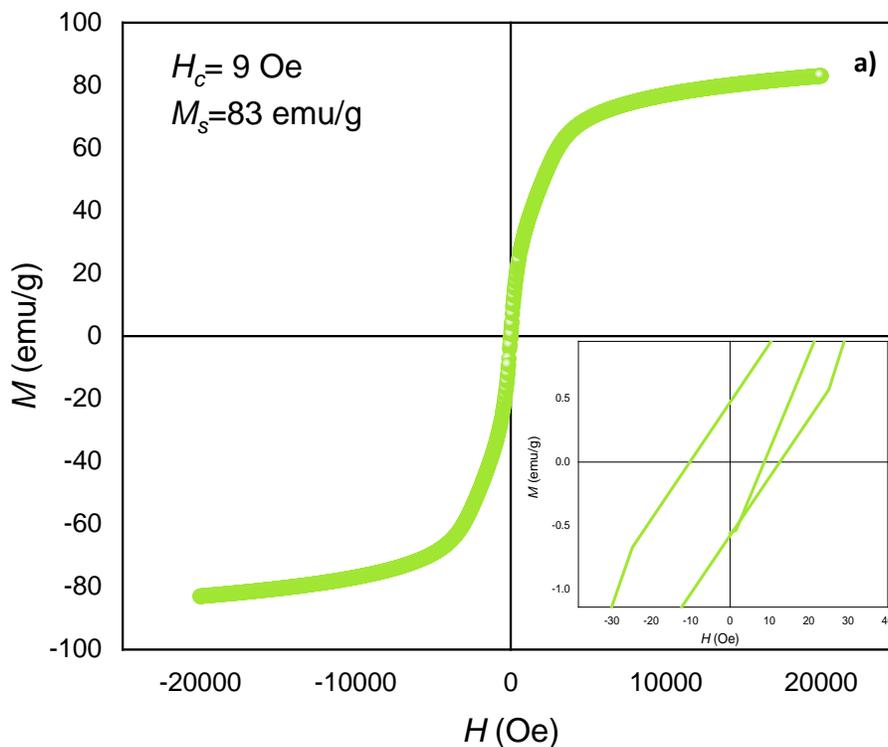


Figura 4.5 MTGA de la aleación Fe₇₀Al₃₀ donde la T_c se determinó de 223 °C y 371 °C. para el lingote a) y de 210 °C y 370 °C para el cilindro b) a partir de la primera derivada

4.1.2.2 Magnetometría de muestra vibrante (MMV)

En la figura 4.6 se muestran los ciclos de histéresis a temperatura ambiente para el lingote y cilindro de la aleación Fe₇₀Al₃₀, los cuales se pueden asociar a un comportamiento magnético típico de materiales ferromagnéticos suaves, en virtud de que presentan un campo coercitivo (H_c) muy bajo (>9 Oe) y un valor de magnetización de saturación (M_s) intermedio de 83 emu/g para el lingote, mientras que para el cilindro H_c es aún menor ($= 1$ Oe), aunque con una $M_s = 91$ emu/g. La reducción en H_c puede asociarse a una disminución en la anisotropía magnética del material, mientras que el aumento en M_s se atribuye a una mayor homogeneidad química de la aleación en condiciones de colada, resultado de un proceso de cristalización más uniforme producto a su vez de una distribución más homogénea de centros de nucleación promovida por una mayor rapidez de solidificación (comparada con el enfriamiento del lingote primario).



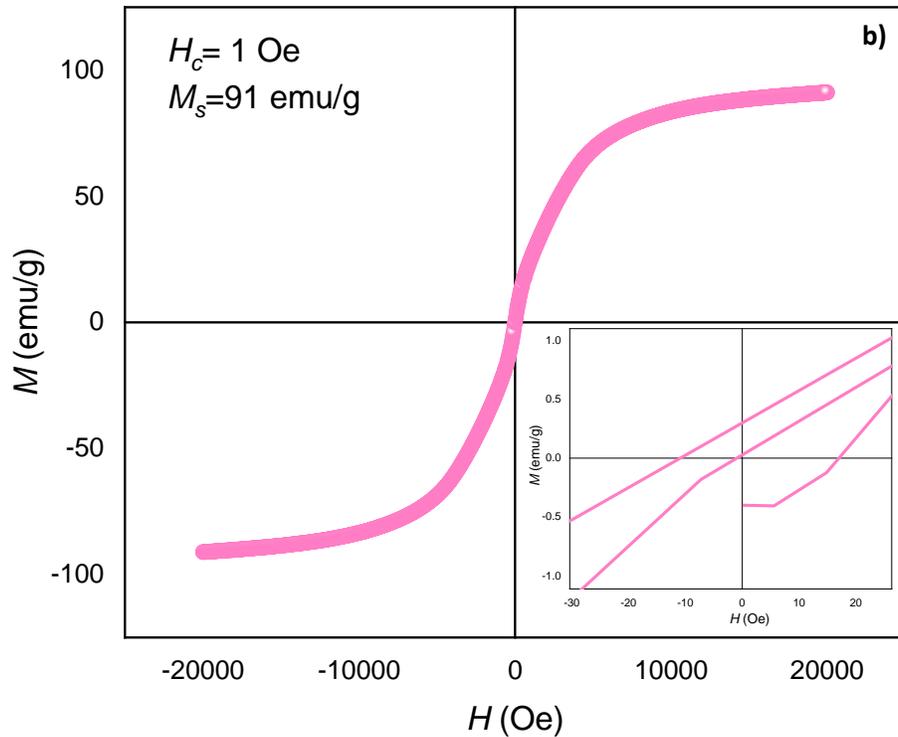


Figura 4.6. Curvas de histéresis del **a)** lingote primario y **b)** el cilindro obtenido por colada de la aleación $Fe_{70}Al_{30}$. La región cercana al origen se amplía en el recuadro para observar mejor el campo coercitivo.

4.1.2.3 Espectroscopia de impedancias

En la figura 4.7 se muestran los resultados obtenidos por espectroscopia de impedancias del lingote y cilindro. Se observan los componentes real e imaginaria de la permeabilidad compleja μ^* en función de la frecuencia, donde la componente μ_{re} muestra un comportamiento constante tipo meseta para frecuencias menores de 1×10^4 Hz y 1×10^5 Hz, para lingote y cilindro, respectivamente. Esta característica se asocia a la deformación reversible de paredes de dominio magnético como mecanismo de magnetización en materiales magnéticos blandos, por lo que el valor de permeabilidad observado en este intervalo, $\mu_{re} = 2.2$ y 21 , para lingote y cilindro, respectivamente se asocia con el valor de permeabilidad inicial del material. Por su parte, la componente imaginaria (μ_i) se relaciona con pérdidas magnéticas del proceso de magnetización del material, mientras que el máximo de cada curva indica la “frecuencia de relajación” (f_x) del

proceso de deformación reversible de pared. En el caso de la aleación en lingote, $f_x = 1.02$ MHz, mientras que para el cilindro se obtuvo $f_x = 0.8$ MHz.

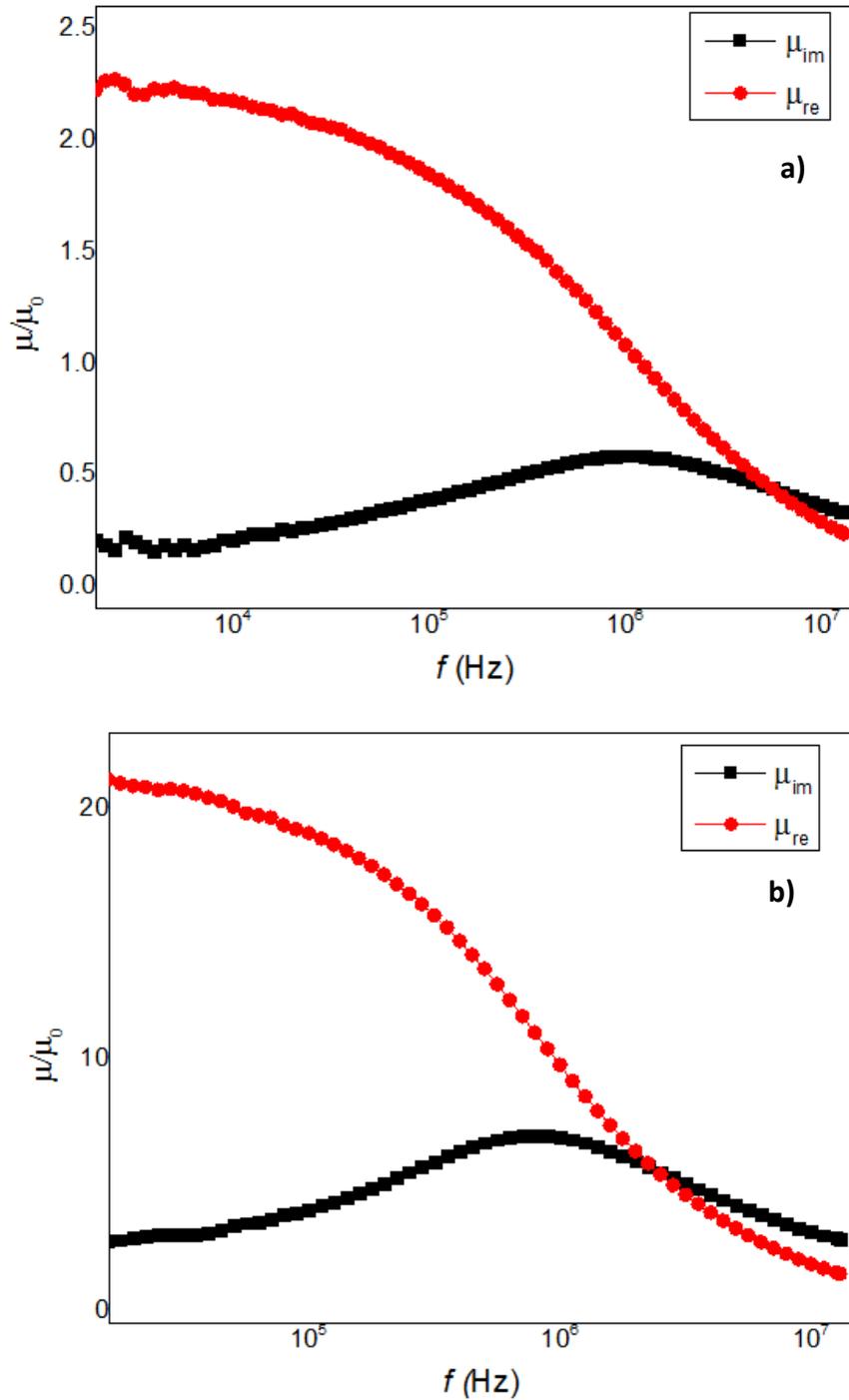


Figura 4.7. Curvas espectroscópicas μ del lingote primario (a) y el cilindro obtenido por colada de la aleación $Fe_{70}Al_{30}$ (b)

El aumento significativo de la permeabilidad inicial μ_i entre la aleación en lingote y en condición de colada (al pasar de 2.2 a 21) refleja necesariamente un ablandamiento magnético de la aleación, lo que a su vez implica una reducción de la anisotropía magnética K , en virtud de que μ_i es inversamente proporcional a K [13]. De hecho, el cálculo de la anisotropía magnética como propiedad intrínseca del material (descrita en la sección siguiente), dio como resultado una disminución del valor de K (de un orden de magnitud) congruente con el ablandamiento magnético de la aleación en cilindro. Dicho ablandamiento magnético es consistente también con el decremento del campo coercitivo H_c entre ambas aleaciones (ver Tabla 4.2), ya que H_c es directamente proporcional a K . Por su parte, la frecuencia de relajación f_x sigue una proporción inversa a μ_i [11,12], por lo que la reducción observada entre la aleación en lingote y la aleación en colada va acorde con dicha proporcionalidad. También hay factores microestructurales que afectan a las propiedades extrínsecas H_c y μ_i , como lo son el tamaño de grano y los defectos. En una microestructura más homogénea (como la de la aleación en condición de colada-cilindro), sus granos más pequeños (comparados con la aleación en lingote primario) poseen mejor homogeneidad química y menos defectos, lo que hace que existan menos centros de anclaje y, por tanto, paredes magnéticas fácilmente deformables, lo que implica una mayor permeabilidad magnética. Un estudio microestructural más detallado permitiría establecer con más precisión la correlación con las propiedades magnéticas observadas.

4.1.2.4 Propiedades intrínsecas

A partir de los datos experimentales obtenidos para la aleación $Fe_{70}Al_{30}$ obtenida, es posible calcular propiedades magnéticas intrínsecas del material, como se describe a continuación. A partir de la ecuación $J_{ex} = \frac{3K_B T_c}{2zS(S+1)}$ para una estructura cubica centrada en el cuerpo para la cual el número de coordinación $z=8$ y $S=1/2$ la ecuación se aproxima a $J_{ex} = 0.34 K_B T_c$, donde la constante de Boltzmann, $K_B = 1.380649 \times 10^{-16} \text{erg/K}$ y la Temperatura de Curie para la aleación en lingote, obtenida experimentalmente a partir del análisis termogravimétrico (497 K), se puede calcular la energía de intercambio J_{ex} como sigue:

$$J_{ex} = 0.34 \left(1.380649 \times 10^{-16} \frac{erg}{K} \right) (497 K) \rightarrow J_{ex} = 2.004 \times 10^{-14} erg \dots [4.5]$$

Una vez conocida J_{ex} , La constante de intercambio A para una estructura cristalina se puede obtener como [13].

$$A = \frac{nJ_{ex}S^2}{a} \dots [4.6]$$

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 $n=4$, $S=1/2$ y $a= 5.78 \times 10^{-8}$ cm, tenemos

$$A = \frac{4(2.1538 \times 10^{-14} erg) \left(\frac{1}{2}\right)^2}{5.78 \times 10^{-8} cm} = 3.4573 \times 10^{-7} \frac{erg}{cm} \dots [4.7]$$

Ahora bien, de acuerdo con Chen y Muñoz [14], la constante de anisotropía K se puede calcular a partir de la permeabilidad inicial μ_i de un material magnético suave de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$K = \frac{\mu_0^2 M_s^2}{2(\mu_i - \mu_0)} \dots [4.8]$$

Donde M_s es la magnetización de saturación y μ_0 es la permeabilidad del vacío. Usando los valores de la Tabla 4.2 para M_s y μ_0 tenemos que $K = 1.43 \times 10^5$ J/m³.

Una vez conocidas las constantes A y K , es posible determinar el ancho de pared de dominio magnético δ , tomando en cuenta el siguiente argumento energético:

La energía γ de una pared de dominio magnético 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 número de celdas unitarias, a el parámetro de red, S el espín de los átomos ferromagnéticos y δ el ancho de pared de dominio magnético) [15]. Entonces, la expresión de energía para minimizar y calcular el ancho δ de equilibrio es:

$$\gamma = \left(\frac{\pi^2 J_{ex} S^2}{Na^2} \right) + KNa \dots [4.9]$$

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

$$\frac{d\gamma}{dN} = -\frac{\pi^2 J_{ex} S^2}{N^2 a^2} + Ka = 0 \dots [4.10]$$

Despejando Na de la ecuación, se tiene

$$Na = \sqrt{\frac{\pi^2 J_{ex} S^2}{Ka}} = \pi \sqrt{\frac{J_{ex} S^2}{Ka}} \dots [4.11]$$

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

$$\delta = \pi \sqrt{\frac{A}{K}} \dots [4.12]$$

Por otro lado, el producto $K\delta$ nos da la energía superficial de pared, es decir γ , por lo que, multiplicando por K ambos lados de la ecuación anterior tenemos:

$$\gamma = \pi \sqrt{AK} \dots [4.13]$$

Por tanto, de estas ecuaciones tenemos para la aleación en lingote: $\delta = 15.4 \text{ nm}$ y $\gamma = 2.2 \times 10^{-3} \text{ J/m}^3$. Por su parte, para la aleación en cilindro, los cálculos correspondientes se muestran en la Tabla 4.2.

Cabe mencionar que el cálculo de estas propiedades intrínsecas para aleaciones $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ no se ha reportado previamente.

La Tabla 4.2 resume los valores de las propiedades obtenidas para el sistema $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ bajo diferentes condiciones de procesamiento. Las mejores propiedades magnéticas de comportamientos ferromagnéticos suaves se lograron bajo condiciones de colada en molde de Cu, presentando el valor de magnetización de saturación más alto, con el campo coercitivo más pequeño y permeabilidad más alta.

Tabla 4.2 Propiedades magnéticas extrínsecas e intrínsecas de aleaciones $Fe_{70}Al_{30}$ obtenidas por diferentes técnicas de procesamiento (lingote primario y en condiciones de colada-cilindro-)

Método de obtención	Fase	Tamaño de grano (μm)	T_c °C	H_c Oe	M_s $\frac{emu}{g}$	μ_i	Frecuencia de relajación (Hz)	A $\frac{J}{m}$	γ $\frac{J}{cm^2}$	K $\frac{J}{cm^3}$	δ nm
Horno de arco (lingote)	Fe ₃ Al	584	223	9	83	2.2	1.02x10 ⁶	3.45x10 ⁻¹²	2.2x10 ⁻³	1.43x10 ⁵	15.4
		±	y								
		245	371								
Colada en molde de cobre (cilindro)	Fe ₃ Al	96.38	210	~1	91	21	8.14x10 ⁵	3.46x10 ⁻¹²	5.9x10 ⁻⁴	1.03x10 ⁴	57.5
		±	y								
		29.9	370								

4.2 Materiales duros (Sistema $\text{Co}_{74}\text{Zr}_{16}\text{Mo}_4\text{Si}_3\text{B}$)

4.2.1 Caracterización microestructural

4.2.1.1 Difracción de rayos X

a) Aleación “as cast”

El difractograma correspondiente a la aleación $\text{Co}_{74}\text{Zr}_{16}\text{Mo}_4\text{Si}_3\text{B}$ fabricada por “*melt-spinning*” se observa en la figura 4.8 en donde se tiene la presencia de dos fases predominantes las cuales fueron identificadas de acuerdo con las fichas cristalográficas [01-071-7527] y [00-044-1309] que corresponden a Co_6Zr_6 y Co_5Zr , respectivamente. La fase magnéticamente dura es la Co_5Zr , ~~en~~ base en lo que es congruente con lo reportado en la literatura [16]. Esta fase es metaestable e idéntica en propiedades y estructura cristalina al intermetálico $\text{Co}_2\text{Zr}_{11}$ [17-18]. Mientras que la fase Co_6Zr_6 es una fase magnética suave, la cual precipita comúnmente en sistemas base Co-Zr debido a la estequiometría de trabajo dado que se encuentra cercana a la fase Co_5Zr ~~de acuerdo~~ ~~en~~ como lo establece el diagrama de fases (fig. 1.9).

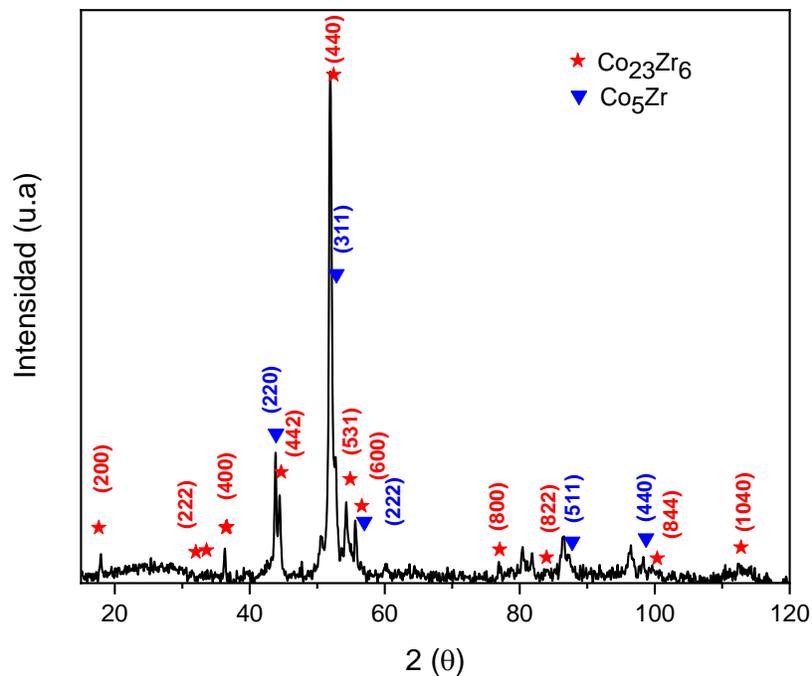


Figura 4.8. Patrones de difracción de rayos X perteneciente a las cintas obtenidas a través de “*melt-spinning*” del sistema $\text{Co}_{74}\text{Zr}_{16}\text{Mo}_4\text{Si}_3\text{B}_3$ con sus respectivos índices de Miller

b) T1 (630 °C durante 90 minutos)

La figura 4.9 muestra el patrón de difracción de las cintas $\text{Co}_{74}\text{Zr}_{16}\text{Mo}_4\text{Si}_3\text{B}_3$ tratadas térmicamente durante 90 minutos a 630 °C. Las fases identificadas corresponden a $\text{Co}_{23}\text{Zr}_2$ y Co_5Zr basándose en las fichas [01-071-7527] y [00-044-1309], respectivamente, las cuales son las mismas que en condiciones de colada, sin embargo, se aprecia un incremento de la fase dura Co_5Zr con una mayor cantidad de reflexiones correspondientes a dicha fase, lo que indica que las condiciones de temperatura y tiempo del tratamiento térmico fueron adecuadas para lograr una mejor estabilidad y su incremento.

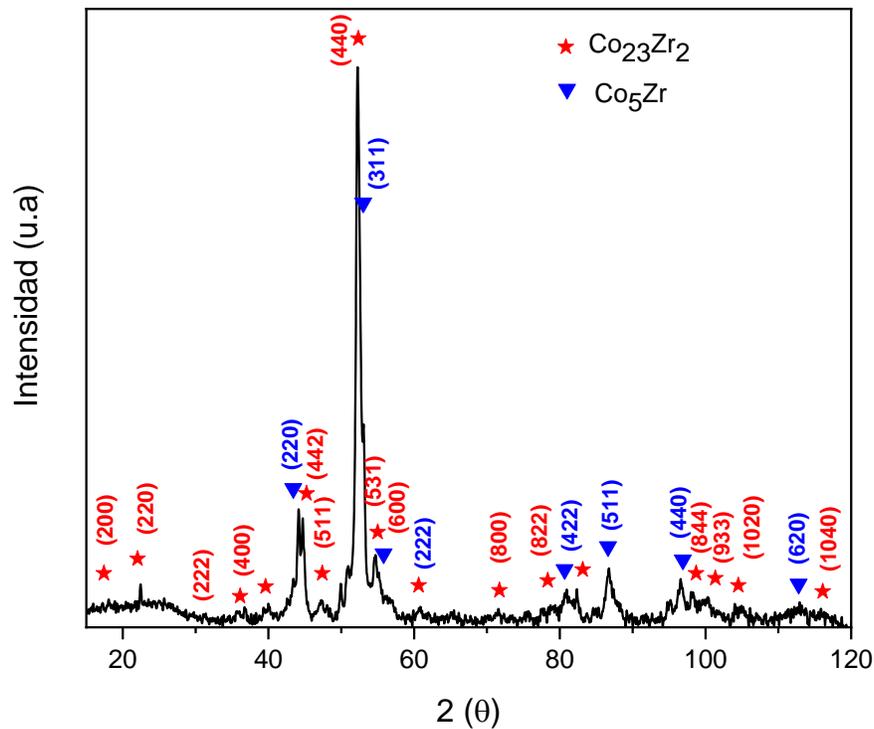


Figura 4.9. Patrón de difracción de rayos X con sus respectivos índices de Miller perteneciente a las cintas obtenidas a través de “melt-spinning” del sistema $\text{Co}_{74}\text{Zr}_{16}\text{Mo}_4\text{Si}_3\text{B}_3$ tratadas térmicamente a 630 °C durante 90 minutos y templadas en agua a temperatura ambiente

c) T2 (800 °C durante 60 minutos)

Las fases identificadas en el tratamiento térmico bajo condiciones a 800 °C durante 60 minutos (T2) revelaron la presencia de tres fases magnéticas referente con el patrón de rayos X (figura 4.10) que corresponden a $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$, Co_5Zr y Co_2Zr basándose en las fichas [01-071-7527], [00-044-1309] y [01-083-2961], respectivamente. La fase Co_2Zr no precipito en condiciones de “*as cast*” y T1 (630 °C durante 90 minutos), lo cual revela que un incremento de la temperatura es propicio para la aparición de esta fase. El incremento de la temperatura también repercutió en la cantidad de fase formada Co_5Zr generando su disminución.

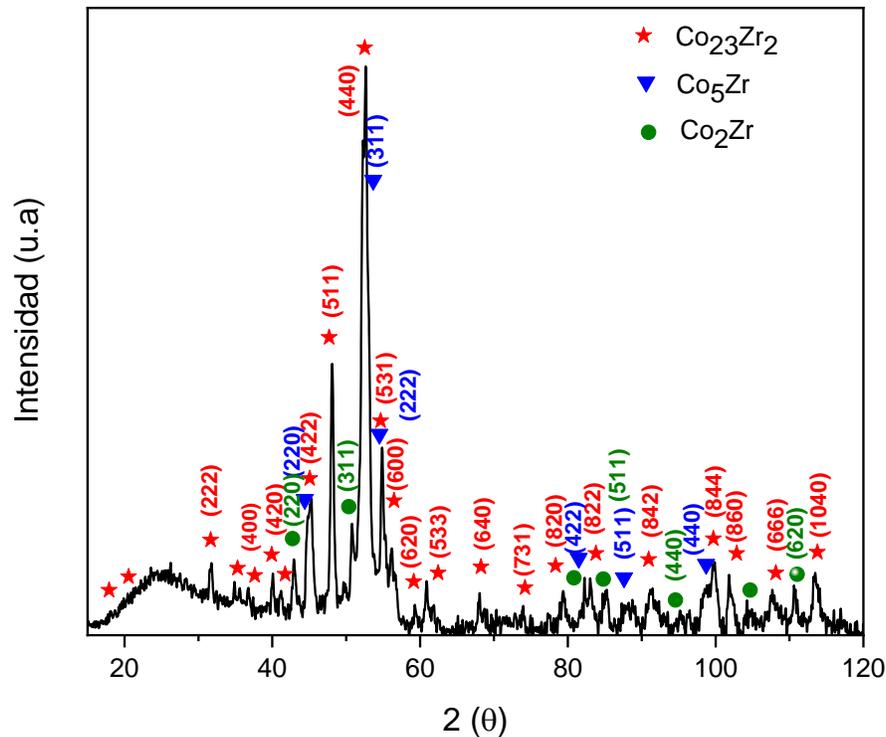


Figura 4.10. Patrón de difracción de rayos X con sus respectivos índices de Miller perteneciente a las cintas obtenidas a través de “*melt-spinning*” del sistema $\text{Co}_{74}\text{Zr}_{16}\text{Mo}_4\text{Si}_3\text{B}_3$ tratadas térmicamente a 800 °C durante 60 minutos y templadas en agua a temperatura ambiente.

d) T3 (630 °C durante 180 minutos)

El difractograma correspondiente al tratamiento térmico 3 para las cintas de la aleación $\text{Co}_{74}\text{Zr}_{16}\text{Mo}_4\text{Si}_3\text{B}_3$ se observan en la figura 4.11, las condiciones son similares a las de tratamiento térmico 1 (630 °C durante 90 minutos) incrementando el tiempo al doble, además de un temple en agua con hielo. Se observa la presencia de dos picos con los índices de Miller (331) y (531) correspondientes a la fase Co_5Zr que no precipitaron bajo las condiciones del tratamiento térmico 1, lo que indica un incremento de la cantidad de fase en el sistema.

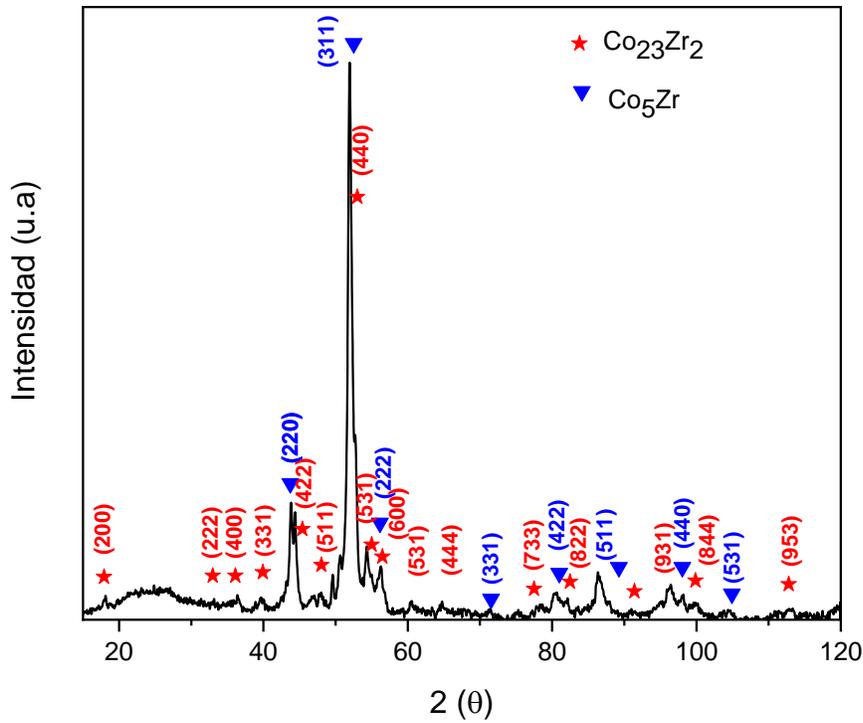


Figura 4.11. Patrón de difracción de rayos X con sus respectivos índices de Miller perteneciente a las cintas obtenidas a través de “melt-spinning” del sistema $\text{Co}_{74}\text{Zr}_{16}\text{Mo}_4\text{Si}_3\text{B}_3$ tratadas térmicamente a 630 °C durante 180 minutos y templadas en agua a temperatura ambiente

Por otra parte, se determinaron los valores de los parámetros de red y volumen de celda unitaria para todas las fases ($\text{Co}_{23}\text{Zr}_2$, Co_5Zr , Co_2Zr) a partir de las posiciones de menor ángulo de los difractogramas usando las ecuaciones 4.1 y 4.2, reportados en la tabla 4.3. Los cuales presentan variaciones menores que se pueden atribuir a que las distancias interatómicas son muy sensibles a los esfuerzos residuales [2] que fueron generados por la alta rapidez de enfriamiento durante el método de obtención “*melt-spinning*” y el temple en agua causando una deformación en la red. En específico para la fase dura Co_5Zr , se observa un incremento del 0.43 % en el volumen de la celda al ser tratada térmicamente (T1) a 630 °C durante 90 minutos (Tabla 4.3). Sin embargo, bajo las condiciones del tratamiento térmico 2 (800 °C durante 960 minutos) ocurre una disminución del 2.74 % del volumen de celda en comparación para T1, para T3 (630 °C durante 180 minutos) la disminución es ~~más marcada~~ mayor con un 12.41% respecto a T1. Todos estos valores con variaciones en el volumen de celda se compararon con respecto a lo reportado en la ficha [00-044-1309] de la misma fase Co_5Zr y la diferencia es del 1.04%, 1.46%, 1.3% y de 11.12% para “*as cast*”, T1, T2 y T3, respectivamente lo cual sugiere que el temple en agua con hielo deforma significativamente la red, generando una variación más notable respecto a las demás condiciones de ciclos térmicos.

Tabla 4.3. Parámetros de red y tamaño de cristal calculados para el sistema

Aleación Co ₇₄ Zr ₁₆ Mo ₄ Si ₃ B ₃	Fases	Estructura	Parámetro de red a calculado (Å)	Volumen de celda (Å ³)	Parámetro de red y volumen de celda reportados en las fichas [01-071-7527], [00-044-1309] y [01-083-2961].
	Co ₂₃ Zr ₆	Cubica	11.541±0.048	1537.40±19.25	[01-071-7527] Co ₂₃ Zr ₆ a= 11.516 Å V= 1527.23 Å ³
"As cast"	Co ₅ Zr	Cubica	6.722±0.04	303.89±5.55	
	Co ₅ Zr	Cubica	6.732±0.04	305.21±6.4	[00-044-1309] Co ₅ Zr a= 6.7 Å V= 300.76 Å ³
T1	Co ₂₃ Zr ₆	Cubica	11.44±0.12	1497.66±47.54	
	Co ₅ Zr	Cubica	6.67±0.035	296.83±4.77	[01-083-2961] Co ₂ Zr a= 6.945 Å V= 334.98 Å ³
T2	Co ₂ Zr	Cubica	6.46±1.00	284.50±102.3	
	Co ₂₃ Zr ₆	Cubica	11.44±0.11	1500.27±44.16	
T3	Co ₂₃ Zr ₆	Cubica	11.904±0.556	1696.31±251.38	
	Co ₅ Zr	Cubica	6.34±0.89	267.31±90	

4.2.1.2 Microscopía electrónica de Transmisión

Las micrografías correspondientes al sistema $\text{Co}_{74}\text{Zr}_{16}\text{Mo}_4\text{Si}_3\text{B}_3$ obtenidas a través de “*melt-spinning*” se observan en la figura 4.12, mostrando diferentes tamaños de granos y orientaciones, los cuales, se deben al gradiente de solidificación que se propicia durante el método de fabricación, debido a que la zona del material que solidificó primero fue la que estuvo en contacto directo con la rueda de cobre, esto generó una extracción de calor más rápida que en el resto de la muestra. Esta presenta alta rapidez de enfriamiento de alrededor de 10^6 K/s, por lo que el tamaño de grano estimado es del orden de nanómetros debido a que se favorece la nucleación, sin embargo, no ocurre difusión y el crecimiento de grano se ve limitado.

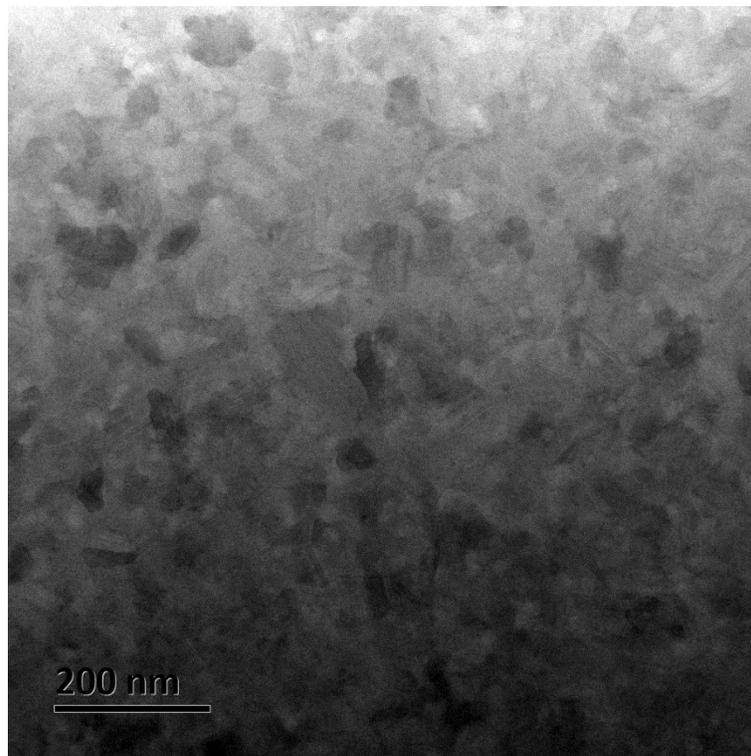


Figura 4.12. Micrografía perteneciente a las cintas obtenidas a través de “*melt-spinning*” del sistema $\text{Co}_{74}\text{Zr}_{16}\text{Mo}_4\text{Si}_3\text{B}_3$ tomada con MEB

Se realizó un histograma con la distribución de tamaño de grano para la micrografía que se describió previamente, tomando en cuenta al menos 30 granos para hacer estadística. El histograma se presenta en la figura 4.13. El promedio de tamaño de grano fue de 55 ± 19 nm.

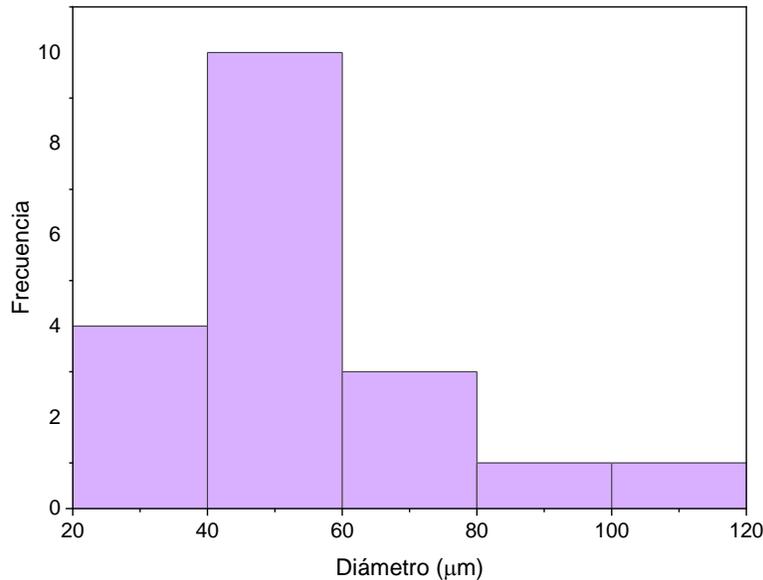


Figura 4.13. Histograma correspondiente a la distribución de tamaño de partículas de la cinta obtenidas a través de “melt-spinning” del sistema $Co_{74}Zr_{16}Mo_4Si_3B_3$, cuyo tamaño promedio se determinó en 55 ± 19 nm

4.2.2 Caracterización magnética

4.2.2.1. Análisis térmogravimétrico magnético (mTGA)

En la Fig. 4.14 se muestra la curva termogravimétrica peso vs temperatura (W vs T) para la aleación $Co_{74}Zr_{16}Mo_4Si_3B_3$. El punto de inflexión se determinó a partir del cambio de pendiente a 472 °C, la cual corresponde a la temperatura de Curie T_c de la fase Co_5Zr . Este valor es muy cercano al reportado en la literatura el cual presenta un valor de 500 °C [19]. Mientras que para el caso de la

fase $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ no es posible determinar su temperatura de transición magnética (mayor a $827\text{ }^\circ\text{C}$) debido a que su T_c reportada está por encima de los límites de detección del equipo.

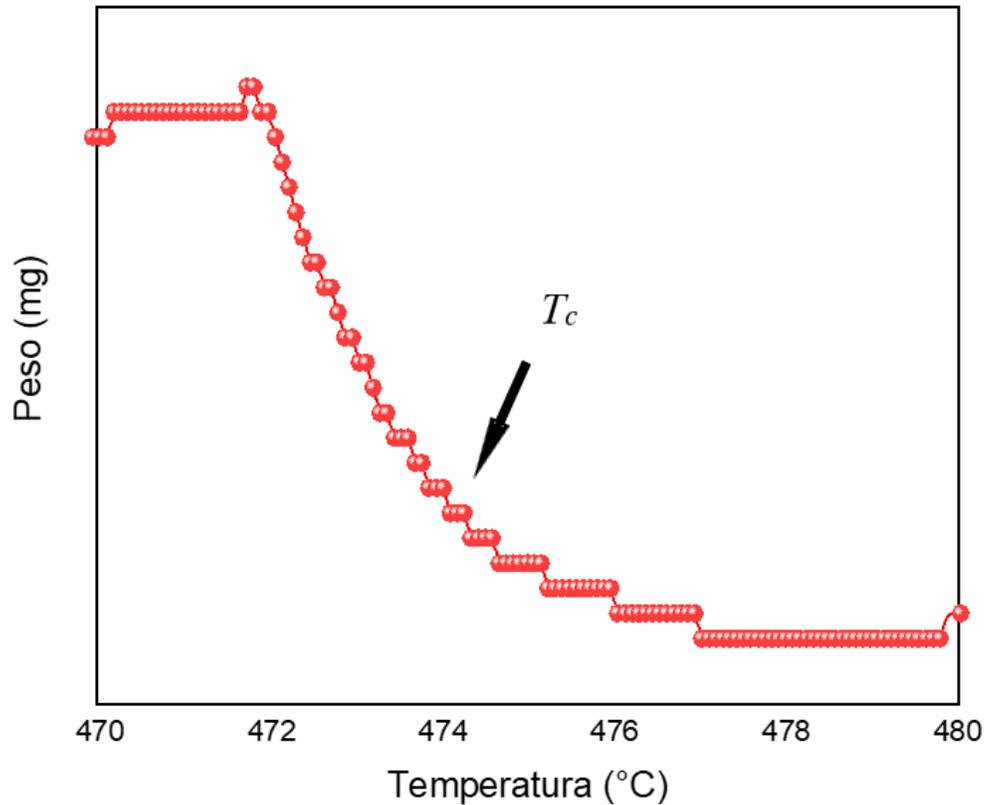


Figura 4.14. MTGA de la muestra $\text{Co}_{74}\text{Zr}_{16}\text{Mo}_4\text{Si}_3\text{B}_3$ donde la T_c se determinó en $500\text{ }^\circ\text{C}$

4.2.2.2 Magnetometría de muestra vibrante (MMV)

La muestra $\text{Co}_{74}\text{Zr}_{16}\text{Mo}_4\text{Si}_3\text{B}_3$ obtenida a través de “*melt-spinning*” y tratada térmicamente bajo diferentes condiciones de ciclos térmicos muestran un ciclo de histéresis que presenta un comportamiento magnético típico de materiales ferromagnéticos duros (fig.4.15). Los valores medidos de H_c , M_s M_r se reportan en la Tabla 4.4. Además, se observa un notable incremento de la coercitividad de más de 1000 Oe al someter la muestra “*as-cast*” a los tratamientos térmicos 1 y 3 ($630\text{ }^\circ\text{C}$ a 90 y 180 minutos, respectivamente), lo cual se puede explicar debido a la presencia

de un mayor número de reflexiones pertenecientes a la fase dura Co_5Zr que se aprecia en los difractogramas, lo que implica a su vez una cantidad mayor de fase dura y, por ende, mayor coercividad. Para el caso del tratamiento térmico 2 se tiene una disminución del campo coercitivo a la mitad, el cual está asociado a la precipitación de la fase magnética suave Co_2Zr favorecida por un incremento en la temperatura, de acuerdo con el diagrama de fases (Fig. 1.9) la reacción eutéctica está presente a $1544\text{ }^\circ\text{C}$. El valor más alto de magnetización de saturación y de remanencia es de 29 emu/g y 17 emu/g , respectivamente bajo las condiciones del tratamiento térmico 1 ($630\text{ }^\circ\text{C}$ por 90 minutos).

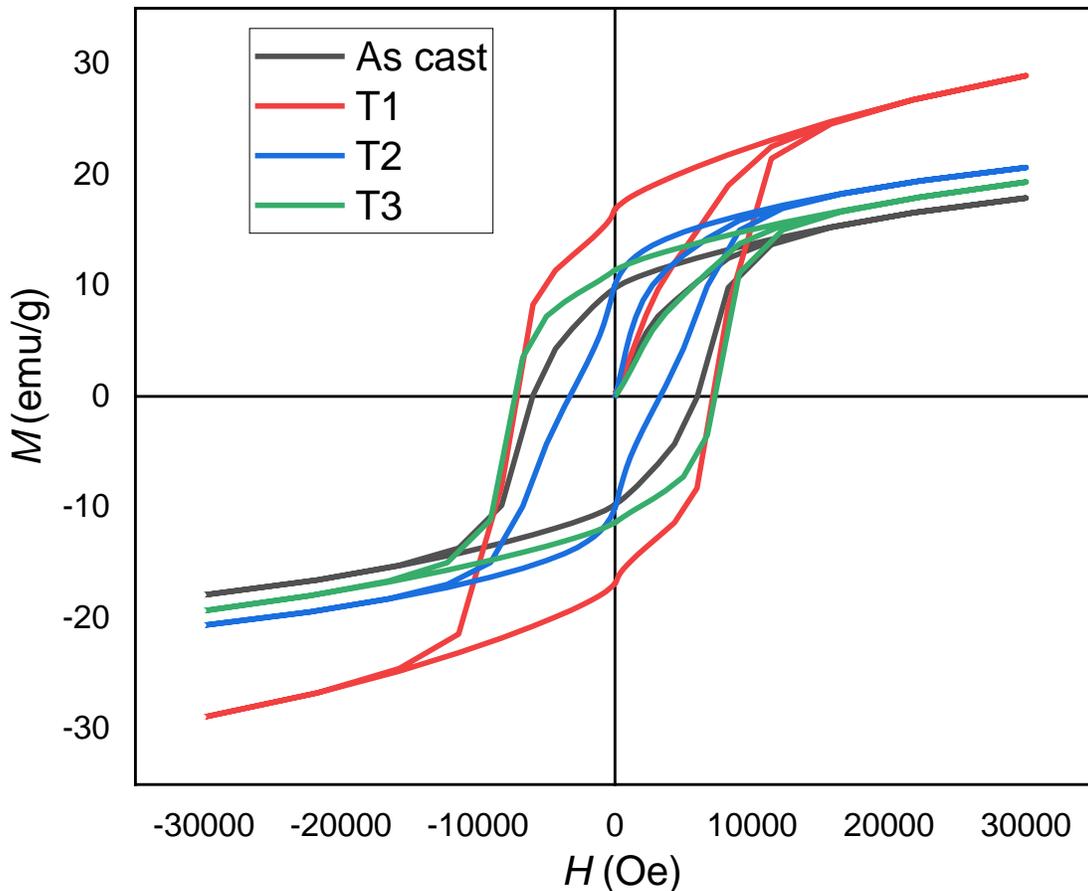


Figura 4.15. Curva de histéresis de la aleación obtenida a través de “melt-spinning” del sistema $\text{Co}_{74}\text{Zr}_{16}\text{Mo}_4\text{Si}_3\text{B}_3$ “as cast” y con tratamiento térmico **T1** ($630\text{ }^\circ\text{C}$ 90 minutos), **T2** ($800\text{ }^\circ\text{C}$ 60 minutos) y **T3** ($630\text{ }^\circ\text{C}$ 180 minutos).

En el caso de la figura 4.16 se muestra la comparación entre las dos muestras que fueron sometidas a los tratamientos térmicos 1 y 3 (630 °C durante 90 y 180 minutos), que presentaron las mejores propiedades magnéticas duras. Para ambas curvas, destaca en primer lugar lo siguiente: para las curvas iniciales de magnetización (a campos H menores a 3000 Oe), la susceptibilidad magnética inicial $\chi_m = M/H$, vista como la pendiente de la curva $M(H)$, se ve muy pronunciada, lo que indica que las paredes de dominio magnético se mueven con facilidad en las zonas donde predomina la fase dura Co_5Zr , lo que implica a su vez que dichas zonas presentan muy bajos contenidos de inclusiones donde pudieran anclarse, produciendo como resultado un aumento rápido de la M (y por lo tanto, un valor alto de χ_m). Por otro lado, al no haber anclaje de paredes de dominio, el mecanismo de coercividad que explica el valor significativo de campo coercitivo observado en esta aleación es la nucleación de dominios invertidos [10]. Este mecanismo se discute más a detalle en los párrafos subsecuentes.

Por otro lado, para la curva T1 se aprecia la presencia de un escalón, que se atribuye al desacoplamiento de fases (en este caso Co_5Zr y $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$). Sin embargo, cuando el tratamiento duplica su tiempo a la misma temperatura (tratamiento térmico “T3”), la presencia de este escalón desaparece por completo y resulta en un mejor acoplamiento de las fases ya mencionadas dando mejores propiedades magnéticas duras.

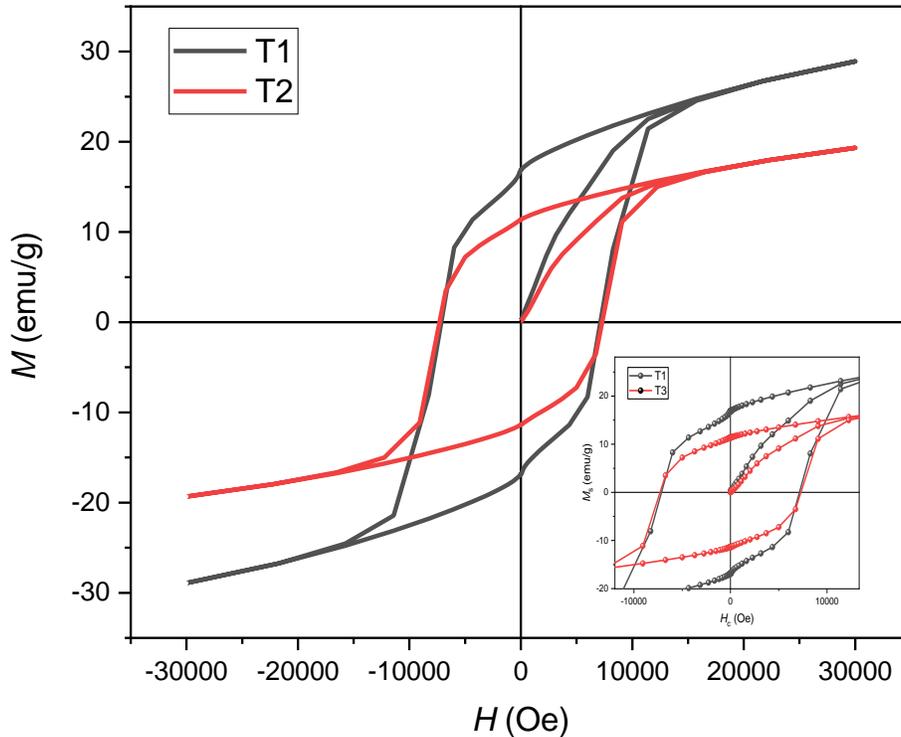


Figura 4.16. Curva de histéresis de la aleación obtenida a través de “melt-spinning” del sistema $Co_{74}Zr_{16}Mo_4Si_3B_3$ con tratamiento térmico **T1** (630 °C 90 minutos) y **T3** (630 °C 180 minutos)

La Tabla 4.4 resume los valores de las propiedades magnéticas obtenidas para el sistema $CoZrMoSiB$. Al comparar las propiedades reportadas para cada caso, se observa que el tratamiento térmico realizado mejoró notablemente las propiedades magnéticas duras de la aleación al incrementar el contenido de la fase Co_5Zr bajo condiciones del tratamiento térmico 1 y 3. Las mejores condiciones fueron las reportadas para el tratamiento térmico 3 de 630 °C durante 180 minutos, debido a que se obtuvo la coercitividad más alta de 7300 Oe, junto con el mejor valor de magnetización se saturación de 20 emu/g. El incremento de la fase dura se observa claramente en los difractogramas (fig. 4.9 y 4.11)) que indican que se tiene una mayor cantidad de picos correspondientes a la fase Co_5Zr y, por tanto, bajo estas condiciones se logró determinar la temperatura óptima para estabilizar la fase. Cabe mencionar que, la fase Co_5Zr es metaestable de acuerdo con lo reportado en la literatura especializada, por lo que las condiciones estudiadas en este trabajo (en particular la temperatura de tratamiento y el temple en agua) establecen una ruta de procesamiento adecuada para estabilizar dicha fase.

Las propiedades obtenidas en el presente trabajo al ser comparadas con los sistemas binarios Co-Zr cuyos valores en H_c , T_c y M_s son de 3 kOe, 780 °C y 60 emu/g [23] respectivamente, se observa un notable incremento de 4 kOe en el campo coercitivo, sin embargo, ocurre un decremento sobre la temperatura de *Curie* de alrededor de 200 °C y de 30 emu/g en la magnetización de saturación. Sin embargo, existen varios sistemas reportados con composición química similar, los valores de sus propiedades se resumen en la tabla 1.8, lo que resalta de estos valores son las composiciones que comprenden a los elementos B, Si, Mo. Debido a que se observa una coercitividad hasta el doble de grande respecto a los sistemas binarios CoZr y CoZrB. W. Zhang y colaboradores [24] reportaron para la composición de $Zr_{16}Co_{73}Mo_5Si_3B_3$ un campo coercitivo de 7.9 kOe, mientras que M. Yan Zhang et al. obtuvo para una estequiometría $Co_{80}Zr_{16}Mo_2B_2$ un $H_c = 7$ kOe [25]. Pero hasta ahora el valor más alto de campo coercitivo para estos sistemas es de 9.7 kOe para $Co_{74}Zr_{16}Mo_4Si_3B_3$ [26]. Los valores de las propiedades obtenidos en este trabajo son similares a los sistemas reportados anteriormente con diferente estequiometría, sin embargo, son inferiores para las mismas condiciones de composición química, debido a que las condiciones de procesamiento no se han podido igualar a las reportadas.

Tabla 4.4. Propiedades obtenidas del sistema CoZrMoSiB al ser tratado térmicamente bajo diferentes condiciones.

Condiciones	Fases	H_c (Oe)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)
		6000	18	10
“As cast”	Co ₂₃ Zr ₆ Co ₅ Zr			
T1				17
630 °C durante 90 minutos templado en agua a temperatura ambiente	Co ₂₃ Zr ₆ Co ₅ Zr	7000	29	
T2				11
800 °C durante 60 minutos templado en agua a temperatura ambiente	Co ₂₃ Zr ₆ Co ₅ Zr Co ₂ Zr	3000	20	
T3	Co ₂₃ Zr ₆ Co ₅ Zr	7300	20	12
630 °C durante 180 minutos templado en agua con hielo				

Por otro lado, se midieron curvas de histéresis a diferentes temperaturas para la muestra con tratamiento T3 como se observa en la figura 4.17, con un intervalo 100 – 400 K. En dicho intervalo se puede apreciar claramente que el campo coercitivo esta en función de la temperatura (Figura 4.17), alcanzando un valor máximo de $H_c = 9500$ Oe a 100 K. Este comportamiento del H_c se debe a que, en materiales magnéticos duros, al disminuir la temperatura, la constante de anisotropía aumenta su valor, lo que resulta en valores mayores de H_c .

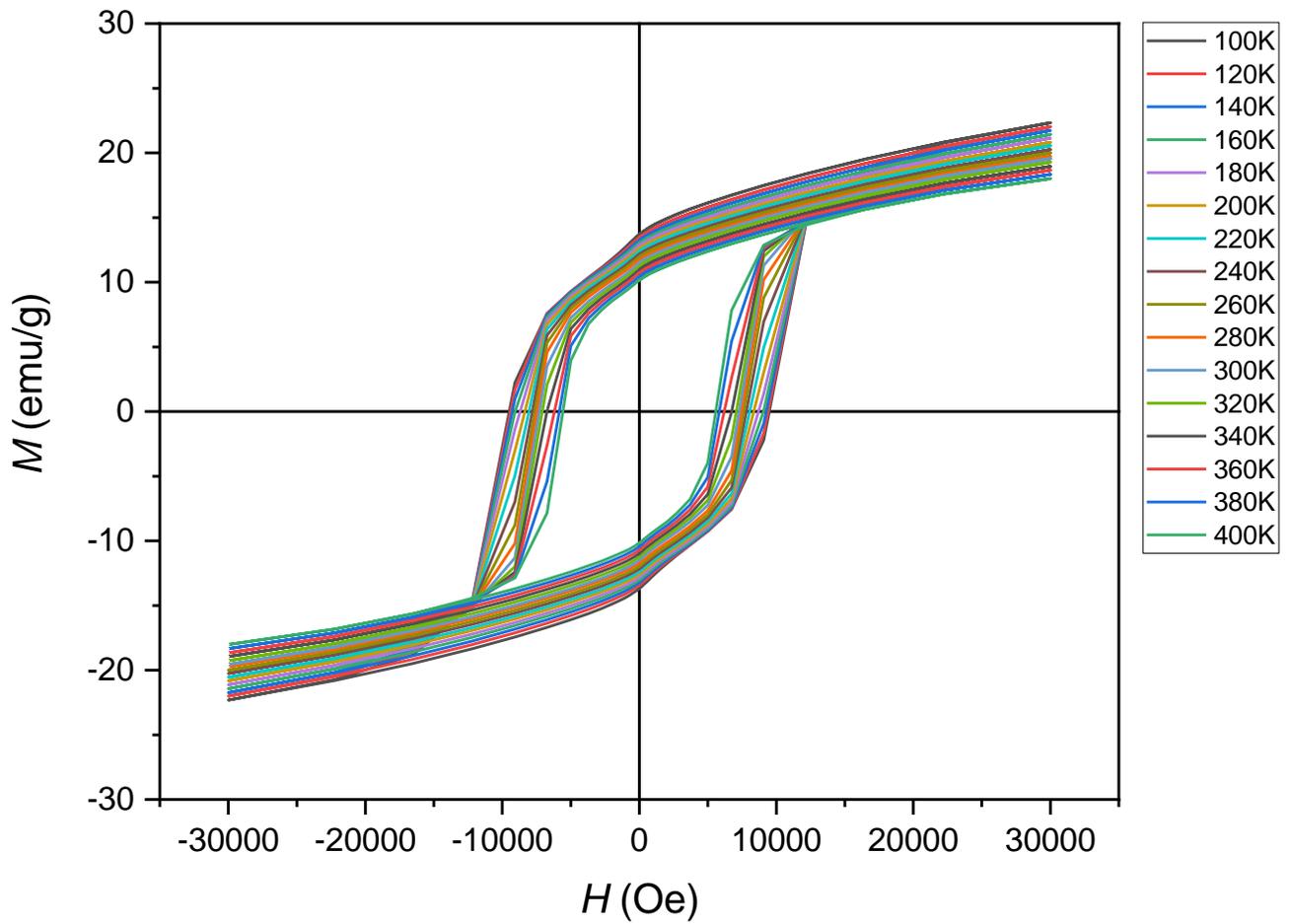


Figura 4.17. Curvas $M(H)$ medidas en el intervalo de temperatura 100-400K

Por su parte, M_r y M_s presentan también claramente un comportamiento que depende de la temperatura como lo indican las Figuras 4.18 y 4.19.

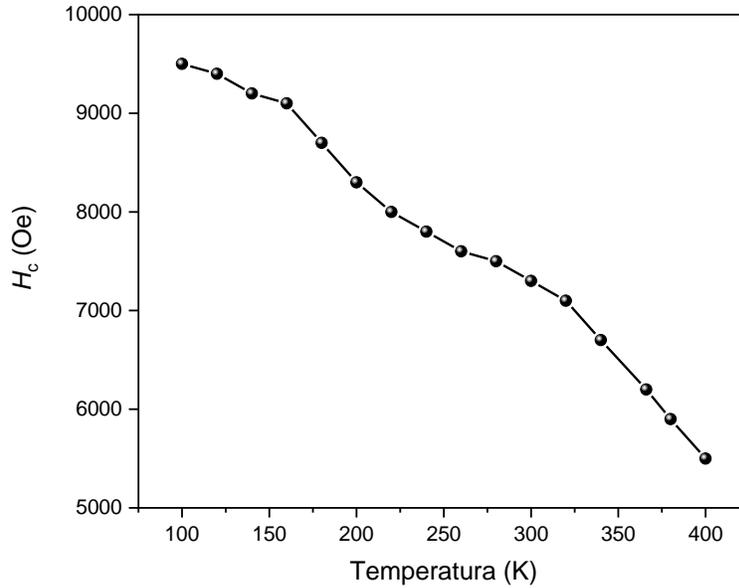


Figura 4.18. Variación del campo coercitivo en función de la temperatura

Por otro lado, la M_s y M_r van aumentando progresivamente conforme la muestra se enfría (fig. 4.19 a) y b) hasta alcanzar una magnetización de saturación de 22 emu/g a y una remanencia de 13.5 emu/g a 100 K. El aumento gradual de M_s con la temperatura decreciente tiene que ver con la disminución progresiva de la agitación térmica, la cual favorece una mayor interacción de acoplamiento por intercambio entre los momentos magnéticos y, por tanto, un valor de magnetización.

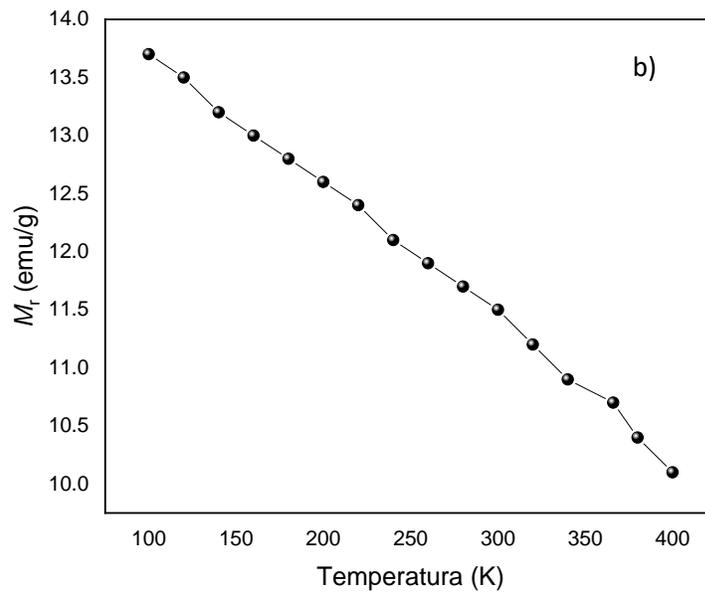
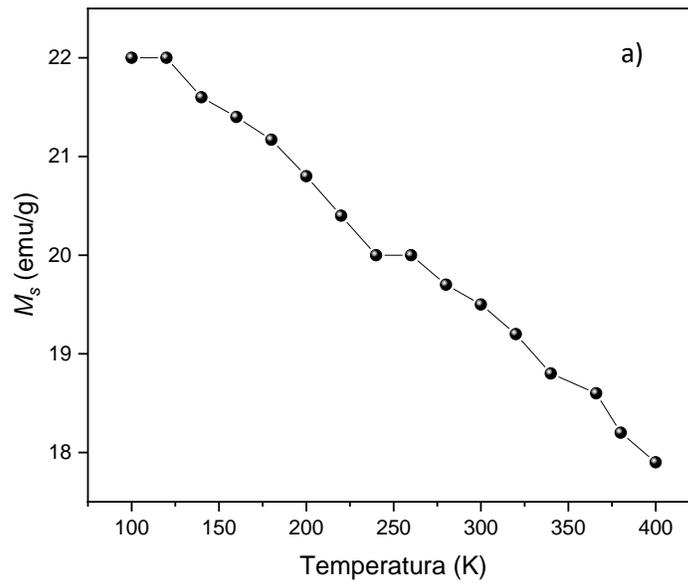


Figura 4.19. Variación de la a) magnetización de saturación y de b) remanencia en función de la temperatura

Un aspecto de gran relevancia en el estudio y caracterización de materiales magnéticos duros es el mecanismo de coercividad que caracteriza al material. En general, en las aleaciones policristalinas magnéticas duras, el mecanismo de coercividad (después de la saturación magnética) consiste en la nucleación de dominios, (es decir, la formación de dominios nuevos en la dirección opuesta a la saturación, o “dominios inversos”) los cuales ocurren en zonas donde no hay homogeneidad química, defectos en general y segundas fases no magnéticas donde las energías de anisotropía e intercambio varían de tal manera que facilitan la reversibilidad local de la magnetización.

En el marco del mecanismo de coercividad controlado por nucleación de dominios inversos, es posible explicar el desarrollo de valores altos de H_c en términos del campo de nucleación (H_N) necesario para iniciar la inversión de la magnetización después de saturar magnéticamente el material. Esta inversión puede iniciar en los defectos cristalinos (sitios vacantes, dislocaciones) o microestructurales (interfaces con fases secundarias no magnéticas o fronteras de grano). Para la aleación $\text{Co}_{74}\text{Zr}_{16}\text{Mo}_4\text{Si}_3\text{B}_3$, el inicio de la inversión de la magnetización (o desmagnetización) ocurre en la interface entre la fase magnética Co_5Zr y las áreas circundantes con segundas fases de distinta estequiometría o no magnéticas, ya que, en tales interfaces, ocurre una reducción significativa de la constante de anisotropía magnética K , la cual facilita la nucleación de dominios inversos. De acuerdo con Kronmüller [20], es posible incorporar el efecto de los defectos microestructurales presentes en material en una ecuación para calcular H_c , la cual está dada por:

$$H_c = H_N^{min} \alpha_K - N_{eff}(\mu_0 M_s) \dots [4.14]$$

Donde H_N^{min} representa el campo mínimo de nucleación ($H_N^{min} = K_1/M_s$), α_K es un parámetro microestructural que representa la reducción de K en la superficie de las regiones no magnéticas y N_{eff} es un factor de desmagnetización efectivo promedio, el cual describe los campos internos que influyen en la desmagnetización local de los granos. Esta ecuación ha demostrado con éxito el comportamiento magnético para la coercitividad en imanes de tipo Nd-Fe-B [20–22] cuyas características microestructurales son equivalentes a la presente aleación $\text{Co}_{74}\text{Zr}_{16}\text{Mo}_4\text{Si}_3\text{B}_3$.

Teniendo en cuenta las propiedades intrínsecas para la fase Co_5Zr ($M_s = 0.53$ Tesla y $K = 1.1 \times 10^6$ J/m³) en la muestra con T3, tenemos que su campo mínimo de nucleación es de $H_N^{min} = 2.07$ A/m.

Este valor representa el campo de desmagnetización necesario para iniciar la nucleación de dominios inversos en el material. Si no hubiera defectos en la microestructura del material, el campo coercitivo esperado en la aleación sería de 2.07 MA/m, el cual es casi tres veces mayor que el valor experimental observado a bajas temperaturas (de 0.76 MA/m, Fig.4.16). Esta discrepancia se conoce como “paradoja de Brown” [22].

Como ya se mencionó previamente, la presencia de defectos cristalinos (sitios vacantes, dislocaciones) o microestructurales (interfaces con fases secundarias no magnéticas o fronteras de grano) donde las propiedades intrínsecas (K_1 , A , M_s) presentan una disminución significativa, constituyen zonas que facilitan la nucleación, es decir, que dicha nucleación ocurre a valores de campo externo notoriamente menores al campo de nucleación ideal H_N^{\min} , lo que a su vez afecta el campo coercitivo del material. Este deterioro se incorpora en la Ecuación de Kronmüller a través de los parámetros α_K y N_{eff} , los cuales, al no depender de la temperatura, es posible utilizarlos como factores de ajuste en dicha Ec. 4.14. Considerando la variación de los parámetros de α_K (0.5 – 0.93) y N_{eff} (1.0 – 2.5) reportados en la literatura para aleaciones magnéticas duras con microestructura equivalente [142], se proponen los valores $\alpha_K = 0.53$ y $N_{\text{eff}} = 1.22$, para obtener $H_c = 585$ kA/m (7315 Oe), lo cual resulta muy cercano al H_c experimental a temperatura ambiente (de 584 kA/m [7300 Oe]) de la aleación $\text{Co}_{74}\text{Zr}_{16}\text{Mo}_4\text{Si}_3\text{B}_3$ con T3.

Referencias

- [1] E. Apiñaniz, J.S. Garitaonandia, F. Plazaola, Influence of disorder on the magnetic properties of FeAl alloys: Theory, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 287 (2001) 302–307. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00570-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00570-1).
- [2] M.L. Fdez-Gubieda, A. Garcí A-Arribas, J.M. Barandiará, R. Ló Pez Antó, I. Orue, P. Gorria, S. Pizzini, A. Fontaine, Local structure and ferromagnetic character of Fe-B and Fe-P amorphous alloys, 62 (2000) 163–1829.
- [3] Alejandro Martinez,(2015) “OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ALEACIONES AL-NI NANOESTRUCTURADAS, 2 [Tesis de maestria no publicada] Universidad Nacional Autónoma de México.
- [4] P.M. Dardati, D.J. Celentano, L.A. Godoy, A.A. Chiarella, B.J. Schulz, Analysis of ductile cast iron solidification: numerical simulation and experimental validation, <Http://Dx.Doi.Org/10.1179/174313309X436646>. 22 (2013) 390–400. <https://doi.org/10.1179/174313309X436646>.
- [5] A. Rodríguez-Suárez, T. Fernández-Columbié, I. Rodríguez-González, Solidificación y microestructura de un acero al manganeso obtenido por fundición, *Minería y Geología*. 34 (2018) 498–506. http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1993-80122018000400009&lng=es&nrm=iso&tlng=es (accessed November 6, 2021).
- [6] J.M. Silveyra, E. Ferrara, D.L. Huber, T.C. Monson, Soft magnetic materials for a sustainable and electrified world, *Science*. 362 (2018). <https://doi.org/10.1126/science.aao0195>.
- [7] V. Franco, Soft Magnetic Nanocrystalline Alloys: Materials and Models, *Materials Matters*. 11 (2016) 4.
- [8] R. Tewari, N.K. Sarkar, D. Harish, B. Vishwanadh, G.K. Dey, S. Banerjee, Intermetallics and Alloys for High Temperature Applications, *Materials Under Extreme Conditions: Recent Trends and Future Prospects*. (2017) 293–335. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801300-7.00009-7>.
- [9] E.P. Elsukov, E. v. Voronina, A. v. Korolev, A.E. Elsukova, S.K. Godovikov, On the magnetic structure of the ground state of ordered Fe-Al alloys, *Physics of Metals and Metallography*. 104 (2007) 35–52. <https://doi.org/10.1134/S0031918X0707006X>.
- [10] A.A. Ostroukhov, V.M. Floka, V.T. Cherepin, Electronic structure and magnetic ordering on the (001) surfaces of FeAl, CoAl and NiAl alloys with bulk B2-structure, *Surface Science*. 352–354 (1996) 919–922. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(95\)01310-5](https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)01310-5).
- [11] T. Ghosh, A.P. Jena, A. Mookerjee, Effects of chemical ordering and composition on the magnetic properties of disordered FeAl alloys, *Journal of Alloys and Compounds*. 639 (2015) 583–587. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.186>.
- [12] J.Z. Mendieta (2017), Propiedades magneticas de aleaciones MnBi obtenidas mediante procesos de solidificacion rapida , [Tesis de doctorado no publicada] Universidad Nacional Autónoma de México.
- [13] S. Chikazamu, *Physics of ferromagnetism*, n.d.

- [14] H.-X. Peng, F. Qin, M.-H. Phan, Giant Magnetoimpedance: Concept, Theoretical Models, and Related Phenomena, (2016) 39–55. https://doi.org/10.1007/978-3-319-29276-2_4.
- [15] B.D.C. C.D Graham, Introduction to magnetic materials, Second edi, IEE PRESS, USA, n.d.
- [16] J.B. Zhang, Q.W. Sun, W.Q. Wang, F. Su, Effects of Mo additive on structure and magnetic properties of Co₈₂Zr₁₈ alloy, Journal of Alloys and Compounds. 474 (2009) 48–51. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.07.004>.
- [17] B. Balasubramanian, B. Das, R. Skomski, W.Y. Zhang, D.J. Sellmyer, Novel nanostructured rare-earth-free magnetic materials with high energy products, Advanced Materials. 25 (2013) 6090–6093. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201302704>.
- [18] T. Saito, Magnetization Process in Co – Zr – B, 40 (2004) 2919–2921.
- [19] D. Sellmyer Publications, W. Zhang, X. Li, S.R. Valloppilly, R.A. Skomski, D.J. Sellmyer, -Lincoln Zhang, W.Y. Zhang, X.Z. Li, S. Valloppilly, R. Skomski, D.J. Sellmyer, -w Y Zhang, Effect of annealing on nanostructure and magnetic properties of Zr₂Co₁₁ material, Materials Science and Engineering B. 186 (2014) 64–67. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.02.012>.
- [20] X.C. Kou, H. Kronmüller, D. Givord, M.F. Rossignol, Coercivity mechanism of sintered $\text{Co}_{1-x}\text{Zr}_x$ alloys, Physical Review B. 50 (1994) 3849. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.3849>.
- [21] Supermagnets, Hard Magnetic Materials, Supermagnets, Hard Magnetic Materials. (1991). <https://doi.org/10.1007/978-94-011-3324-1>.
- [22] Helmut. Kronmüller, M. Fähnle, Micromagnetism and the microstructure of ferromagnetic solids, (2003) 432.
- [23] T. Saito, Y. Kamagata, W.Q. Wang, The origin of high-saturation magnetization in Co-Zr-C melt-spun ribbons, IEEE Transactions on Magnetism. 41 (2005) 3787–3789. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2005.854690>.
- [24] W. Zhang, S.R. Valloppilly, X. Li, R. Skomski, J.E. Shield, D.J. Sellmyer, Coercivity enhancement in Zr₂Co₁₁-Based nanocrystalline materials due to Mo addition, IEEE Transactions on Magnetism. 48 (2012) 3603–3605. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2012.2198453>.
- [25] M. yan Zhang, J. bao Zhang, C. ji Wu, W. quan Wang, F. Su, Hard magnetic properties in melt-spun Co₈₀Zr₁₈-xMoxB₂ alloys, Physica B: Condensed Matter. 405 (2010) 1725–1728. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.12.077>.
- [26] D. Sellmyer Publications, W. Zhang, X. Li, S.R. Valloppilly, R.A. Skomski, D.J. Sellmyer, -Lincoln Zhang, W.Y. Zhang, X.Z. Li, S. Valloppilly, R. Skomski, D.J. Sellmyer, -w Y Zhang, Effect of annealing on nanostructure and magnetic properties of Zr₂Co₁₁ material, Materials Science and Engineering B. 186 (2014) 64–67. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.02.012>.



Conclusiones

- Es posible obtener la fase $\text{Fe}_3\text{Al DO3}$ a partir de las técnicas de fundición en horno de arco eléctrico y colada en molde de Cu.
- La disminución en el tamaño de grano en la microestructura influye significativamente en las propiedades suaves de aleaciones $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$, ya que provocan el decremento de la coercitividad y el incremento de la magnetización de saturación y la permeabilidad magnética.
- La temperatura de Curie en las aleaciones $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ son susceptibles al método de obtención (lingote, colada) debido a que la rapidez de enfriamiento que genera el proceso de colada produce esfuerzos residuales, los cuales deforman la red, lo que a su vez modifica las distancias interatómicas.
- La fase magnética dura metaestable Co_5Zr es posible de obtener a través de la técnica de “*melt-spinning*” debido a la alta rapidez de enfriamiento.
- El tratamiento térmico a 630°C durante 180 minutos utilizado permitió estabilizar la fase Co_5Zr propiciando una mayor formación con respecto a los otros tratamientos térmicos, lo que a su vez produjo el incremento considerable de la coercitividad, de hasta 7300 Oe
- El mecanismo de coercitividad que describe al sistema Co-Zr es la nucleación de dominios inversos.