



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

Aleaciones magnéticas duras base Nd-Fe: procesamiento,  
microestructura y respuesta magnética.

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA**

PRESENTA

**LORENA AKETZALLI LÓPEZ HUERTA**

DIRECTOR DE TESIS

**Dr. JOSÉ ISRAEL BETANCOURT REYES**

Ciudad Universitaria, CD. MX.

2025





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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO



## PROTESTA UNIVERSITARIA DE INTEGRIDAD Y HONESTIDAD ACADÉMICA Y PROFESIONAL

De conformidad con lo dispuesto en los artículos 87, fracción V, del Estatuto General, 68, primer párrafo, del Reglamento General de Estudios Universitarios y 26, fracción I, y 35 del Reglamento General de Exámenes, me comprometo en todo tiempo a honrar a la Institución y a cumplir con los principios establecidos en el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, especialmente con los de integridad y honestidad académica.

De acuerdo con lo anterior, manifiesto que el trabajo escrito titulado **“Aleaciones magnéticas duras base Nd-Fe: procesamiento, microestructura y respuesta magnética”** que presenté para obtener el título/grado de **Ingeniera Química Metalúrgica**, es original, de mi autoría y lo realicé con el rigor metodológico exigido por la Facultad de Química, citando las fuentes de ideas, textos, imágenes, gráficos u otro tipo de obras empleadas para su desarrollo.

En consecuencia, acepto que la falta de cumplimiento de las disposiciones reglamentarias y normativas de la Universidad, en particular las ya referidas en el Código de Ética, llevará a la nulidad de los actos de carácter académico administrativo del proceso de titulación/graduación.

**Atentamente**

LORENA AKETZALLI LÓPEZ HUERTA

310181822

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**      **Profesor:** Ignacio Alejandro Figueroa Vargas

**VOCAL:**              **Profesor:** Diego Enrique González González

**SECRETARIO:**      **Profesor:** José Israel Betancourt Reyes

**1er. SUPLENTE:**    **Profesora:** Balbina Ojeda Ramírez

**2° SUPLENTE:**      **Profesora:** María Gabriela González Flores

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**ASESOR DEL TEMA:**

DR. JOSÉ ISRAEL BETANCOURT REYES



**SUSTENTANTE:**

LORENA AKETZALLI LÓPEZ HUERTA



# ÍNDICE

<b>RESUMEN.</b> ....	1
<b>INTRODUCCIÓN.</b> ....	3
<b>OBJETIVO GENERAL.</b> ....	5
<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS.</b> ....	5
<b>CAPÍTULO 1. OBTENCIÓN DE ALEACIONES.</b> .....	6
<b>1.1 Solidificación.</b> .....	6
1.1.2 Subenfriamiento. ....	6
1.1.3 Nucleación. ....	6
1.1.4 Crecimiento y estabilidad de la interfase. ....	7
<b>1.2 Solidificación rápida.</b> .....	8
1.2.1 Metales amorfos. ....	9
1.2.2 Formación de vidrios metálicos. ....	10
1.2.3 Habilidad para la formación vítrea. (GFA) .....	11
1.2.4 Diagramas T-T-T. ....	11
1.2.5 Criterios Inoue para la formación vítrea. ....	13
1.2.6 Solidificación ultra-rápida "melt spinning".....	14
1.2.7 Cristalización de metales amorfos. ....	15
1.2.8 Propiedades mecánicas de metales amorfos. ....	15
1.2.9 Propiedades magnéticas de metales amorfos. ....	15
<b>1.3 Aleaciones nanocristalinas.</b> .....	16
1.3.1 Imanes permanentes nanoestructurados. Sistema $Nd_2Fe_{14}B$ .....	16
1.3.2 Fase $Nd_2Fe_{14}B_1$ . Estructura cristalina. ....	17
1.3.3 Procesamiento de imanes permanentes base $NdFeB$ . ....	18
1.3.4 Diagrama de fases $NdFeB$ .....	19
<b>CAPÍTULO 2. PROPIEDADES MAGNÉTICAS.</b> .....	21
<b>2.1 Origen del momento magnético.</b> .....	21
<b>2.2 Definiciones básicas.</b> .....	23
2.2.1 Magnetización .....	23
2.2.2 Inducción magnética. ....	23
2.2.3 Susceptibilidad magnética y permeabilidad. ....	24
<b>2.3 Clasificación de los materiales magnéticos.</b> .....	24

2.3.1 Diamagnetismo. ....	25
2.3.2 Paramagnetismo. ....	26
2.3.3 Ferromagnetismo. ....	27
2.3.4 Antiferromagnetismo. ....	28
2.3.5 Ferrimagnetismo. ....	29
<b>2.4 Interacción de intercambio. ....</b>	<b>29</b>
<b>2.5 Anisotropía magnética. ....</b>	<b>31</b>
2.5.1 Anisotropía magnetocristalina. ....	32
2.5.2 Anisotropía de forma. ....	33
2.5.3 Anisotropía magnética inducida. ....	33
<b>2.6 Dominios magnéticos. ....</b>	<b>34</b>
2.6.1 Pared de dominio magnético. ....	34
<b>2.7 Curva de histéresis. ....</b>	<b>35</b>
2.7.1 Clasificación de los materiales magnéticos según su campo coercitivo Hc. ....	37
<b>CAPÍTULO 3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES. ....</b>	<b>40</b>
<b>3.1 Procesamiento del material. ....</b>	<b>40</b>
3.1.1 Solidificación ultra-rápida. ....	42
<b>3.2 Caracterización microestructural. ....</b>	<b>44</b>
3.2.1 Difracción de rayos X (XRD).....	44
3.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	47
<b>3.3 Caracterización magnética. ....</b>	<b>49</b>
3.3.1 Magnetometría de muestra vibrante (VSM). ....	49
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. ....</b>	<b>52</b>
<b>4.1 Aleación Nd<sub>10</sub>Fe<sub>78</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>10</sub> as-cast. ....</b>	<b>52</b>
4.1.1 Difracción de rayos x. ....	52
4.1.2 Magnetometría de muestra vibrante. ....	53
<b>4.2 Aleación Nd<sub>10</sub>Fe<sub>78</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>10</sub> tratada térmicamente a 820°C/5min ....</b>	<b>54</b>
4.2.1 Difracción de rayos X. ....	54
4.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB). ....	56
4.2.3 Magnetometría de muestra vibrante. ....	58
<b>4.3 Aleación Nd<sub>10</sub>Fe<sub>78</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>10</sub> tratada térmicamente a 700°C/10min ..</b>	<b>59</b>
4.3.1 Difracción de rayos X. ....	59
4.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	61

4.3.3 Magnetometría de muestra vibrante.....	63
<b>4.4 Aleación <math>Nd_8Fe_{82}Nb_2B_8</math> as-cast.</b> .....	64
4.4.1 Difracción de rayos X. ....	64
4.4.2 Magnetometría de muestra vibrante. ....	64
<b>4.5 Aleación <math>Nd_8Fe_{82}Nb_2B_8</math> tratada térmicamente a 700°C/10min</b> .....	65
4.5.1 Difracción de rayos X.....	65
4.5.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB) .....	68
4.5.3 Magnetometría de muestra vibrante. ....	69
<b>4.6 DISCUSIÓN.</b> .....	70
<b>CONCLUSIONES.</b> .....	73
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.</b> .....	75

## **RESUMEN.**

Las aleaciones base Nd-Fe han demostrado el potencial de ser precursores para producir imanes permanentes debido a su alta coercitividad magnética. Obtener una coercitividad alta es inalcanzable por métodos tradicionales de pulvimetalurgia, sin embargo, esto se puede lograr por la cristalización de un material precursor amorfo enfriado rápidamente [1].

En el presente trabajo de tesis se propone ampliar el conocimiento sobre la correlación microestructura-propiedades magnéticas de aleaciones  $\text{Nd}_8\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_8$  y  $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{78}\text{Nb}_2\text{B}_{10}$  en función del procesamiento y la composición química. Las aleaciones base se obtuvieron en horno de arco eléctrico y fueron procesadas mediante la técnica de solidificación ultra-rápida o melt-spinning con el fin de obtener cintas metálicas amorfas. Dichas cintas se sometieron posteriormente a un tratamiento térmico y temple para cristalizar de manera controlada la aleación y obtener fases nanométricas.

El estudio de distribución de fases se realizó mediante difracción de rayos X. En el caso de las cintas as-cast (en bruto) se encontró una microestructura amorfa. Por su parte, las propiedades magnéticas, que fueron determinadas mediante magnetometría de muestra vibrante, mostraron un comportamiento suave con un campo coercitivo de hasta 34.6Oe y una magnetización de saturación de 102 emu/g.

En el caso de las cintas metálicas que se sometieron a un tratamiento térmico y temple se identificaron dos fases presentes mediante difracción de rayos X, una fase magnética suave  $\alpha\text{-Fe}$ , y una fase magnética dura:  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Mediante microscopía electrónica de barrido se dio seguimiento al proceso de cristalización, obteniendo micrografías en las que se observan cristales homogéneos cuyo tamaño promedio es

de 88nm. Las mediciones de magnetometría mostraron una dependencia de las propiedades magnéticas con la cantidad de B y Nd presente en las aleaciones; a medida que el porcentaje de B y Nd incrementa, la magnetización de saturación disminuye. Por el contrario, la coercitividad aumenta significativamente alcanzando valores de hasta 6619 Oe. El aumento de  $H_c$  es consistente con el refinamiento de grano a fases nanométricas lo que promueve el acoplamiento de intercambio magnético entre granos y consecuentemente, el aumento de la coercitividad.

## ***INTRODUCCIÓN.***

Las aleaciones magnéticas duras (que son materiales precursores para la fabricación de imanes permanentes) se definen en general como aquellos materiales capaces de producir un campo magnético sin una corriente eléctrica fluyendo a través de ellos. La principal propiedad macroscópica que caracteriza estos materiales es la coercitividad,  $H_c$ , la cual es una medida de la habilidad del material a resistir la desmagnetización [1].

Las aleaciones magnéticas duras son materiales base para la fabricación de imanes permanentes que son indispensables en la tecnología moderna y su influencia sigue creciendo. Se encuentran en muchos dispositivos eléctricos y electromagnéticos y tienen un amplio rango de aplicaciones entre ellos: altavoces, separación magnética, cojinetes, sistemas de levitación, dispositivos biomédicos (válvulas cardíacas), motores, sensores para almacenamiento de medios, cámaras, impresoras, relojes, etc.

El primer imán permanente que estuvo disponible en grandes cantidades fue el acero al carbono, desarrollado durante el siglo XIX. Seguido por el acero al tungsteno. Un avance considerable se logró con la introducción del acero al Co o acero Honda. Sin embargo, debido al alto precio del Co en comparación con el Fe, la aplicación tecnológica de este material de imán permanente fue lenta. En 1932 se introdujo el acero MK. Este material es una aleación de Fe y Ni con pequeñas cantidades de Co y Al. Los imanes de acero MK fueron los precursores de los conocidos imanes alnico [2]. La libertad de composición y la posibilidad de optimizar el tratamiento térmico de esta aleación eventualmente llevaron al desarrollo de la aleación ticonal [3].

Los compuestos hexagonales de cobalto de tierras raras del tipo  $RCo_5$  hicieron su entrada como materiales de imanes permanentes en 1960,

cuando se encontró que el compuesto  $\text{GdCo}_5$  exhibía una alta fuerza coercitiva y, por lo tanto, un gran potencial como imán permanente. En 1966 se descubrieron las excelentes propiedades magnéticas del  $\text{YCo}_5$  pero finalmente se encontró que de todos los compuestos  $\text{RCo}_5$ , el de samario es el más adecuado para aplicaciones de imanes permanentes [2].

En 1984 se reportó un nuevo material de imán permanente obtenido mediante la combinación de Nd, Fe y B. Este material se basa en el compuesto intermetálico ternario  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , que tiene una estructura tetragonal. La importancia de este nuevo compuesto se debe al hecho de que su componente principal es Fe, que es mucho menos costoso que el Co. Además, este compuesto tiene una estructura cristalina que da lugar a una interacción de campo cristalino en la que el Fe y Nd producen una anisotropía uniaxial adecuada para la aplicación de imanes permanentes. Desde su descubrimiento, los imanes basados en NdFeB han sido ampliamente estudiados debido a la posibilidad de mejorar sus propiedades magnéticas como resultado de un refinamiento de grano a un tamaño nanométrico. Este refinamiento de grano puede lograrse controlando las condiciones de procesamiento y en algunos casos mediante la adición de elementos refinadores.

En este trabajo se realiza un estudio sistemático sobre la correlación existente entre la microestructura y las propiedades magnéticas de aleaciones base Nd-Fe en función del procesamiento del material y su composición química.

## ***OBJETIVO GENERAL.***

Obtener aleaciones base Nd-Fe mediante técnicas de solidificación rápida para optimizar sus propiedades magnéticas duras.

## ***OBJETIVOS ESPECÍFICOS.***

- Obtener aleaciones  $\text{Nd}_8\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_8$  y  $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{78}\text{Nb}_2\text{B}_{10}$  mediante la técnica de "melt-spinning" para determinar la distribución de fases y la microestructura de las aleaciones obtenidas.
- Determinar las propiedades magnéticas de las aleaciones obtenidas para establecer la correlación procesamiento-microestructura-propiedades magnéticas.

# ***CAPÍTULO 1. OBTENCIÓN DE ALEACIONES.***

## ***1.1 Solidificación.***

De todos los procesos de formación de metales, la fundición es la ruta más directa y corta desde el diseño de componentes hasta el producto terminado. Por tal motivo, uno de los principales procesos de fabricación de aleaciones es la fundición.

La solidificación es parte inherente de los procesos de fundición. En la solidificación, los átomos son transformados de un estado líquido desordenado a un estado sólido más ordenado. Las propiedades del material fundido son consecuencia directa de la microestructura, la cual es controlada a través del proceso de solidificación. El tratamiento térmico u otros procesos pueden usarse después de la solidificación para modificar aún más la microestructura.

Para la que la solidificación se produzca, dos fenómenos deben tener lugar en líquido: subenfriamiento y nucleación.

### ***1.1.2 Subenfriamiento.***

En los procesos comunes la solidificación no ocurre en equilibrio, ya que hay gradientes de temperatura y composición. La termodinámica demuestra que un líquido no puede solidificarse salvo que se produzca un subenfriamiento por debajo de la temperatura de fusión.

### ***1.1.3 Nucleación.***

La nucleación que es el proceso en el que se forman nuevos cristales. La nucleación es de extrema importancia para la evolución de la microestructura. Afecta el subenfriamiento, la velocidad de solidificación, así como el número final de granos.

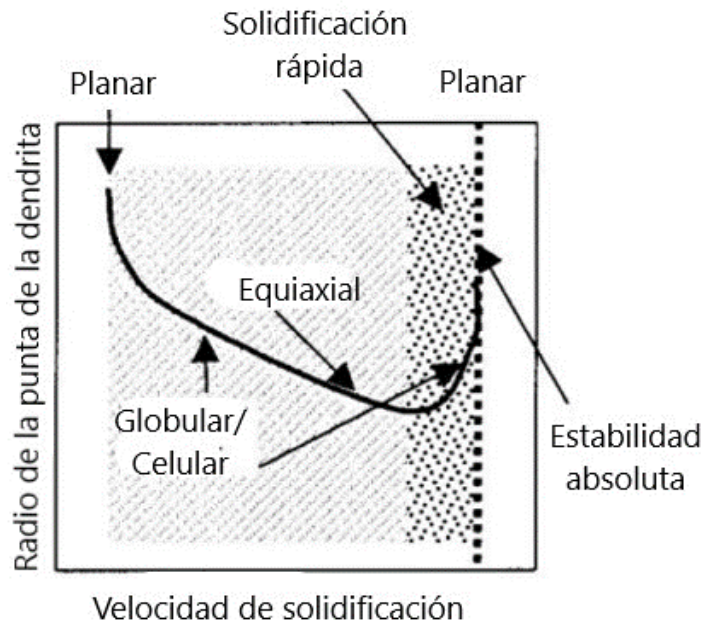
Los núcleos formados en la masa fundida son el resultado de la nucleación homogénea o heterogénea. En la nucleación homogénea, el

crecimiento se inicia en sustratos que tienen la misma química que el sólido, lo cual no es común en la fundición de aleaciones. En la nucleación heterogénea el crecimiento se produce sobre sustratos de química diferente a la del sólido.

El número de granos al final de la solidificación no necesariamente es igual al número de núcleos iniciales. Algunos núcleos pueden volver a disolverse debido a un subenfriamiento insuficiente, mientras que otros pueden crecer y unirse, disminuyendo así el número final de granos [4].

#### *1.1.4 Crecimiento y estabilidad de la interfase.*

El campo térmico y de composición en la interfase S/L determinan la morfología. Sin embargo, la velocidad de solidificación es la variable más importante que afecta las transiciones de la microestructura. Como se muestra en la Figura 1.1, a velocidades muy pequeñas el radio de la punta de la dendrita es muy grande, incluso infinito, en cuyo caso se obtiene una interfaz plana. Conforme la velocidad aumenta, el radio disminuye y la morfología cambia de plana a globular/celular, luego a dendrítica equiaxial regular. Un aumento mayor en la velocidad de solidificación en el rango de solidificación rápida determina una transición de dendritas completamente ramificadas a globular/celular y finalmente a la interfase plana (estabilidad absoluta) [5].



**Figura 1.1** Correlación entre la velocidad de solidificación y la punta de la dendrita.

La formación de las morfologías antes descritas requiere nucleación masiva. En ausencia de nucleación, a subenfriamientos altos puede ocurrir la solidificación amorfa, es decir, solidificación sin cristalización.

### **1.2 Solidificación rápida.**

El procesamiento por solidificación rápida de metales fundidos se realizó por primera vez por Pol Duwez en 1960. En este método, un metal fundido o aleación solidifica a tasas enfriamiento de alrededor de  $10^6\text{K/s}$ .

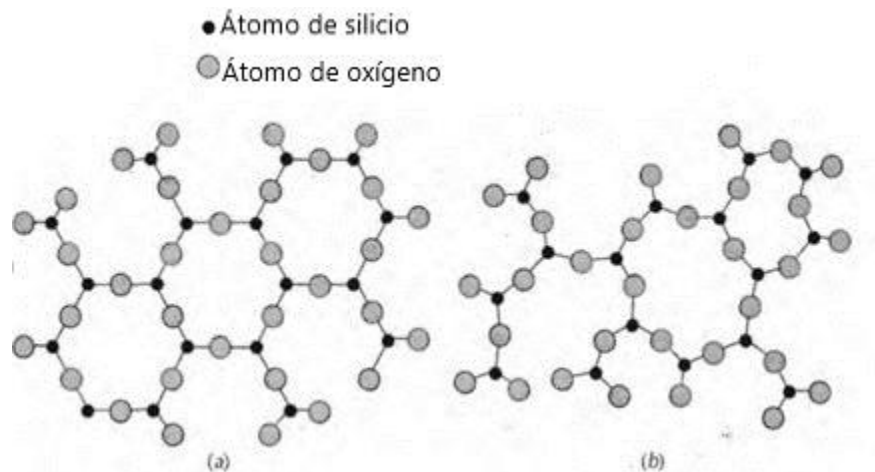
La técnica de solidificación rápida ha revolucionado conceptos tradicionales de la metalurgia y la ciencia de los materiales. Uno de ellos, es que pueden existir materiales metálicos, además de su estado cristalino normal, en estado vítreo (no cristalino o amorfo) [6-8]. Además, es posible sintetizar una variedad de fases metaestables, incluidas las soluciones sólidas supersaturadas y nuevas fases intermetálicas. Las aleaciones obtenidas por solidificación rápida tienen

una multitud de aplicaciones, incluyendo materiales magnéticos suaves y duros, aleaciones ligeras resistentes al desgaste, aceros y superaleaciones para herramientas de pulvimetalurgia, implantes y amalgamas dentales [9].

Uno de los requisitos para lograr altas tasas de solidificación y, en consecuencia, los efectos metaestables, es que el calor sea extraído muy rápido de la masa fundida. Esto sólo es posible cuando una de las dimensiones de la muestra es delgada, del orden de 20-50 $\mu$ m. Como resultado, los productos de solidificación rápida son cintas, alambres o polvos.

### 1.2.1 Metales amorfos.

Tradicionalmente los materiales sólidos se clasifican en dos grupos: cristalinos y amorfos según la disposición de sus átomos. Los metales de naturaleza cristalina poseen simetría traslacional, es decir, sus átomos están ordenados de forma regular y periódica en tres dimensiones. Por otro lado, los metales amorfos o vidrios metálicos son aquellos cuyo arreglo atómico es aleatorio y no hay ninguna periodicidad. Figura 1.2



**Figura 1.2.** Esquemas de las estructuras a) Dióxido de silicio cristalino y b) Dióxido de silicio amorfo

### *1.2.2 Formación de vidrios metálicos.*

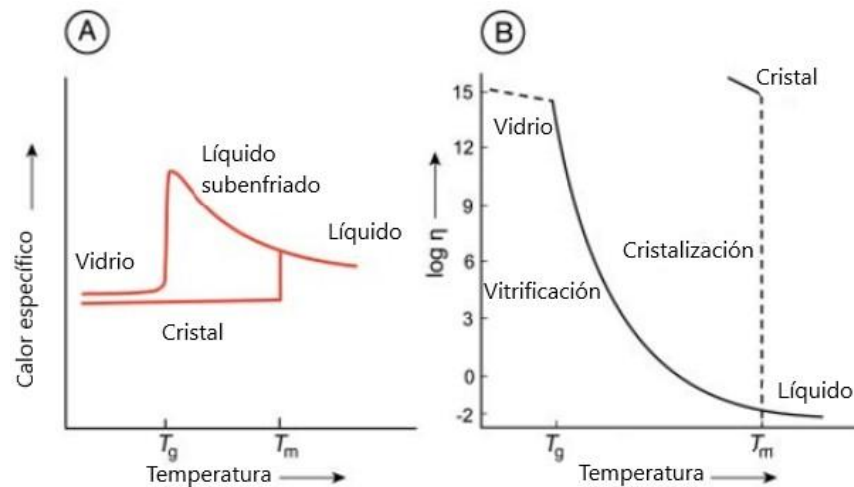
Un metal amorfo se forma por un enfriamiento continuo a partir del estado líquido. La Figura 1.3 muestra la variación de volumen específico como función de la temperatura. Cuando la temperatura de un metal líquido se reduce, su volumen disminuye al disminuir la temperatura hasta el punto de congelación,  $T_m$ . La disminución adicional de la temperatura por debajo de  $T_m$  da como resultado una disminución lenta del volumen del metal dependiendo de su coeficiente de dilatación térmica.

En la práctica un líquido se subenfía (es decir, el estado líquido se mantiene a temperatura muy por debajo de la  $T_f$ ) antes de que la cristalización empiece. Esto se debe a que es necesario superar una barrera de energía de activación antes de que se formen núcleos sólidos en la masa fundida y esta barrera es menor cuanto mayor sea el subenfriamiento. El grado de subenfriamiento depende de la viscosidad inicial del líquido, la velocidad con que aumenta la viscosidad al disminuir la temperatura entre otros factores. Una forma de aumentar el subenfriamiento es aumentando la velocidad de solidificación.

La diferencia entre un metal normal y un metal formador de vidrios metálicos es que, en el caso del líquido formador de vidrio, el líquido puede subenfriarse significativamente, ya sea por la imposición de una alta tasa de enfriamiento o eliminación de sitios de nucleación heterogénea. El volumen disminuye y la viscosidad sigue aumentando al disminuir la temperatura. A una temperatura designada temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , la viscosidad del líquido subenfriado es tan alta (alrededor de  $10^{12}$  Pa.s) que el líquido se "congela" y este líquido congelado se conoce como vidrio.

Los vidrios metálicos no están en un estado termodinámico estable. Desde el punto de vista de la física están en un estado excitado, y en

cualquier temperatura siempre que haya tiempo suficiente, el material se transformará al estado cristalino.



**Figura 1.3.** Variación de a) Calor específico y b) Viscosidad con la temperatura.

### 1.2.3 Habilidad para la formación vítrea. (GFA)

Un metal líquido necesita subenfriarse significativamente a una temperatura por debajo de la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , para transformarse a un estado vítreo. Sin embargo, no todas las aleaciones metálicas se pueden transformar en vidrios metálicos. A pesar de esto, se han sintetizado una gran cantidad de vidrios metálicos en sistemas de aleación binarios, ternarios y cuaternarios [10-11].

La habilidad para la formación vítrea (GFA por sus siglas en inglés) se define como la capacidad de una aleación metálica para transformarse al estado vítreo. Se han desarrollado diferentes criterios para explicar la formación vítrea en sistemas metálicos.

### 1.2.4 Diagramas T-T-T.

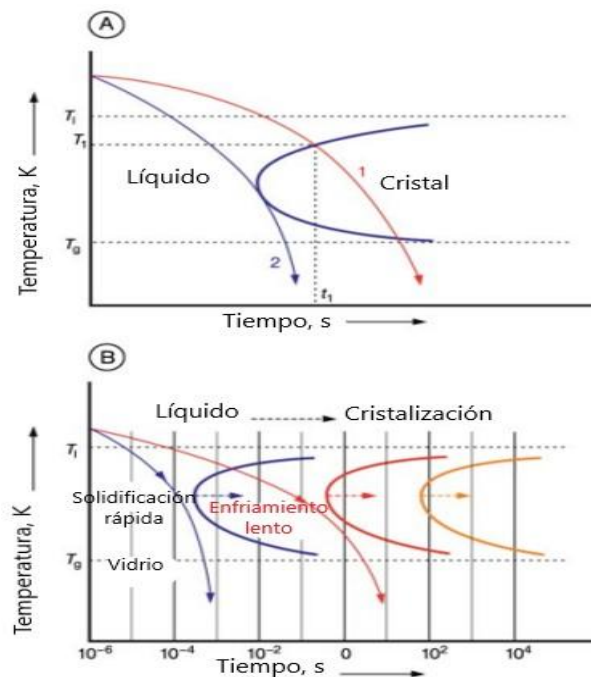
El criterio más importante para la formación vítrea es solidificar la aleación fundida a una velocidad superior a la velocidad crítica de enfriamiento,  $R_c$ .

Solo es posible la formación de un vidrio si la fracción de volumen de núcleos cristalinos formados está debajo del nivel de detección, es decir  $10^{-6}$ . Tal situación se da cuando el metal fundido se subenfria significativamente por debajo de  $T_g$  (temperatura de transición vítrea), lo cual puede obtenerse por solidificación rápida.

La mejor manera de determinar experimentalmente  $R_c$ , es construyendo un diagrama de tiempo-temperatura-transformación o diagrama T-T-T. La Figura 1.4 muestra un diagrama T-T-T esquemático para una aleación hipotética. Si la aleación se enfría desde el estado líquido en condiciones de equilibrio, es decir, muy lentamente, la solidificación requerirá mucho tiempo y el producto de la solidificación sería un sólido cristalino. Incluso si la aleación líquida se enfría más rápido (Curva "1" Figura 1.4A) la solidificación ocurre a una temperatura,  $T_1$ , y tiempo,  $t_1$ , y el producto sigue siendo un sólido cristalino. Si la aleación líquida se solidifica a una velocidad más rápida que la velocidad de enfriamiento representada por la curva "2", que representa una tangente a la curva T-T-T, la formación de cristales no tendrá lugar. En cambio, el líquido será retenido en la condición subenfriada. Si la temperatura de este líquido subenfriado se reduce aún más por debajo de  $T_g$ , la viscosidad del líquido aumentará a un valor de  $10^{12}$  Pa.s. En otras palabras, el líquido subenfriado ahora está congelado y se ha formado la fase amorfa. La tasa de enfriamiento representada por la curva "2" se conoce como "tasa crítica de enfriamiento" y se designa por el símbolo  $R_c$ . Así el criterio más lógico para la formación de una fase amorfa o vítrea es que la aleación líquida debe ser enfriada a una velocidad más rápida que  $R_c$  y a una temperatura por debajo de  $T_g$ .

La forma de la curva T-T-T, la temperatura y el tiempo en la nariz están determinados por la competencia entre la creciente fuerza impulsora de la nucleación (debido al aumento del subenfriamiento) y la disminución de la movilidad atómica (debido al descenso de temperatura). La adición

de elementos de aleación desplaza la curva T-T-T hacia la derecha. Es decir, el líquido se puede retener en la condición subenfriada durante un periodo de tiempo más largo a cualquier temperatura y, por lo tanto, el valor de  $R_c$  para la formación de vidrio es más bajo. Cuanto más se desplaza la curva T-T-T a la derecha, menor es el valor de  $R_c$  (Figura 1.4B) [12].



**Figura 1.4.** A) Diagrama TTT para una aleación hipotética. B) Posición de las curvas TTT con la adición de elementos aleantes.

### 1.2.5 Criterios Inoue para la formación vítrea.

Inoue [13-14] formuló tres reglas empíricas básicas para la formación de metales amorfos.

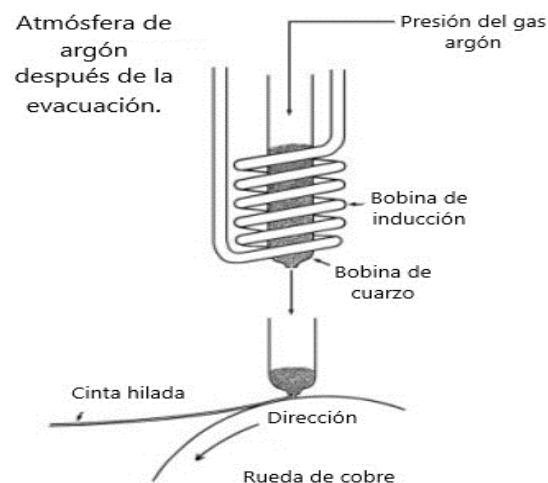
1. La aleación debe contener al menos tres componentes. A medida que aumentan los elementos aleantes es más fácil formar un metal amorfo.
2. Debe existir una diferencia significativa de tamaño atómico entre los elementos constitutivos de la aleación. La diferencia de tamaño

atómico entre los principales elementos debe estar por encima del 12%.

3. La entalpía de mezclado entre los principales elementos constitutivos debe ser negativa.

### 1.2.6 Solidificación ultra-rápida "melt spinning"

La técnica más utilizada para la síntesis de metales amorfos solidificados rápidamente es el melt spinning. En este proceso, una pequeña cantidad de aleación es fundida por inducción dentro de un crisol de cuarzo y luego es expulsado por presurización a través de una fina boquilla sobre un disipador de calor que se encuentra rotando rápidamente a una velocidad tangencial de aproximadamente 30m/s (generalmente una rueda de cobre) donde el chorro solidifica. Cuando el chorro choca con la ruda de cobre forma un charco de fusión de un espesor igual y una anchura del doble a la del chorro. A medida que comienza la solidificación, la cinta es expulsada de la superficie del disipador de calor. El producto resultante de este proceso es una delgada cinta de aleación amorfa de aproximadamente 30 $\mu$ m de espesor. La rapidez de enfriamiento lograda es del orden de 10<sup>6</sup>K/s. La Figura 1.5 muestra un esquema del proceso. El tamaño, forma y grosor de la cinta se pueden modificar cambiando los parámetros del proceso.



**Figura 1.5** Esquema del proceso de melt spinning.

### *1.2.7 Cristalización de metales amorfos.*

Las aleaciones metálicas amorfas están en un estado de alta energía (metaestable). Cuando se transforman a un estado cristalino bajan su energía, este es un proceso denominado cristalización o desvitrificación.

Los metales amorfos ofrecen un medio para controlar el comportamiento de la cristalización. Es decir, se puede obtener una fase amorfa + fase nanocristalina o un material de grano ultrafino o completamente cristalino controlando el tiempo y la temperatura de cristalización [15]. Como resultado, las propiedades mecánicas, químicas, magnéticas, etc., podrían optimizarse a través de una adecuada cristalización. No es posible obtener microestructuras tan novedosas y únicas por ningún otro medio a no ser que se comience por un material totalmente amorfo.

### *1.2.8 Propiedades mecánicas de metales amorfos.*

El comportamiento mecánico de las aleaciones metálicas cristalinas está determinado por la naturaleza y densidad de dislocaciones. La presencia de dichas dislocaciones es la razón de su baja resistencia mecánica. Dado que las aleaciones metálicas amorfas son de naturaleza no cristalina, no contienen defectos cristalinos como dislocaciones, por lo tanto, estos materiales exhiben una alta resistencia mecánica [16-17].

### *1.2.9 Propiedades magnéticas de metales amorfos.*

Como ya se ha mencionado la estructura atómica de las aleaciones magnéticas amorfas carecen de un orden de largo alcance, por lo tanto, carecen de anisotropía magnetocristalina. Debido a que mantienen un orden de corto alcance, las aleaciones amorfas basadas en metales de transición pueden mostrar un proceso de magnetización muy fácil. Además, cuentan con una alta resistividad eléctrica lo que las hace atractivas para operaciones de alta frecuencia. En aleaciones base Fe, Ni y/o Co se logra una alta magnetización de saturación.

### **1.3 Aleaciones nanocristalinas.**

Son materiales compuestos por pequeños policristales y un gran volumen de interfaz. Su tamaño de grano fino da como resultado una amplia gama de propiedades únicas.

Las aleaciones nanocristalinas pueden fabricarse realizando un tratamiento térmico a un precursor de aleación amorfa. Las aleaciones amorfas tienen inherentemente una distribución uniforme de los elementos constituyentes, una condición adecuada para la formación de aleaciones nanocristalinas. Además, hay elementos que se agregan para inhibir el crecimiento de grano (especies refractarias) como Nb [18].

#### *1.3.1 Imanes permanentes nanoestructurados. Sistema $Nd_2Fe_{14}B$*

Los imanes permanentes de alta energía derivan su utilidad de los campos magnéticos intensos que pueden producir a su alrededor sin necesidad de una corriente eléctrica. Su capacidad para permanecer magnetizados en su propio campo de desmagnetización es resultado de sus campos coercitivos. Avances recientes en imanes permanentes base Nd-Fe muestran que la gran anisotropía de la fase  $Nd_2Fe_{14}B$  proporciona una coercitividad muy alta, en algunos casos de hasta 12.4 kOe [19].

Este tipo de materiales magnéticos derivan sus propiedades magnéticas excepcionales de la combinación favorable de las subredes de tierras raras y la subred 3d, la primera proporciona anisotropía magnética y la segunda dando una gran magnetización. Una de las principales propiedades físicas de estos materiales es su gran coercitividad la cual se debe a la anisotropía que proporciona la fase  $Nd_2Fe_{14}B$ .

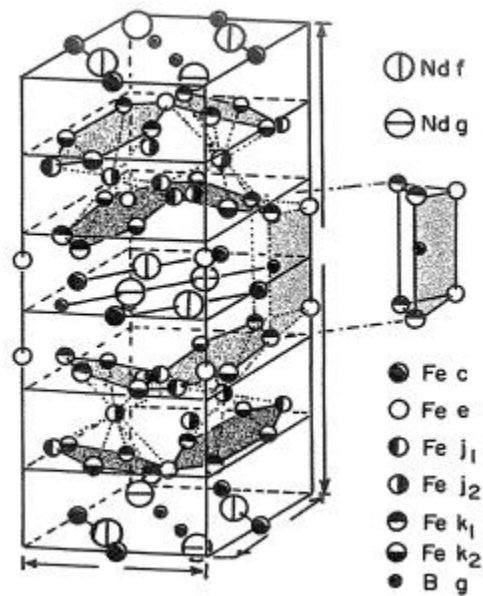
La microestructura ideal para lograr un fuerte acoplamiento de intercambio en estas aleaciones y así mejores propiedades magnéticas, debe ser el resultado de la precipitación homogénea de una fase magnética dura en una fase magnética suave. El método para lograr esta microestructura es subenfriar la aleación hasta el estado

totalmente amorfo, seguido de un tratamiento térmico de desvitrificación controlado. La cristalización de estas aleaciones inicialmente amorfas ocurre a través del crecimiento controlado por difusión con una tasa constante de nucleación. Para materiales NdFeB inicialmente amorfos con composiciones ricas en Fe, la evolución microestructural en el tratamiento térmico comienza con la nucleación y crecimiento de granos de  $\alpha$ Fe que tienen una estructura cristalina bcc, seguida de la formación y crecimiento de cristales de Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B [20-21].

### *1.3.2 Fase Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>1</sub>. Estructura cristalina.*

Los imanes permanentes basados en el compuesto intermetálico Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B han centrado un considerable interés tecnológico desde 1983, debido a que este tipo de imanes tienen excelentes propiedades magnéticas intrínsecas (Campo coercitivo H<sub>c</sub>) y ventajas económicas sobre los imanes Sm-Co, además se han creado nuevos campos de aplicación tales como dispositivos magnéticos para equipos médicos de imagen por resonancia magnética [22-24].

La estequiometría exacta y la estructura cristalina fueron establecidas por primera vez mediante un análisis de difracción de neutrones y se confirmaron mediante difracción de rayos X [25-27]. La Figura 1.6 muestra la celda unitaria del compuesto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B y el prisma trigonal que contiene un átomo de boro. La red cristalina es tetragonal (grupo espacial P4<sub>2</sub>/mm), y cada celda unitaria contiene cuatro unidades de fórmula o 68 átomos. Hay seis sitios de hierro cristalográficamente distintos, dos diferentes posiciones de Nd y un sitio de B. El prisma trigonal está formado por los tres átomos de hierro más cercanos por encima y tres por debajo del plano basal. Estos prismas unen por encima y por debajo el plano que contiene Nd y B y contribuye a la estabilidad de la estructura. La celda unitaria consta de ocho capas apiladas verticalmente [28-30].



**Figura 1.6** Celda unitaria tetragonal de la fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , la estructura prototípica de los compuestos  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . [25]

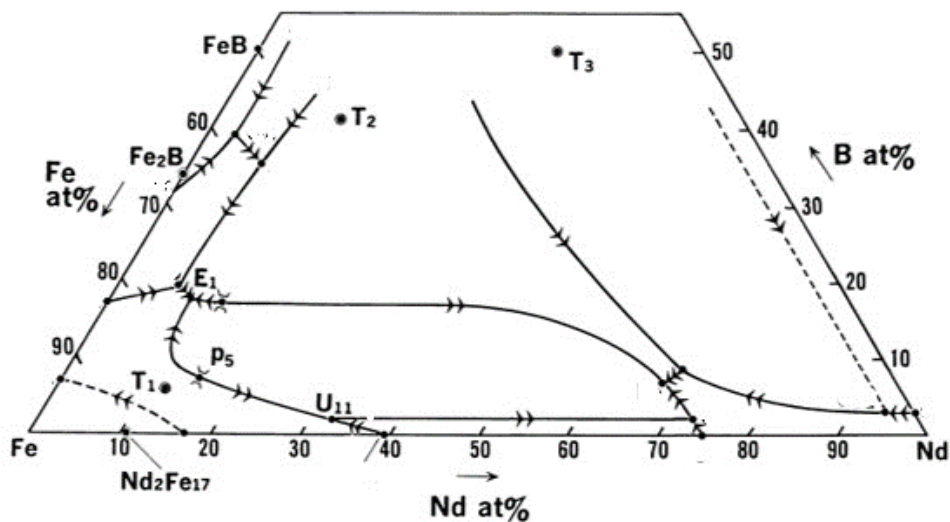
### 1.3.3 Procesamiento de imanes permanentes base $\text{NdFeB}$ .

Existen varias rutas para procesar imanes permanentes tipo  $\text{NdFeB}$ . La técnica más común, mediante la cual se producen la mayor parte de los imanes comerciales es la pulvimetalurgia (sinterización) aplicada en la invención de estos imanes por Sagawa [31]. El procesamiento de pulvimetalurgia implica una secuencia de operaciones; orientación, prensado y sinterizado de polvos finamente divididos. Otras rutas de procesamiento son la reducción-difusión, aleado mecánico, desorción-recombinación por decrepitación de hidrógeno (HDDR por sus siglas en inglés) y pulverización catódica con magnetron.

Otra técnica importante es el método de solidificación rápida aplicado por Croat [32]. Esta técnica produce hojuelas de material isotrópico microcristalino que se pueden moler para hacer imanes con resina o se pueden prensar [33-35].

### 1.3.4 Diagrama de fases NdFeB

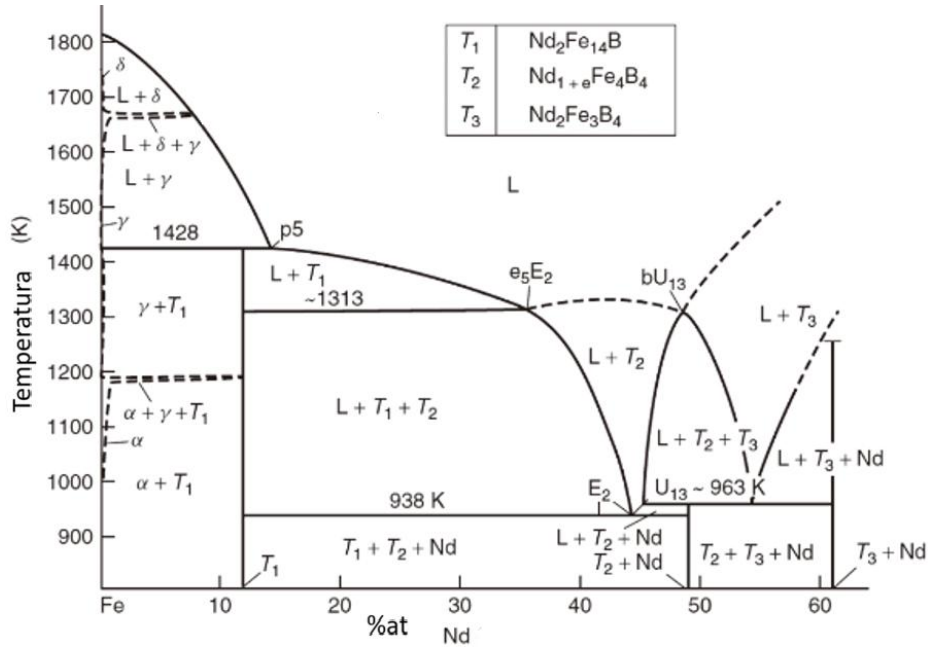
En el diagrama de fases del sistema NdFeB (Figura 1.7), se muestran tres compuestos ternarios denominados como T1, T2, y T3. T1 corresponde a la fase tetragonal  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Este compuesto se forma como resultado de la reacción peritética entre el Líquido L y el Fe. La curva monovariante E1p5U11 muestra la reacción  $\text{L} + \text{Fe} \rightarrow \text{T1}$ . El punto p5 se determinó por la extrapolación de la línea que une Fe con T1. Fe se refiere a la solución sólida terminal de Fe independientemente de sus alotrópicos. T1 es la fase principal en los imanes permanentes comerciales de NdFeB. T2 tiene una composición cercana a  $\text{Nd}_2\text{Fe}_7\text{B}_6$ . T3 no se ha observado en imanes permanentes y su composición típica es  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  [36].



**Figura 1.7** Proyección en fase líquida del sistema ternario Nd-Fe-B

La Figura 1.8 muestra la sección vertical del diagrama de fases ternario NdFeB. Con base en el diagrama, considerando una velocidad de enfriamiento lenta, la aleación estequiométrica  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  solidifica con la siguiente secuencia: Los núcleos de Fe iniciales se forman primero en una matriz líquida empobrecida en Fe. La matriz líquida forma los

granos  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Por lo tanto, la aleación solidificada consta de granos de la fase 2:14:1 y cristales residuales de  $\alpha\text{Fe}$  [37-39].



**Fig. 1.8** Sección vertical del diagrama de fases Nd-Fe-B [39]

## **CAPÍTULO 2. PROPIEDADES MAGNÉTICAS.**

### **2.1 Origen del momento magnético.**

Los campos magnéticos se generan al acelerar partículas cargadas eléctricamente. Las propiedades magnéticas macroscópicas de los materiales son consecuencia de los momentos magnéticos de los electrones individuales. Dichos momentos magnéticos se originan de dos formas: Una de ellas se relaciona con el movimiento orbital del electrón alrededor del núcleo. Un electrón puede considerarse como un circuito de corriente que genera un campo magnético pequeño y tiene un momento magnético a lo largo de su eje de rotación debido a que es una carga en movimiento, como se ilustra en la Figura 2.1a. El momento orbital se explica en términos del modelo atómico de Bohr, donde los electrones giran alrededor de un núcleo en órbitas circulares. Un electrón que circula en su órbita es equivalente a un circuito de corriente donde la dirección de la corriente es opuesta al sentido de la circulación debido a la carga electrónica negativa.

Si la velocidad del electrón es  $v$ , su periodo de rotación es:

$$\tau = 2\pi r / v \quad (2.1)$$

y la corriente equivalente es:

$$I = -e / \tau \quad (2.2)$$

Sustituyendo  $\tau$  en la ecuación 2.2

$$I = -ev / 2\pi r \quad (2.3)$$

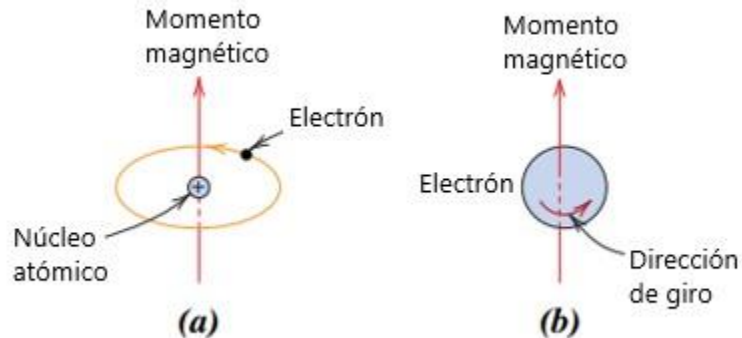
El momento magnético asociado a la corriente es

$$\mu = IA = -\frac{ev}{2\pi r} \pi r^2 = -\frac{evr}{2} \quad (2.4)$$

En términos del momento angular  $L = m_e r v$  el momento magnético es:

$$\mu = -\frac{e}{2m_e} L \quad (2.5)$$

Además, cada electrón gira alrededor de un eje; el otro momento magnético se origina a partir de este giro de electrones, que se dirige a lo largo del eje (Figura 2.1b). Este momento se conoce como "espín electrónico" o simplemente "espín".



**Figura 2.1** Demostración del momento magnético asociado con a) un electrón en órbita b) un electrón girando

El electrón posee un momento angular de espín intrínseco con números cuánticos  $s = \frac{1}{2}$ . El número cuántico de rotación es  $m_s \pm \frac{1}{2}$ , por lo que solo hay dos posibilidades para la orientación del espín: "hacia arriba" o en una dirección antiparalela "hacia abajo" (respecto a la dirección de un campo magnético). En consecuencia, los electrones en un átomo son como pequeños imanes con momentos magnéticos orbitales y de giro. El momento magnético más fundamental es el magnetón de Bohr ( $\mu_B$ ) el cual tiene una magnitud de  $9.27 \times 10^{-24} \text{Am}^2$ . El espín en un electrón tiene un valor de  $\pm 1.0 \mu_B$  (más para espín hacia arriba y menos para espín hacia abajo). La contribución del momento magnético orbital es  $\mu_B m_l$  donde  $m_l$  el número cuántico del electrón. En cada átomo, los momentos orbitales y momentos de espín de algunos pares de electrones se cancelan entre sí. Por ejemplo, el espín positivo de un electrón cancela con un espín negativo. Para un átomo el momento

magnético neto es igual a la suma de momentos magnéticos orbitales y de espín, teniendo en cuenta las posibles cancelaciones. En un átomo con capas o subcapas de electrones llenas, los momentos orbitales y de espín se cancelan. Por lo tanto, los materiales con capas de electrones llenas no presentan magnetización. [38-39].

## **2.2 Definiciones básicas.**

### *2.2.1 Magnetización*

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

$$M = \mu \frac{N}{V} \quad (2.6)$$

La magnetización es una propiedad del material que depende de los momentos magnéticos individuales de los iones, átomos o moléculas y de cómo interactúan sus momentos dipolares entre sí. Generalmente,  $M$  está dada en una escala de longitud tan grande que se puede realizar un promedio de varios momentos magnéticos atómicos. Por lo tanto, la magnetización se considera como un campo vectorial que varía de forma continua. No se produce magnetización en el vacío.

### *2.2.2 Inducción magnética.*

La respuesta de un material al aplicar un campo magnético externo  $H$ , se llama inducción magnética o densidad de flujo magnético  $B$ . La relación entre  $H$  y  $B$  es una propiedad característica del material en sí. En el vacío tenemos una correlación lineal entre  $B$  y  $H$ :

$$B = \mu_0 H \quad (2.7)$$

Pero dentro de un material magnético  $B$  y  $H$  pueden diferir en magnitud y dirección debido a la magnetización  $M$ :

$$B = \mu_0(H + M) \quad (2.8)$$

### 2.2.3 Susceptibilidad magnética y permeabilidad.

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

$$M = \chi H \quad (2.9)$$

Siendo  $\chi$  la susceptibilidad magnética, la cual se define como el cociente entre  $M$  y  $H$ :

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.10)$$

La susceptibilidad indica qué tan sensible es un material a un campo magnético aplicado. Con base en la susceptibilidad la relación lineal entre  $B$  y  $H$  es:

$$B = \mu_0(H + \chi) \quad (2.11)$$

$$B = \mu_0\mu_r H \quad (2.12)$$

Con  $\mu_r = 1 + \chi$  siendo la permeabilidad relativa y Donde  $\mu_0$  es la permeabilidad en el espacio libre.

En términos de  $B$  y  $H$  la permeabilidad se define como:

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (2.13)$$

Donde  $\mu$  indica cuán permeable es el material al campo magnético. Un material con una alta permeabilidad concentra en su interior una gran cantidad de densidad de flujo. La relación entre la permeabilidad y la susceptibilidad es:

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

### **2.3 Clasificación de los materiales magnéticos.**

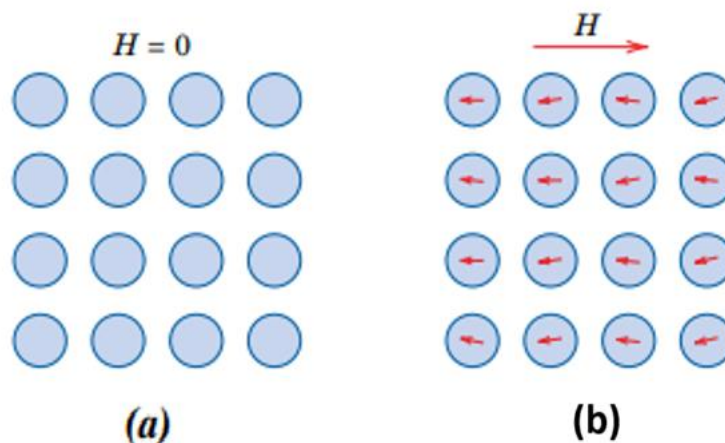
Tomando como criterio el valor de susceptibilidad magnética, los materiales se pueden clasificar en diferentes grupos:

### 2.3.1 Diamagnetismo.

El diamagnetismo es puramente un efecto de inducción. Un campo magnético externo  $H$  induce dipolos magnéticos que están orientados antiparalelos con respecto al campo excitante. Por lo tanto, la susceptibilidad diamagnética es negativa y muy reducida (del orden de  $-10^{-5}$ ).

Al aplicar un campo magnético se genera un cambio en el movimiento orbital de los electrones lo que induce el diamagnetismo, que es una forma débil de magnetismo que solo persiste mientras se aplica el campo. La magnitud del momento magnético inducido es extremadamente pequeña y en una dirección opuesta a la del campo. Por lo tanto, la susceptibilidad es negativa. La Figura 2.2 ilustra esquemáticamente las configuraciones de dipolo magnético con y sin un campo externo.

Algunos ejemplos de materiales diamagnéticos son los superconductores por debajo de la temperatura crítica. Estos materiales son diamagnéticos ideales, es decir,  $\chi = -1$



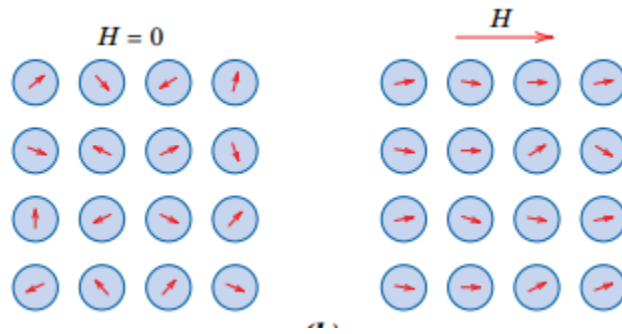
**Figura 2.2** Configuración de dipolo magnético a) sin campo externo y b) con campo externo.

### 2.3.2 Paramagnetismo.

La susceptibilidad de los materiales paramagnéticos se caracteriza por ser positiva y muy reducida (del orden de  $+10^{-4}$ ). Una condición previa crucial para la aparición del paramagnetismo es la existencia de dipolos magnéticos permanentes, estos están orientados en dirección del campo magnético externo  $H$ . Las fluctuaciones térmicas afectan la orientación de los espines. La orientación de estos momentos magnéticos es aleatoria, en ausencia de un campo magnético externo, de forma que el material no posee magnetización neta. Estos dipolos atómicos pueden girar, por lo que el paramagnetismo resultante viene de la alineación de los momentos magnéticos en la dirección del campo externo, como se muestra en la Figura 2.3. Sin embargo, la agitación térmica de los átomos se opone a esta tendencia, de manera que se mantienen muchos momentos atómicos orientados al azar. El resultado es solo una alineación parcial en la dirección del campo y, por lo tanto, una pequeña susceptibilidad positiva. El efecto en el aumento de la temperatura consiste en incrementar la orientación aleatoria de los momentos magnéticos y, por lo tanto, disminuye la susceptibilidad. Este comportamiento se describe por la ley de Curie:

$$\chi = \frac{C}{T}$$

Estos dipolos magnéticos actúan individualmente sin interacción mutua entre dipolos adyacente. En la medida en que los dipolos se alinean con el campo externo, lo mejoran, dando lugar a una susceptibilidad magnética relativamente pequeña pero positiva. La susceptibilidad de los materiales magnéticos varía de  $10^{-5}$  a  $10^{-3}$ .



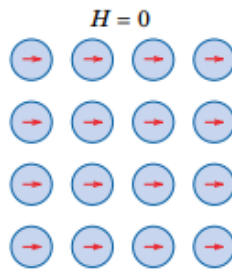
**Figura 2.3** Orientación de dipolos magnéticos en dirección del campo magnético.

### 2.3.3 Ferromagnetismo.

Hay materiales metálicos que presentan un momento magnético permanente, es decir, poseen magnetizaciones muy grandes y permanentes en ausencia de un campo magnético externo. Esta es una característica del ferromagnetismo, y se muestra en metales de transición como el hierro, níquel, cobalto y algunos metales de tierras raras como el gadolinio. Los materiales ferromagnéticos presentan una susceptibilidad magnética de hasta  $10^6$ .

Los momentos magnéticos atómicos que surgen de los espines de electrones desapareados son los que causan los momentos magnéticos permanentes en los materiales ferromagnéticos. Hay una ligera contribución de momento magnético orbital, la cual es menor en comparación con el momento magnético de giro. Además, en un material ferromagnético, las interacciones de acoplamiento provocan que los momentos magnéticos de rotación neta de los átomos adyacentes se alineen entre sí, incluso en ausencia de un campo externo. Esto se ilustra en la Figura 2.4. Sin embargo, al someter a estos materiales a un aumento de temperatura, los materiales cambian de comportamiento ferromagnético a uno paramagnético y la susceptibilidad sigue la ley de Curie-Weiss:

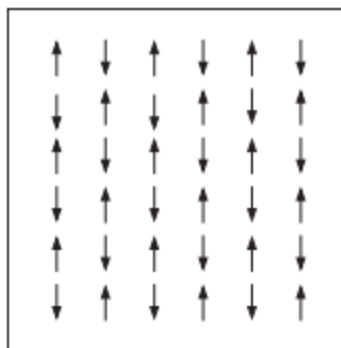
$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$



**Figura 2.4** Alineación mutua de dipolos atómicos en ausencia de un campo magnético externo para un material ferromagnético.

#### 2.3.4 Antiferromagnetismo.

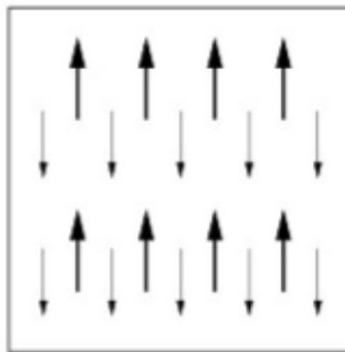
El acoplamiento de momento magnético en materiales antiferromagnéticos se da mediante una alineación antiparalela. Esta disposición se presenta esquemáticamente en la Figura 2.5. Los momentos magnéticos opuestos se cancelan entre sí y, como consecuencia, el sólido en su conjunto no posee ningún momento magnético neto. La susceptibilidad en un material antiferromagnético es dependiente de la temperatura. A medida que la temperatura disminuye,  $\chi$  aumenta hasta llegar a un máximo a una temperatura crítica llamada temperatura de Néel ( $T_N$ ). Una sustancia es paramagnética por encima de  $T_N$  y antiferromagnética por debajo de ella. La mayoría de los materiales antiferromagnéticos son compuestos iónicos: óxidos, sulfuros y cloruros.



**Figura 2.5** Ordenamiento de momentos magnéticos en una red antiferromagnética.

### 2.3.5 Ferrimagnetismo.

Los ferrimagnetos se comportan de manera similar a los ferromagnetos, ya que exhiben una magnetización espontánea por debajo de cierta temperatura crítica,  $T_c$ , incluso en ausencia de un campo aplicado. En los ferrimagnetos el acoplamiento de intercambio entre iones magnéticos adyacentes conduce una alineación antiparalela de los momentos localizados. La magnetización general se produce porque la magnetización de una subred es mayor que la de la subred orientada en sentido opuesto. En la Figura 2.6 se muestra un esquema del orden de los momentos magnéticos en este tipo de materiales. Macroscópicamente se comportan igual que los ferromagnéticos [42-43].



**Figura 2.6** Ordenamiento de momentos magnéticos en una red ferrimagnética.

### 2.4 Interacción de intercambio.

En un material ferromagnético es posible cambiar la magnetización de un valor inicial de cero a un valor de saturación de alrededor de  $1000 \text{ emu/g}$  aplicando un campo magnético bastante pequeño. El hecho de que un campo magnético tan pequeño pueda causar una magnetización tan grande se debe a que en los materiales ferromagnéticos existe una fuerte interacción interna entre los momentos magnéticos que hace que se alineen y produzcan una

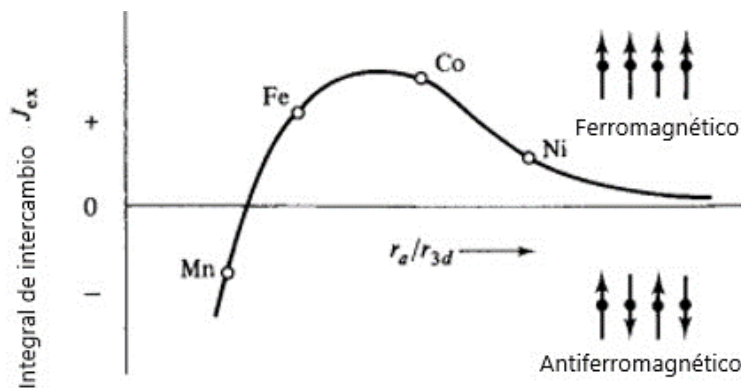
magnetización espontánea a pesar de los efectos térmicos competitivos; esta interacción es de naturaleza mecánica cuántica.

El origen físico del campo molecular no se entendió hasta 1928, cuando Heisenberg demostró que era causado por fuerzas de intercambio mecánico-cuánticas. Un año antes, se explicó por qué dos átomos de hidrógeno se unen para formar una molécula estable. Cada uno de estos átomos consiste en un solo electrón que se mueve sobre el tipo más simple de núcleo, un solo protón. Para un par de núcleos, situado a cierta distancia, hay ciertas fuerzas electrostáticas atractivas y repulsivas, además existe otra fuerza que depende de la orientación relativa de los giros de los electrones. Esta es la fuerza de intercambio. Si los espines son antiparalelos, la suma de todas las fuerzas es atractiva y se forma una molécula estable. Si los giros son paralelos, los dos átomos se repelen entre sí. La fuerza de intercambio es una consecuencia del principio de exclusión de Pauli. Este principio establece que dos electrones pueden tener la misma energía solo si tienen espines opuestos. Por lo tanto, dos átomos de hidrógeno pueden acercarse tanto que sus dos electrones pueden tener la misma energía, siempre que tengan espines opuestos. Si sus espines son paralelos, los dos electrones tenderán a mantenerse muy separados. Por lo tanto, la energía electrostática se modifica por las orientaciones de giro, lo que significa que la fuerza de intercambio es fundamentalmente de origen electrostático. El término "intercambio" surge de la siguiente manera. Cuando los dos átomos son adyacentes, podemos considerar el electrón 1 moviéndose alrededor del protón 1, y el electrón 2 moviéndose alrededor del protón 2. Pero se debe considerar la posibilidad de que los dos electrones intercambien lugares, de modo que el electrón 1 se mueva alrededor del protón 2 y el electrón 2 sobre el protón 1. La energía de intercambio está dada por:

$$E_{ex} = -2J_{ex}S_iS_j = -2JS_iS_j\cos\phi$$

Donde  $S_i S_j$  son los momentos angulares de giro para un átomo  $i$  y un átomo  $j$  respectivamente,  $J_{ex}$  es la integral de intercambio y  $\phi$  es el ángulo entre los giros.

Las fuerzas de intercambio hacen que los espines se orienten de forma paralela. La curva de la Figura 2.7, llamada curva Bethe-Slater, muestra la variación de la integral de intercambio con la relación  $r_a/r_{3d}$  donde  $r_a$  es el radio un átomo y  $r_{3d}$  es el radio de su capa de electrones 3d. Para el caso de los elementos Fe, Co y Ni, la  $J_{ex}$  es positiva, pero si  $J_{ex}$  es negativa, los espines son antiparalelos (es decir, antiferromagnéticos) [44].



**Figura 2.7** Curva Bethe-Slater

### **2.5 Anisotropía magnética.**

La anisotropía magnética se refiere a la dependencia de las propiedades magnéticas con la dirección en que se miden. Propiedades como la magnetización se ven afectadas por la magnitud y el tipo de anisotropía. Como resultado, la naturaleza de la anisotropía magnética es un factor importante para determinar la idoneidad de un material magnético para cierta aplicación. Existen diferentes tipos de anisotropía magnética que son:

- a) Anisotropía magnetocristalina.
- b) Anisotropía de forma

## c) Anisotropía inducida

### 2.5.1 Anisotropía magnetocrystalina.

La anisotropía magnetocrystalina es la tendencia de la magnetización a alinearse a lo largo de una dirección cristalográfica preferida y está causada por el acoplamiento entre el espín y el orbital.

Los orbitales de electrones están vinculados a la estructura cristalográfica. Debido a la interacción del momento magnético del espín y la red cristalina los espines se alinean lo largo de ejes cristalográficos bien definidos. Por lo tanto, hay direcciones en el espacio en las que un material magnético es más fácil de magnetizar que en otros. La energía magnetocrystalina suele ser pequeña en comparación con la energía de intercambio, pero la dirección de magnetización está determinada por la anisotropía porque la interacción de intercambio solo intenta alinear los momentos magnéticos paralelos sin importar la dirección.

La simetría de la anisotropía magnetocrystalina es siempre la misma que la de la estructura cristalina. Como ejemplo, en el hierro, que es cúbico, la energía de anisotropía,  $E$ , se define en función de los cosenos directores,  $\alpha_i$ , de la magnetización de saturación en relación con los ejes cristalográficos de la siguiente manera:

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

Donde  $K_1$ ,  $K_2$  se denominan constantes de anisotropía.

Para el caso de una estructura cristalina hexagonal que solo tiene un eje de fácil magnetización, la energía de anisotropía es uniaxial, y su dependencia angular es función únicamente del ángulo  $\theta$  entre el eje de magnetización y el eje cristalográfico. En este caso la energía de anisotropía está dada como:

$$E = K_1\sin^2\theta + K_2\sin^4\theta + \dots$$

En todos los materiales, la anisotropía disminuye con el aumento de la temperatura y cerca de  $T_c$  tiende a cero ya que no existe una orientación preferida para la magnetización en el estado paramagnético.

### *2.5.2 Anisotropía de forma.*

Las muestras policristalinas sin una orientación preferencial de los granos no poseen anisotropía magnetocristalina. Sin embargo, solo si la muestra es esférica un mismo campo la magnetizará en la misma medida en todas las direcciones. Si la muestra no es esférica, se producen una o más direcciones específicas que representan ejes de fácil magnetización causados únicamente por la forma. Este fenómeno se conoce como anisotropía de forma.

### *2.5.3 Anisotropía magnética inducida.*

La anisotropía magnética inducida no es intrínseca de un material, sino que se produce mediante un tratamiento (como el recocido) que tiene características direccionales. La mayoría de los materiales en los que se puede inducir la anisotropía son aleaciones policristalinas. Si los granos en un material policristalino tienen una orientación preferencial (que se conoce como "textura"), entonces habrá anisotropía.

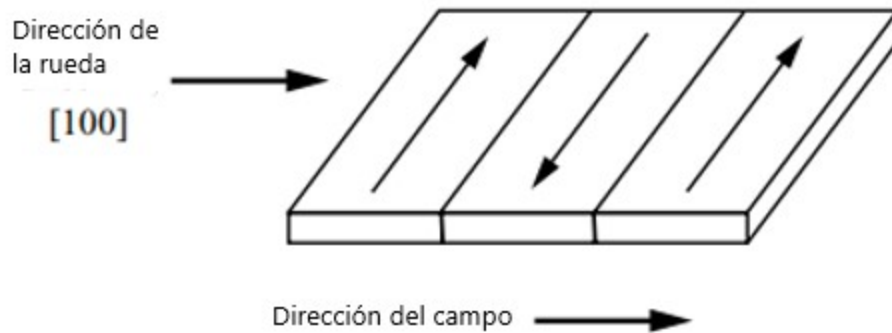
### *Recocido magnético.*

El término recocido magnético se refiere al calentamiento y enfriamiento lento de una muestra en presencia de un campo magnético. Al realizar un recocido en las aleaciones metálicas, se crea un eje de fácil magnetización paralelo al campo aplicado. El recocido magnético induce la anisotropía porque causa un orden direccional.

### *Anisotropía laminar.*

El laminado en frío es otra forma en que se puede inducir anisotropía magnética. Por ejemplo, en una aleación Fe-Ni laminada en frío a lo largo del plano (001) y con una dirección [100], al reducir su espesor al

50%, se produce la recristalización y se induce la anisotropía uniaxial con el eje de fácil magnetización en el plano de la lámina y perpendicular a la dirección de laminación como se ilustra en la Figura 2.8



**Figura 2.8** Anisotropía laminar.

### **2.6 Dominios magnéticos.**

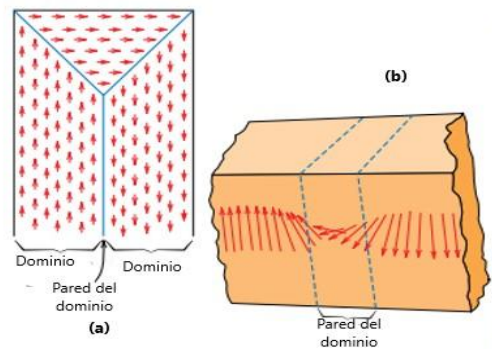
Los materiales ferromagnéticos a una temperatura menor a  $T_c$  presentan en su interior zonas en las que la magnetización está saturada (Figura 2.9a). Estas regiones se conocen como "dominios magnéticos". Los dominios adyacentes están separados por límites de dominio o paredes a través de los cuales la dirección de magnetización cambia gradualmente (Figura 2.9b). Normalmente, los dominios son microscópicos, para muestras policristalinas, cada grano puede consistir en más de un dominio. Cuando un material ferromagnético está desmagnetizado, los vectores de magnetización en diferentes dominios están orientados de modo que el promedio de magnetización total es cero. El proceso de magnetización (por acción de un campo externo,  $H$ ) hace que todos los dominios se orienten en la misma dirección.

#### **2.6.1 Pared de dominio magnético.**

Los límites entre dominios adyacentes en materiales ferromagnéticos se denominan paredes de dominio o paredes de Bloch. Tienen alrededor de

10 $\mu$ m de grosor, y a lo largo de esta distancia la dirección de magnetización cambia de 180° a 90°.

El ancho de las paredes de dominio está determinado por un equilibrio entre las contribuciones de energía en competencia. La energía de intercambio se optimiza si los momentos magnéticos adyacentes son paralelos, esto favorece paredes anchas, de modo que el cambio en el ángulo de los momentos entre los planos de átomos adyacentes puede ser pequeño. Por otro lado, la anisotropía magnetocristalina se optimiza si los momentos se alinean lo más cerca posible de los ejes de fácil magnetización.



**Figura 2.9** a) Representación esquemática de dominios en un material ferromagnético o ferrimagnético b) Cambio gradual en la orientación del dipolo a través de una pared de dominio.

## **2.7 Curva de histéresis.**

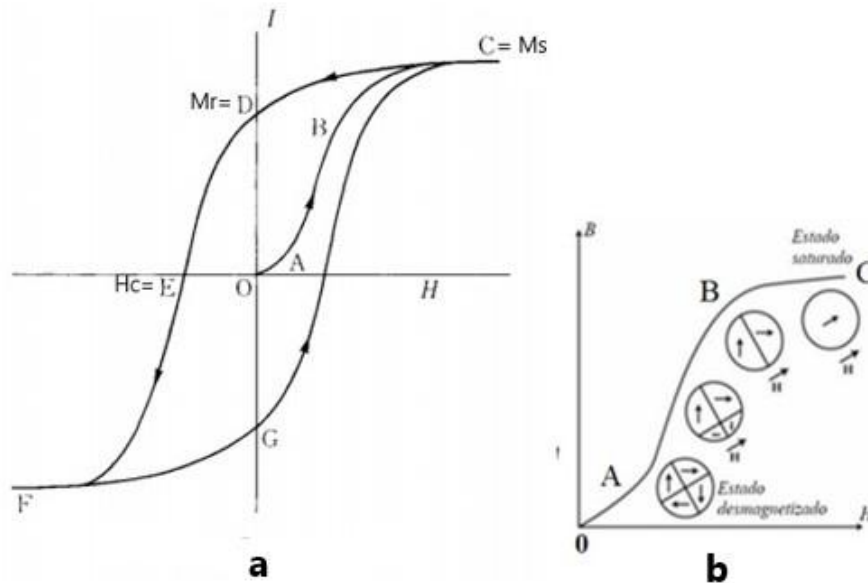
La forma común de representar las propiedades magnéticas macroscópicas de los materiales ferromagnéticos es mediante un gráfico de inducción magnética,  $B$ , versus campo aplicado,  $H$ . Alternativamente, se utilizan gráficos de magnetización  $M$ , versus  $H$ . La idoneidad de los materiales ferromagnéticos para las aplicaciones se determina principalmente a partir de las características mostradas en sus ciclos de histéresis. Dado que los materiales ferromagnéticos pueden ser altamente magnetizados por un campo magnético, su magnetización

cambia de una manera compleja, que se describe mediante una curva de histéresis como se muestra en la Figura 2.10.

Comenzando desde un estado desmagnetizado ( $M=H=0$ ), la magnetización aumenta al aumentar el campo a lo largo de la curva OABC (Figura 2.10b). Al incrementar la magnitud del campo  $H$ , los dominios magnéticos cambian de forma y tamaño debido al movimiento de las paredes de dominio. Inicialmente, los momentos magnéticos de los dominios están orientados aleatoriamente de modo que no hay una magnetización neta ( $A$ ). Conforme se aplica el campo externo  $H$ , los dominios que están orientados en direcciones favorables, es decir, casi alineados con el campo, crecen, mientras que los dominios con momentos orientados desfavorablemente disminuyen su tamaño ( $B$ ). Finalmente, la saturación de magnetización,  $M_s$ , se logra cuando este dominio rota y se orienta con el campo  $H$  ( $C$ ). (Figura 2.10b)

En la región OA, el proceso de magnetización es casi reversible; es decir, la magnetización vuelve a cero al eliminar el campo. Más allá de esta región, los procesos de magnetización ya no son reversibles. Si el campo disminuye desde su estado saturado en el punto C, la magnetización regresa, no a lo largo de CBAO, sino a lo largo del bucle menor CD y en  $H=0$  alcanza un valor distinto de cero, mejor conocido como "magnetización de remanencia",  $M_r (=OD)$  y es donde el material permanece magnetizado en ausencia de un campo externo  $H$ . Un aumento adicional del campo magnético en un sentido negativo da como resultado una disminución continua de la intensidad de la magnetización, que finalmente cae a cero. El valor del campo  $H$  que debe aplicarse en dirección opuesta para reducir  $M$  a cero se denomina "campo coercitivo" y se denota como  $H_c (=OE)$ . Esta porción (DE) de la curva se conoce también como "curva de desmagnetización". Un aumento adicional de  $H$  en un sentido negativo da como resultado un aumento de la intensidad de la magnetización en un sentido negativo y

finalmente a una magnetización de saturación negativa, ( $-M_s$ ). Si el campo se invierte nuevamente al sentido positivo, la magnetización cambiará a lo largo de FGC. El ciclo cerrado O-C-D-E-F-G-C se conoce como ciclo de histéresis (Figura 2.10a) [41 y 45].



**Figura 2.10** a) Curva de histéresis M-H. Se indican las propiedades magnéticas de un material que pueden determinarse en esta curva: Magnetización de saturación ( $M_s$ ), magnetización de remanencia ( $M_r$ ), campo coercitivo ( $H_c$ ). El area bajo la curva de desmagnetización (segmento DE) es proporcional a la energía magnética que el material es capaz de almacenar. b) Curva de magnetización. Relación entre B y H donde se muestra la orientación de los dominios magnéticos.

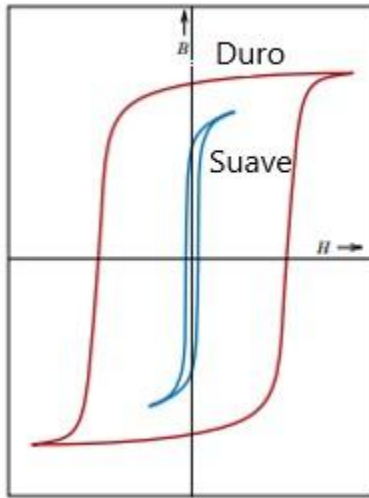
### 2.7.1 Clasificación de los materiales magnéticos según su campo coercitivo $H_c$ .

Es posible clasificar los materiales ferromagnéticos en función de su coercitividad  $H_c$ . La coercitividad es una propiedad magnética sensible a la estructura, es decir que puede alterarse sometiendo la muestra a diferentes tratamientos térmicos y mecánicos. En general, los materiales magnéticos duros son aquellos con campos coercitivos superiores a

1,000 Oe, mientras que los materiales magnéticos suaves (o blandos) tienen coercitividad inferior a 100 Oe.

La curva de histéresis para materiales ferromagnéticos es de suma importancia técnica por su forma y tamaño. La pérdida de energía magnética por unidad de volumen de material se representa por el área dentro de un ciclo completo M-H. Los materiales ferromagnéticos se clasifican en dos grupos de acuerdo con sus características de histéresis, ya sea en blandos o duros. Los materiales magnéticos blandos se utilizan en dispositivos que están sujetos a campos magnéticos alternos y en los que las pérdidas de energía deben ser bajas. Por esta razón, el ciclo de histéresis es delgado y angosto, como se representa en la Figura 2.11. Por lo tanto, un material magnético blando tiene una alta permeabilidad y una baja coercitividad. Los materiales con estas características alcanzan su magnetización de saturación al aplicar un campo relativamente bajo (es decir, puede magnetizarse y desmagnetizarse fácilmente). La magnetización de saturación está determinada solo por la composición química del material. Sin embargo, el  $H_c$ , que también influye en la forma de la curva de histéresis, es muy sensible a variables microestructurales. Los materiales blandos se utilizan en generadores, motores y circuitos de conmutación.

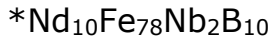
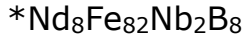
Por su parte los materiales magnéticos duros se utilizan en imanes permanentes, ya que deben tener una alta resistencia a la desmagnetización. En términos de comportamiento de histéresis, poseen un valor muy alto de  $H_c$ . El comportamiento de histéresis se relaciona con la facilidad de movimiento de las paredes de dominio magnético; si el material tiene defectos que impidan el movimiento de la pared, se mejora la coercitividad de modo que se requiere aplicar un gran campo externo para la desmagnetización. Los imanes duros se usan en motores, actuadores, rodamientos sin fricción y generadores de microondas.



**Figura 2.11.** Curvas de magnetización esquemáticas para materiales suaves y duros.

### **CAPÍTULO 3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.**

Las aleaciones magnéticas duras estudiadas fueron las siguientes:



#### **3.1 Procesamiento del material.**

Con base en la composición química de las aleaciones, se realizó la conversión del %Atómico a %Masa. Una vez obtenidos los porcentajes en masa, se calculó la masa requerida de cada elemento para preparar lingotes de tres gramos. Antes de realizar las mediciones, las muestras de Nd se desbastaron para retirar el óxido presente.

Fórmula para convertir el %Atómico a %Masa

$$\%Masa_x = \frac{\%Atómico_x PA_x}{\sum \%Atómico PA} * 100$$

Ejemplo de cálculo de %Masa del Nd en la aleación Nd<sub>10</sub>Fe<sub>78</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>10</sub>

$$\%Masa_{Nd} = \frac{\%Atómico_{Nd} PA_{Nd}}{\sum \%Atómico PA} * 100 = \frac{(10)(144.24)}{6091.82} = 23.68\%$$

De acuerdo al porcentaje en masa del Nd, se requiere una masa de 0.7104 g del mismo, para fabricar un lingote de 3g de la aleación Nd<sub>10</sub>Fe<sub>78</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>10</sub>.

**Tabla 3.1** Datos de cálculo para peso de los lingotes.

Elemento	% Atómico	Peso Atómico[uma]	%At*PA	%Masa	Masa (g)
<b>Nd</b>	10	144.24	1442.40	23.68	0.7104
<b>Fe</b>	78	55.84	4355.52	71.50	2.1450
<b>Nb</b>	2	92.90	185.80	3.05	0.0915
<b>B</b>	10	10.81	108.10	1.77	0.0531
<b>Σ</b>	100	-	6091.82	100	3.0000

Los metales con pureza del 99.99% de la marca Sigma aldrich fueron mezclados en cantidades estequiométricas en un horno de arco eléctrico de la marca Bühler modelo Mini Arc Melting System MAM-1 (Figura 3.1). El proceso se llevó a cabo con una diferencia de potencial de 230V, una presión de vacío de  $2 \times 10^{-2}$  hPa y bajo una atmósfera controlada de Argón para eliminar cualquier impureza. Los lingotes obtenidos se refundieron varias veces a fin de lograr homogenizarlos.



**Figura 3.1.** Horno de arco eléctrico.



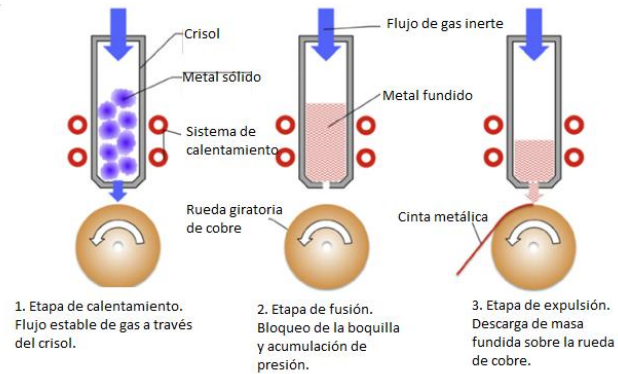
**Figura 3.2.** Lingotes obtenidos mediante horno de arco eléctrico.

### **3.1.1 Solidificación ultra-rápida.**

Los lingotes obtenidos de cada aleación fueron procesados por solidificación ultra rápida en un melt-spinner de la marca Edmund Bühler modelo SC. El lingote se colocó en un crisol de cuarzo el cual tiene un orificio en la parte inferior de cierto diámetro. El crisol se colocó dentro de una bobina, donde el material es fundido debido al calentamiento por inducción. El crisol se alineó respecto a la rueda de cobre, manteniendo una distancia entre la boquilla del crisol y la rueda de cobre. Una vez colocado el crisol, la cámara se cierra haciendo vacío (alrededor  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  mbar), finalmente se deja  $\frac{3}{4}$  de atmósfera inerte de helio. La velocidad de la rueda de cobre se ajustó en función de la composición, el grosor y las propiedades de la cinta que se producirá. Las variables trabajadas para las distintas aleaciones se muestran en la tabla 3.2.

Cuando el material está completamente fundido los gases de expulsión fueron liberados (a sobrepresión) sobre el crisol de forma que el metal fundido sale eyectado en forma de chorro por el orificio inferior del crisol hacia la rueda de cobre. Debido a la gran diferencia de temperatura entre la superficie la rueda de cobre y el material fundido, la fusión debajo solidifica en forma de cinta. Este proceso está representado en la Figura 3.3. El material que resulta del proceso puede ser en forma de cintas continuas, cintas fragmentadas o polvos dependiendo de la ductilidad de la aleación.

Debido al alto coeficiente de transferencia térmica del momento angular de la rueda, se logran velocidades de enfriamiento del orden de  $10^4$ - $10^6$  K/s lo cual permite la obtención de un material amorfo o nanocristalino, además se suprime la nucleación evitando la macrosegregación [46-48].

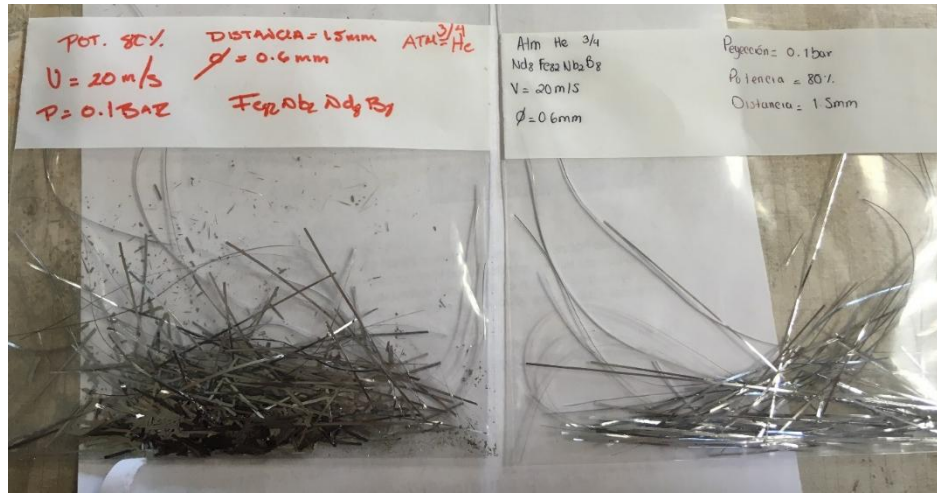


**Figura 3.3.** Demostración gráfica de las etapas del proceso de Melt-spinning.



**Figura 3.4.** Melt spinner

El material resultante fueron fragmentos de cinta con un espesor promedio de  $1.23 \mu\text{m}$ , 2mm de ancho y longitudes variables. Los fragmentos de cinta para las distintas aleaciones fueron divididos en dos partes. Una parte del material se encapsuló en una ampollita de cuarzo en atmósfera inerte, para llevar a cabo un tratamiento térmico de temple de entre  $700^{\circ}\text{C}$  y  $820^{\circ}\text{C}$  por intervalos variables de tiempo de entre 5 y 10 minutos.



**Figura 3.5** Cintas obtenidas mediante melt-spinning.

**Tabla 3.2** Variables manejadas en el proceso de melt-spinning para las diferentes aleaciones.

Aleación	Diámetro del crisol [mm]	Distancia crisol/rueda [mm]	Presión de eyección [bar]	Velocidad tangencial [m/s]
<b>Nd<sub>8</sub>Fe<sub>82</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>8</sub></b>	0.60	1.40	0.07	30
<b>Nd<sub>8</sub>Fe<sub>82</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>8</sub></b>	0.60	1.40	0.01	20
<b>Nd<sub>10</sub>Fe<sub>78</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>10</sub></b>	0.60	1.40	0.05	20

### **3.2 Caracterización microestructural.**

#### *3.2.1 Difracción de rayos X (XRD)*

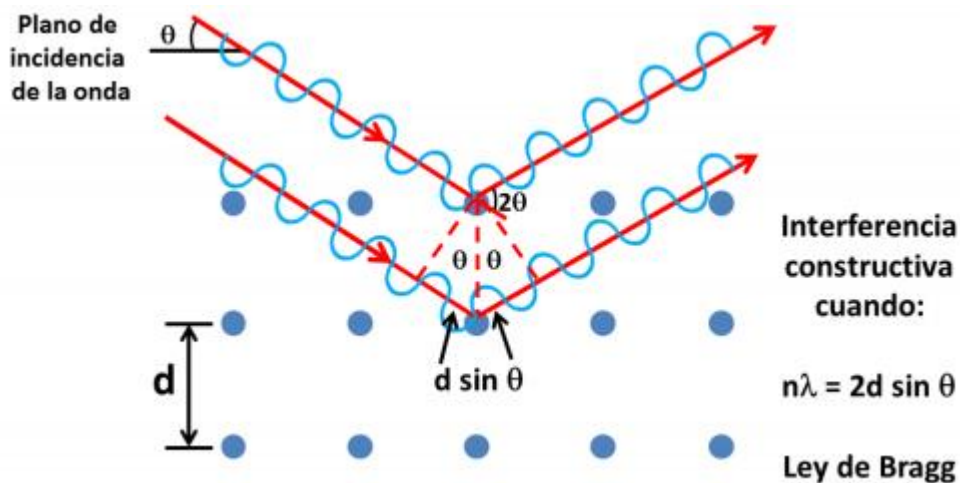
La difracción de rayos X es una técnica de caracterización no destructiva que se utiliza para la identificación de fases en materiales cristalinos.

Los rayos X se producen al acelerar electrones desde un cátodo, por medio de alto voltaje y después haciéndolos incidir sobre un metal (ánodo). Cuando los electrones acelerados chocan con los átomos del ánodo remueven los electrones de niveles internos, por lo que los electrones de niveles superiores cubren esos lugares vacantes, emitiendo fotones de rayos X.

El patrón de difracción de rayos X de una muestra se obtiene al bombardearla con los rayos X generados [49]. Los rayos X incidentes en una muestra cristalina, se dispersan en todas direcciones, provocando fenómenos de interferencia, tanto constructiva como destructiva. Sin embargo, debido al orden periódico de los átomos, se crean interferencias constructivas que dan origen al fenómeno de difracción. Esto se cumple cuando los rayos X difractados por planos paralelos separados por una distancia "d", presentan una diferencia de camino recorrido igual a un entero de la longitud de onda del haz incidente como se presenta en la Figura 3.6 Esto se traduce matemáticamente como la ley de Bragg que se muestra en la Figura 3.6.

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

Donde n es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación, d es la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo de incidencia [50].

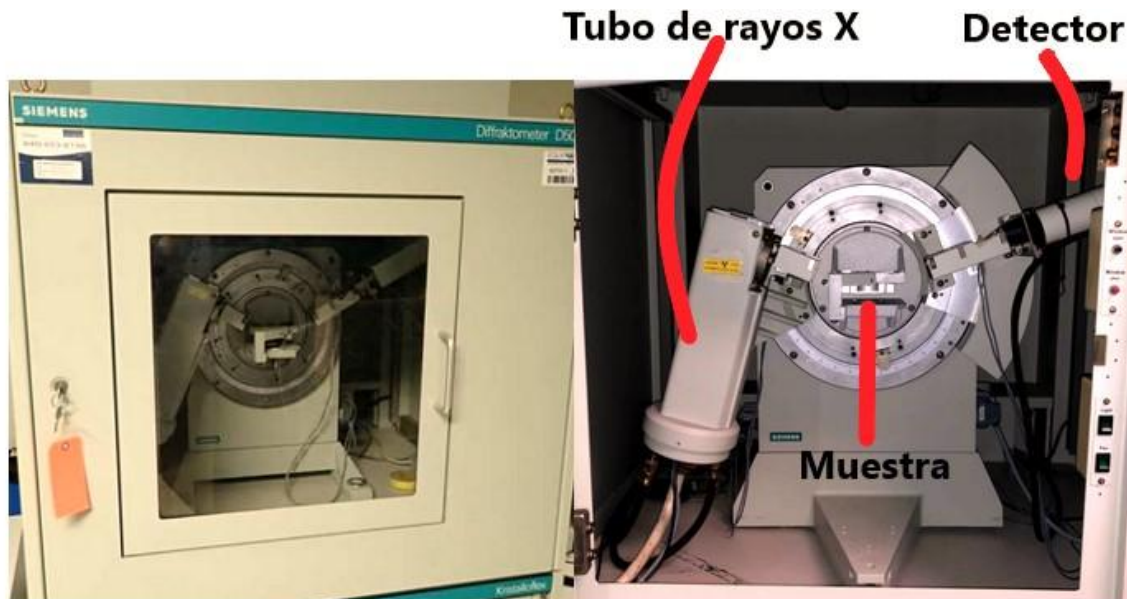


**Figura**

**3.6** Representación gráfica de la Ley de Bragg.

Un difractómetro de rayos X se compone de tres partes: Un tubo de rayos X, un portamuestras y un detector de rayos X. Los rayos X se generan en el tubo de rayos catódicos. Como ánodo, el material más utilizado es el cobre. Los rayos X generados se dirigen a la muestra. A medida que la muestra y el detector giran, se registra la intensidad de

los rayos X reflejados. Cuando la geometría de los rayos X incidentes en la muestra cumple con la ley de Bragg, se produce una interferencia constructiva y aparece un pico de intensidad. El detector registra y procesa esta señal de rayos X y la convierte a una tasa de conteo, que luego es enviada a una computadora.



**Figura 3.7** Difractómetro Siemens D5000.

La intensidad de los picos de difracción es dependiente de la distribución de los átomos en la red. Por lo tanto, un patrón de difracción de rayos X es la huella digital de los arreglos periódicos en un material [51].

Dado que esta técnica es muy útil para la identificación de fases, las aleaciones en forma de cintas fueron montadas en un portamuestras sin una preparación previa. El equipo utilizado fue un difractómetro de la marca Siemens modelo D5000 (Figura 3.7). Se utilizó una fuente de Co-K $\alpha$  cuya longitud de onda es de 1.7903 Å. Las mediciones se realizaron en un tiempo de 2 hrs., con un intervalo de medición del ángulo de incidencia de 15.0° a 100.0°, un paso de 0.020° y un tiempo de medición de 1.7 s por paso. El voltaje de operación fue de 35 kV y la corriente de 20 mA.

Una vez obtenidos los datos se hizo su análisis mediante el software "EVA" el cual permite localizar los picos y obtener las distancias interplanares. Además, se utilizó el software Match para comparar el patrón de difracción de las muestras con una base de datos que contiene patrones de referencia para identificar las fases presentes.

### *3.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).*

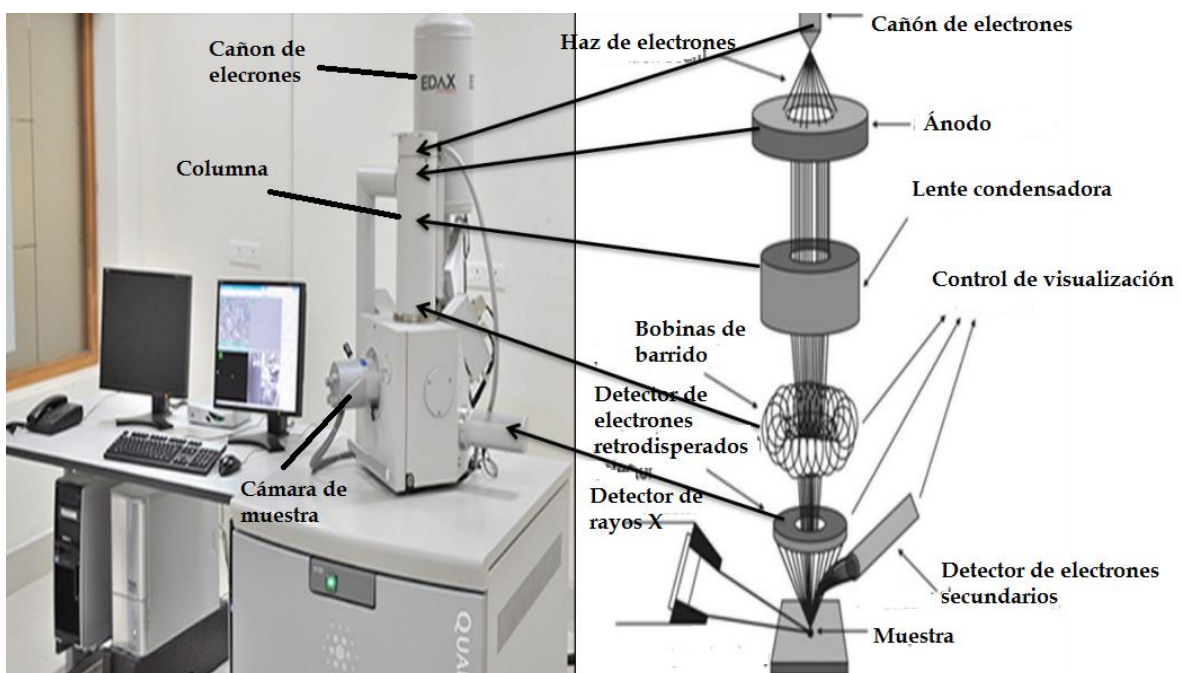
Otra técnica de caracterización superficial no destructiva es la microscopía electrónica de barrido, la cual proporciona información topográfica, cristalográfica y de composición química.

Los componentes principales de un microscopio electrónico de barrido son: un cañón de electrones, un sistema de vacío y una columna con lentes electromagnéticas. En el cañón de electrones se produce un haz de electrones el cual es producido al calentar un alambre de tungsteno por corriente y es acelerado por el ánodo con una aceleración entre 5 y 30kV. Posteriormente, el haz de electrones viaja a través de una columna (con un vacío de  $10^{-6}$ Pa) pasando por diferentes lentes electromagnéticas y un sistema de deflexión que permite manipularlo para realizar un barrido superficial de la muestra. Cuando los electrones incidentes interactúan con la muestra se originan diferentes señales: electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X.

La señal de electrones secundarios ofrece información sobre la morfología de la muestra. Los electrones retrodispersados permiten conocer la composición química de la muestra en función del contraste de la imagen generada. Adicionalmente se tiene una señal que pertenece al espectro de emisión de rayos X conocida como Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS) que proporciona información acerca de la composición química de los elementos presentes, a través de un análisis cualitativo y cuantitativo [52-53].

A fin de conocer la topografía, la forma y tamaño de las partículas de la muestra y su composición química, las muestras fueron llevadas en cintas sin ninguna preparación previa.

El equipo con el que se realizaron las mediciones fue un JEOL-J7600F con un detector INCA de la marca Oxford. Fueron obtenidas imágenes mediante señal de electrones secundarios y retrodispersados con una magnificación de entre 10000 y 25000 X, se usó un voltaje de aceleración de 20kV y una distancia de trabajo de entre 6 y 8mm.



**Figura 3.8** Diagrama MEB. Los electrones del haz primario generados por en el cañón son enfocados a un diámetro pequeño y escaneados a través de la superficie de la muestra mediante bobina de desviación electromagnética. Al interactuar el haz de electrones con la muestra se generan señales de electrones secundarios o retrodispersados que son convertidos en imágenes digitales por los detectores.

### **3.3 Caracterización magnética.**

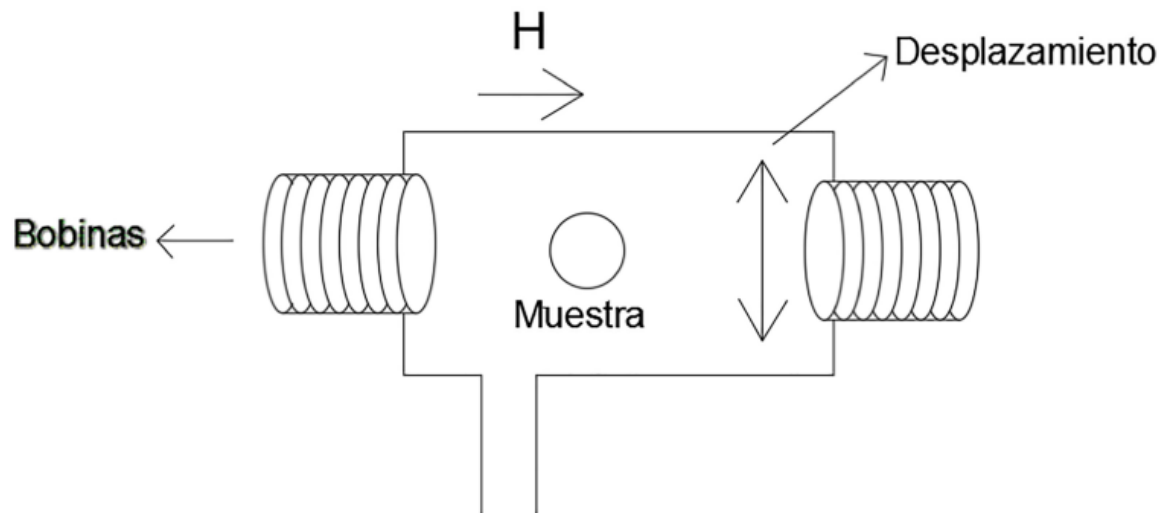
#### *3.3.1 Magnetometría de muestra vibrante (VSM).*

La curva de magnetización en función del campo magnético (M vs H) describe la forma en que se magnetiza un material en función de un campo magnético externo aplicado. Dependiendo de la forma de su curva de histéresis, se puede clasificar a los materiales magnéticos según su aplicación.

La forma más común de determinar las curvas M vs H es con el magnetómetro de muestra vibrante o VSM por sus siglas en inglés (Vibrating Sample Magnetometer). El principio de funcionamiento del VSM se basa en la ley de Faraday, y consiste en la medición del voltaje inducido en un arreglo de bobinas debido al cambio de flujo magnético en su interior. El cambio de flujo magnético es ocasionado por el movimiento relativo entre la muestra y las bobinas.

La muestra por caracterizar se fija al extremo de una varilla no magnética, en el otro extremo de la varilla se fija un imán permanente, cerca de la bobina de calibración de la oscilación. El voltaje inducido por el imán sobre esta bobina hace oscilar la muestra verticalmente en el eje z, con una amplitud y frecuencia constante. (Figura 3.7) [54-55].

Esta oscilación produce un cambio de flujo magnético en el interior de las bobinas. De acuerdo con la ley de inducción magnética de Faraday, se inducirá un voltaje en las bobinas proporcional a la magnetización de la muestra. La magnetización de la muestra puede ser variada utilizando un campo magnético externo H generado por un electroimán para la obtención de la curva de histéresis de la muestra.

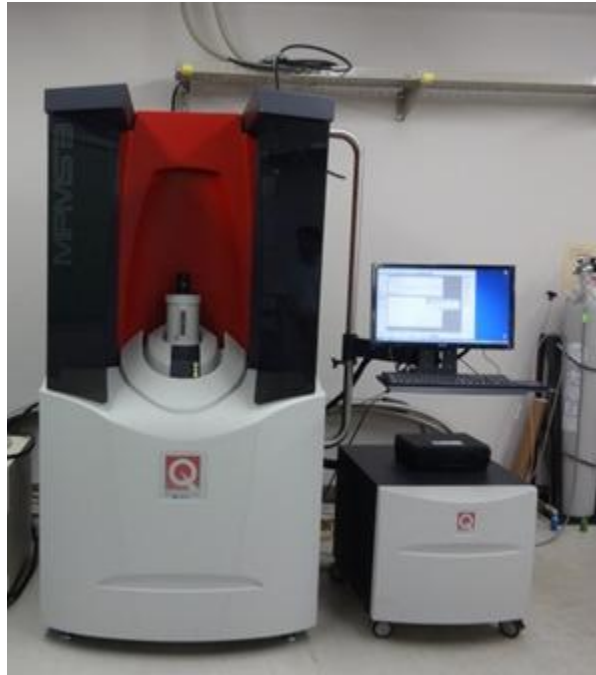


**Figura 3.9** Ubicación de la muestra (dirección de desplazamiento) y bobinas detectoras.

La muestra se considera como un dipolo magnético que oscila a lo largo del eje z y perpendicular al campo magnético. Al variar el H, se produce un cambio en el momento magnético de la muestra y en el voltaje inducido. Dicho voltaje, es medido mediante la técnica de detección síncrona, utilizando un amplificador "lock-in"; de forma que se detectan señales muy pequeñas conservando una buena relación señal-ruido.

Para determinar las propiedades magnéticas de las muestras, las cintas de las aleaciones fueron montadas en una varilla de cuarzo.

Las condiciones a las que se realizaron las mediciones para las muestras as-cast y con tratamiento térmico se muestran en la siguiente tabla. Se aplicó un campo de 30000 Oe a una temperatura de 300K para así obtener las curvas de histéresis. Para dicha caracterización se empleó un magnetómetro de muestra vibrante de la marca Quantum Design MPMS3.



**Figura 3.10** Magnetómetro de muestra vibrante Quantum Design MPMS3.

**Tabla 3.3.** Condiciones de trabajo para las mediciones de magnetometría de muestra vibrante.

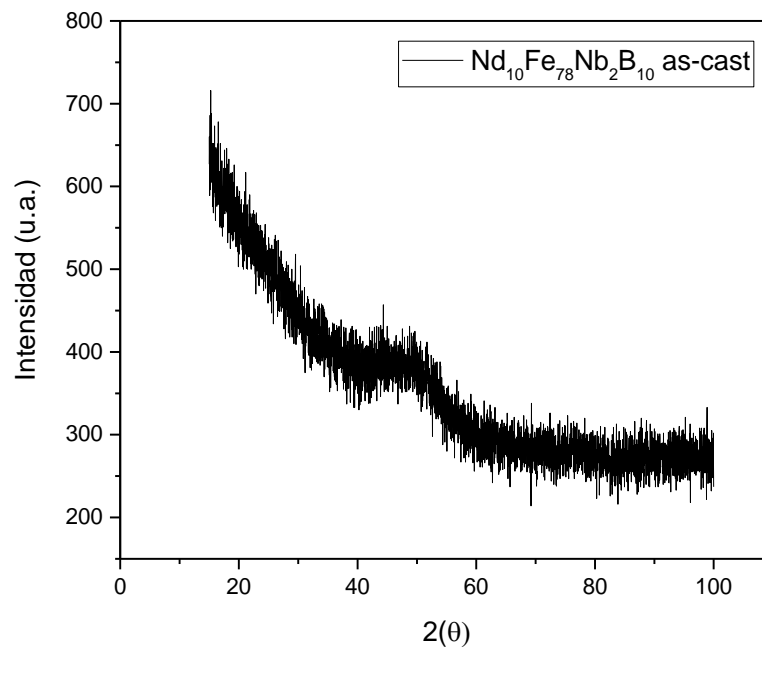
<b>Aleación</b>	<b>Campo [Oe]</b>	<b>Temperatura [K]</b>
<b>Nd<sub>8</sub>Fe<sub>82</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>8</sub></b>	30000	300
<b>Nd<sub>8</sub>Fe<sub>82</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>8</sub></b>	30000	300
<b>Nd<sub>10</sub>Fe<sub>78</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>10</sub></b>	30000	300
<b>Consolidado</b>	50000	300

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 4.1 Aleación $Nd_{10}Fe_{78}Nb_2B_{10}$ as-cast.

#### 4.1.1 Difracción de rayos x.

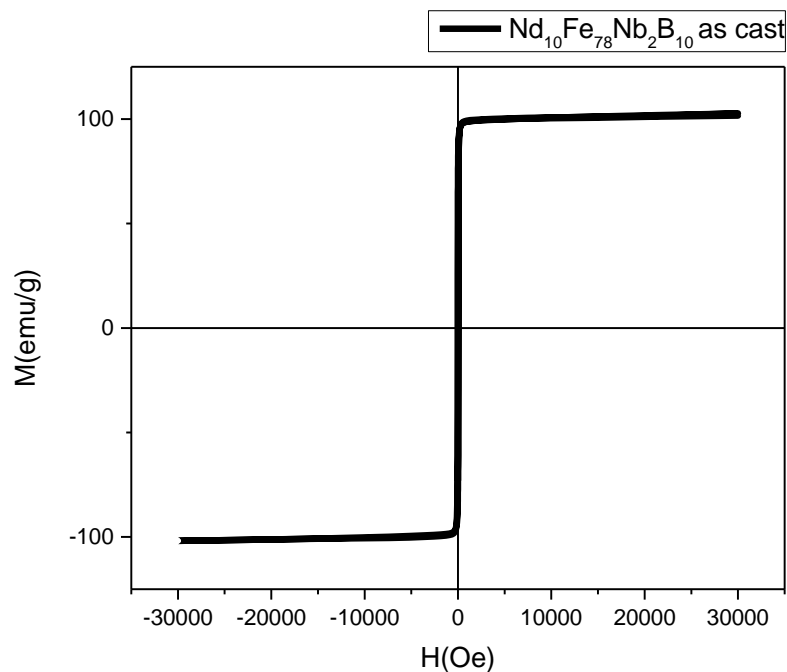
El patrón de difracción de las cintas de la aleación  $Nd_{10}Fe_{78}Nb_2B_{10}$  as-cast (sin tratamiento térmico) se muestra en la Figura 4.1. No hay picos de Bragg, únicamente un pico ancho y difuso en el ángulo  $2\theta=45^\circ$ , indicando que las cintas en estado as-cast tienen una estructura completamente amorfa. En este tipo de aleaciones, el B es un elemento útil para mejorar la capacidad de amorfización de la aleación, debido a que el B tiene un radio atómico muy pequeño ( $0.82 \text{ \AA}$ ) respecto al Nd ( $1.82 \text{ \AA}$ ) Fe ( $1.72 \text{ \AA}$ ) y Nb ( $1.46 \text{ \AA}$ ); esta diferencia de radios atómicos es una condición importante en la formación de materiales amorfos.



**Figura 4.1** Patrón de difracción de las cintas de aleación  $Nd_{10}Fe_{78}Nb_2B_{10}$  as-cast.

#### 4.1.2 Magnetometría de muestra vibrante.

El ciclo de histéresis para las cintas de aleación  $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{78}\text{Nb}_2\text{B}_{10}$  as-cast, (Figura 4.2), muestra una curva estrecha que indica campos coercitivos bajos ( $H_c < 100$  Oe). Este tipo de curvas son características de materiales magnéticamente suaves. Al ser una aleación amorfa carece de defectos cristalinos como límites de grano, por lo tanto, no hay sitios de anclaje y en consecuencia el campo coercitivo disminuye significativamente. Los valores de campo coercitivo y magnetización de saturación que se obtuvieron de la curva de histéresis son los siguientes:  $H_c=34$  Oe,  $M_s= 102$  emu/g

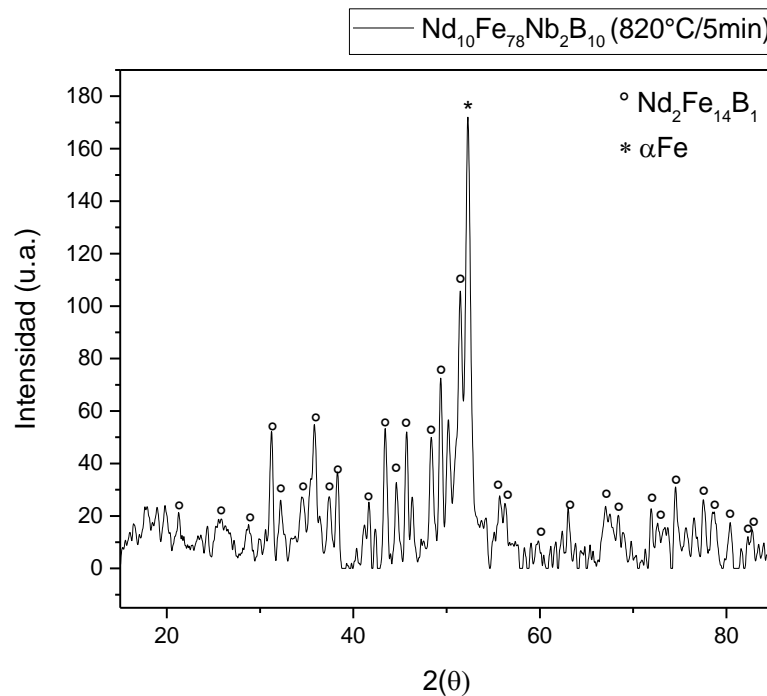


**Figura 4.2** Ciclo de histéresis de las cintas de aleación  $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{78}\text{Nb}_2\text{B}_{10}$  as-cast, para el cual se obtuvieron las siguientes propiedades:  $H_c=34$  Oe,  $M_s= 102$  emu/g.

## 4.2 Aleación $Nd_{10}Fe_{78}Nb_2B_{10}$ tratada térmicamente a $820^{\circ}C/5min$

### 4.2.1 Difracción de rayos X.

La Figura 4.3 muestra el patrón de difracción de la aleación  $Nd_{10}Fe_{78}Nb_2B_{10}$  la cual se sometió a un tratamiento térmico de  $820^{\circ}C$  durante 5 min y posteriormente fue templada en agua con hielo. Se observa que la muestra cristalizó completamente debido al tratamiento térmico. El patrón de difracción se encuentra indexado con la fase tetragonal  $Nd_2Fe_{14}B$  y la fase cúbica  $\alpha-Fe$ , de acuerdo con las fichas ICDD - 039-0473 y 003-1050 respectivamente. Esto indica que la aleación contiene la fase dura  $Nd_2Fe_{14}B$  junto con la fase suave  $\alpha Fe$ . Tanto la intensidad como la cantidad de picos de difracción de la fase dura son mayores que la fase suave, lo cual implica que la cantidad de la fase  $Nd_2Fe_{14}B$  es mayor que la fase  $\alpha Fe$ . No se identificaron fases adicionales en el patrón.



**Figura 4.3** Patrón de difracción de las cintas de aleación  $Nd_{10}Fe_{78}Nb_2B_{10}$  templada a  $820^{\circ}C$  durante 5min.

Los parámetros de celda para ambas fases se calcularon de la siguiente manera: Para la fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  que tiene una celda tetragonal, los parámetros de celda se calcularon de acuerdo con la ecuación [4.1]. Ya que se trata de una ecuación con dos variables, se seleccionan dos picos consecutivos de los que se obtienen dos distancias interplanares y dos pares de valores para los índices de miller (h,k,l), de esta forma se resuelve el sistema de dos ecuaciones con dos variables. El proceso se repitió para varios pares de picos y se tomó el promedio. Finalmente se calculó la desviación estándar para el conjunto de datos. Una vez conocidos los valores de a y c, se calculó el volumen de celda de acuerdo con la ecuación [4.2].

Para la fase  $\alpha\text{Fe}$ , con celda cúbica, se determinó la distancia interplanar y los índices de miller para el pico identificado. El parámetro de red "a" y el volumen de celda se calcularon de acuerdo con las ecuaciones [4.3 y 4.4] respectivamente. En este caso no se determinó la desviación estándar ya que sólo se identificó un pico para dicha fase.

Los parámetros de red de las estructuras correspondientes a las fases encontradas se muestran en la Tabla 4.1.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \dots (4.1)$$

$$V = a^2c \dots (4.2)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \dots (4.3)$$

$$V = a^3 \dots (4.4)$$

Se observa que para ambas fases sus parámetros aumentaron respecto a los valores reportados por la ficha [039-0473] para la fase dura y

[003-1050] para la fase blanda. Este cambio en los parámetros se debe al procesamiento del material, pues tanto las variaciones en la temperatura como las transformaciones de fase que sufrió el material ocasionan tensiones y deformaciones que afectan la estructura y sus distribuciones espaciales.

Otro factor por el cual los parámetros "a" y "c" de las fases 2-14-1 y  $\alpha\text{Fe}$  pueden incrementar es porque el Nb al actuar como elemento dopante sus átomos entran en la fase dura. Dado que el radio atómico del Nb (2.08 Å) es mayor que el del átomo de Fe (1.72 Å) pero menor que el del Nd (2.64 Å), el que la celda unitaria se expanda, implica que el Nb sustituye al Fe en la red de la fase dura y luego hace que la cantidad de  $\alpha\text{Fe}$  incremente.

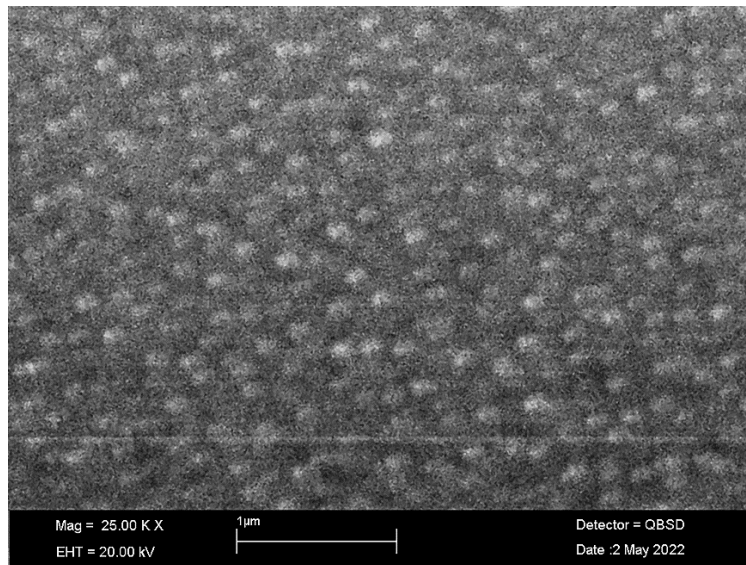
**Tabla 4.1** Parámetros de red obtenidos para la aleación  $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{78}\text{Nb}_2\text{B}_{10}$  templada a 820°C durante 5min.

<b>Fase</b>	<b>Estructura</b>	<b>Parámetros de red [Å]</b>	<b>Vol. Celda [Å<sup>3</sup>]</b>	<b>Valores reportados</b>
<b><math>\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}</math></b>	Tetragonal	a= 8.82±0.011 c=12.21±0.007	952.19±1.05	a=8.80 Å c=12.20Å V=946.23Å <sup>3</sup>
<b><math>\alpha\text{Fe}</math></b>	bcc	a=2.87	23.64	a=2.85 Å V=23.22Å <sup>3</sup>

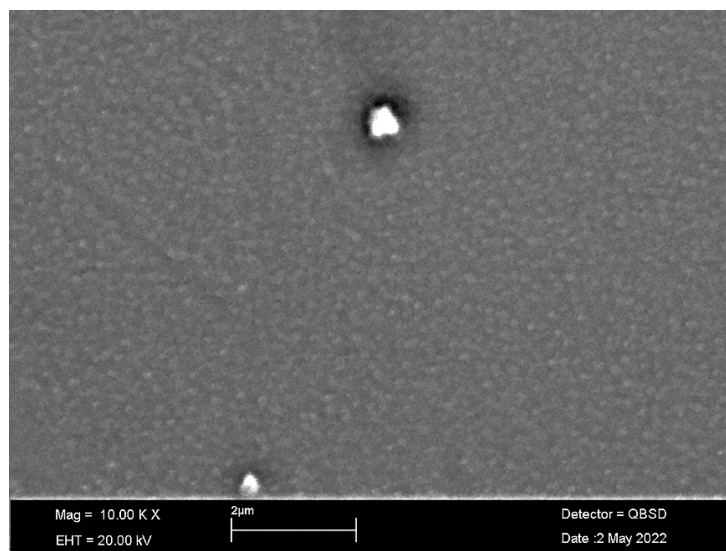
#### 4.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (Figura 4.4 y 4.5) revelan que la aleación que fue sometida a un tratamiento térmico logró pasar de una estructura amorfa a una cristalina. Se observa una estructura policristalina homogénea formada por pequeños granos globulares.

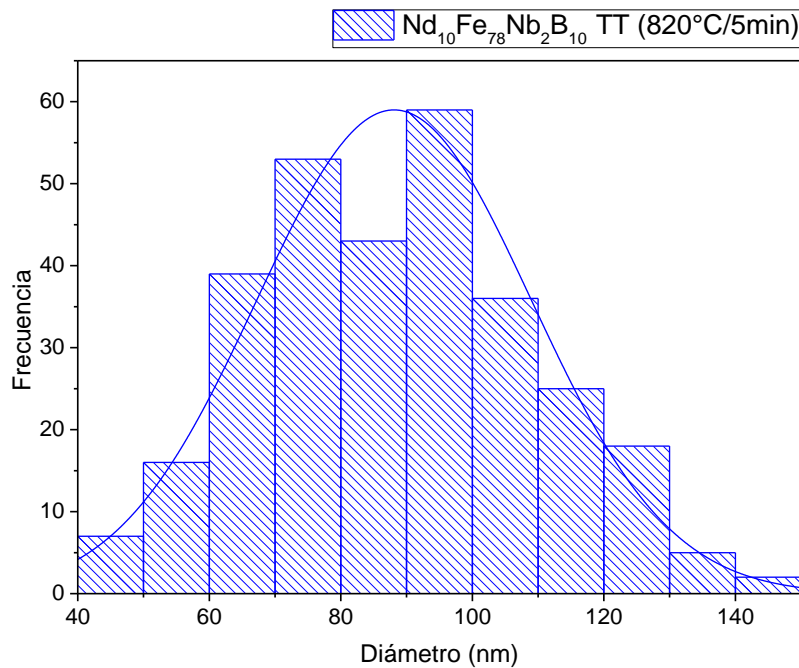
Como se muestra en el histograma de distribución (Figura 4.6), el diámetro promedio de partícula es de  $88.09 \pm 20.89 \text{ nm}$ , lo cual refleja el efecto del Nb como controlador del crecimiento de grano. Además, se observan dos distribuciones de tamaño de grano una centrada en 70nm y otra centrada en 90nm, lo cual podría indicar el tamaño de las dos fases que fueron identificadas mediante difracción de rayos X.



**Figura 4.4** Micrografía MEB de la aleación  $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{78}\text{Nb}_2\text{B}_{10}$  la cual fue templada a  $820^\circ\text{C}$  durante 5min a 25000X.



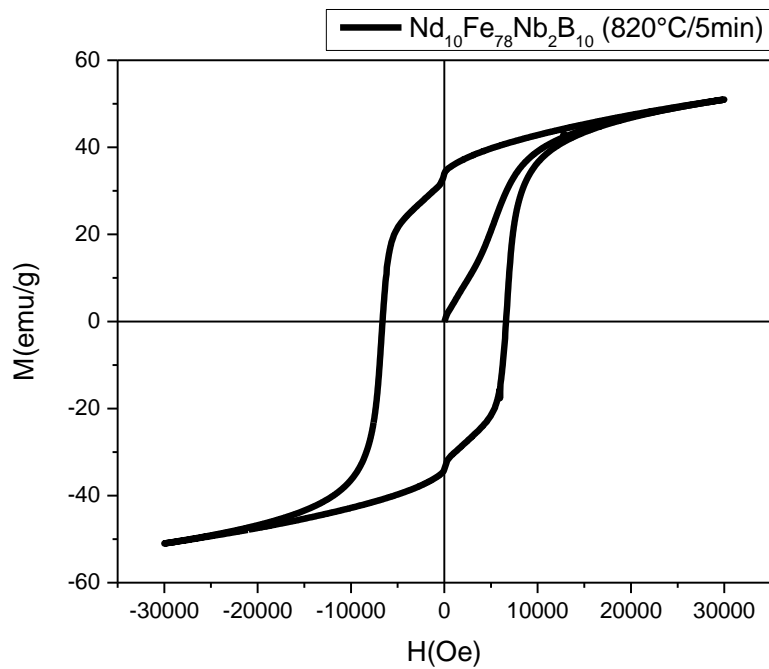
**Figura 4.5** Micrografía MEB de la aleación  $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{78}\text{Nb}_2\text{B}_{10}$  la cual fue templada a  $820^\circ\text{C}$  durante 5min a 10000X.



**Figura 4.6** Histograma de distribución de tamaño de partícula de la aleación  $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{78}\text{Nb}_2\text{B}_{10}$  la cual fue templada a  $820^\circ\text{C}$  durante 5min. [Tamaño de grano promedio=  $88.09 \pm 20.89\text{nm}$ ]

#### 4.2.3 Magnetometría de muestra vibrante.

El ciclo de histéresis para la aleación  $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{78}\text{Nb}_2\text{B}_{10}$  sometida a tratamiento térmico se muestra en la Figura 4.7. En comparación con el ciclo de histéresis para la aleación as-cast (Figura 4.2) se muestra una curva muy ancha, lo que indica un aumento en el campo coercitivo. Las propiedades que se obtienen de dicha curva son las siguientes:  $M_s=51$  emu/g y  $H_c= 6,619$  Oe. El notable incremento en  $H_c$  se debe a la precipitación de la fase dura  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , la cual se caracteriza precisamente por valores de  $H_c$  muy superiores a 1000 Oe.

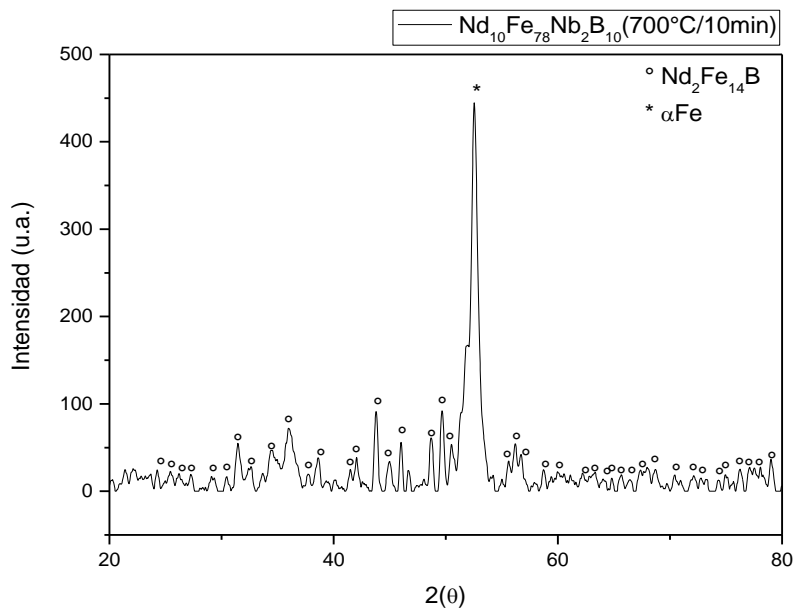


**Figura 4.7** Ciclo de histéresis de las cintas de aleación  $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{78}\text{Nb}_2\text{B}_{10}$  la cual fue templada a  $820^\circ\text{C}$  durante 5min.

### **4.3 Aleación $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{78}\text{Nb}_2\text{B}_{10}$ tratada térmicamente a $700^\circ\text{C}/10\text{min}$**

#### *4.3.1 Difracción de rayos X.*

La Figura 4.7 muestra el patrón de difracción para la muestra de cintas tratadas térmicamente a  $700^\circ\text{C}$  durante 10 minutos  $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{78}\text{Nb}_2\text{B}_{10}$ , se observan claramente dos fases diferentes, i) la fase principal  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ii) la segunda fase  $\alpha\text{Fe}$ . Los picos de difracción de ambas fases se vuelven más delgados respecto a la muestra de la misma composición, pero tratada térmicamente a  $820^\circ\text{C}$  (Figura 4.7), lo que indica que el tamaño de grano es mayor a  $700^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.7** Patrón de difracción de las cintas de aleación  $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{78}\text{Nb}_2\text{B}_{10}$  templada a  $700^\circ\text{C}$  durante 10 min.

En la tabla 4.2 se observan los parámetros de red  $a$  y  $c$  que se calcularon para las fases  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  y  $\alpha\text{Fe}$ . Se muestra un ligero aumento de los parámetros calculados respecto a los reportados. Como se mencionó previamente la red cristalina sufre deformaciones tanto por el procesamiento del material, así como por la sustitución de los átomos de Fe por átomos de Nb en la red de la fase 2:14:1.

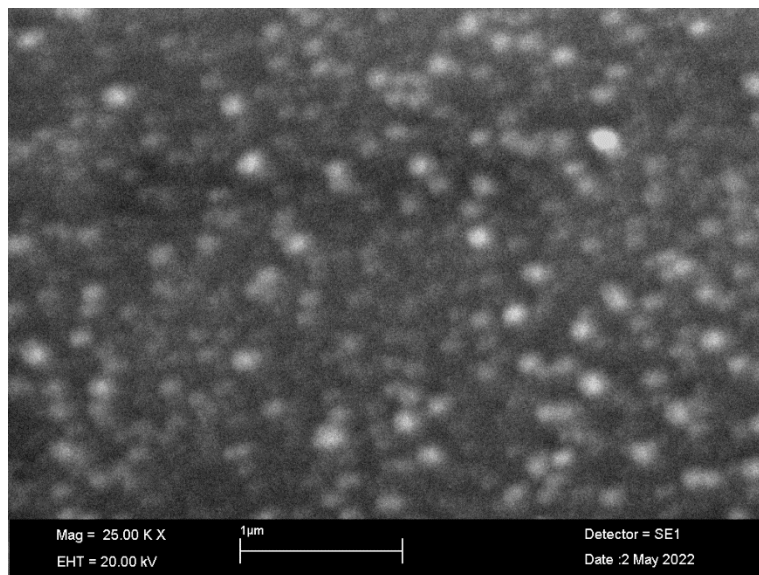
**Tabla 4.2** Parámetros de red obtenidos para la aleación  $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{78}\text{Nb}_2\text{B}_{10}$  templada a  $700^\circ\text{C}$  durante 10 min.

Fase	Estructura	Parámetros de red [Å]	Vol. Celda [Å <sup>3</sup> ]	Valores reportados
<b><math>\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}</math></b>	Tetragonal	$a = 8.80 \pm 0.014$ $c = 12.22 \pm 0.063$	$946.32 \pm 2.00$	$a = 8.80 \text{ Å}$ $c = 12.20 \text{ Å}$ $V = 946.23 \text{ Å}^3$
<b><math>\alpha\text{Fe}</math></b>	bcc	$a = 2.85$	23.34	$a = 2.85 \text{ Å}$ $V = 23.22 \text{ Å}^3$

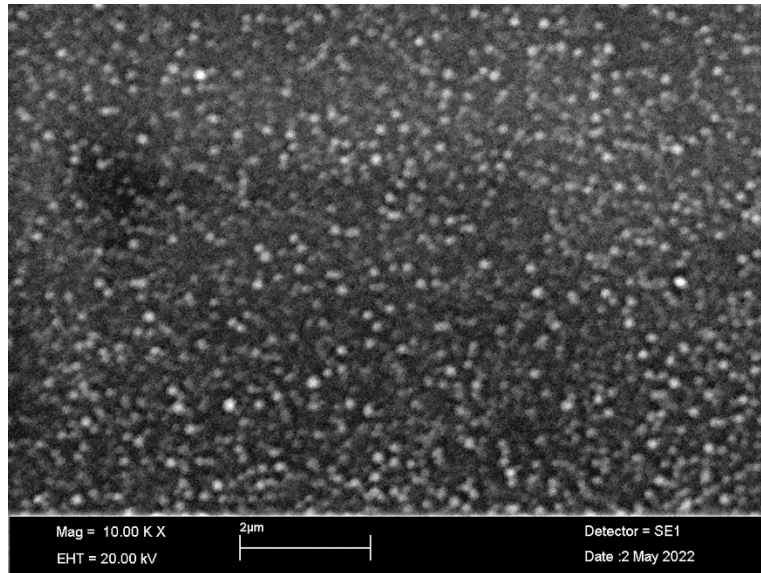
#### 4.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La Figura 4.8 muestra la microestructura de la aleación  $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{78}\text{Nb}_2\text{B}_{10}$  después del tratamiento térmico de temple. La micrografía muestra una microestructura policristalina formada por granos equiaxiales orientados aleatoriamente.

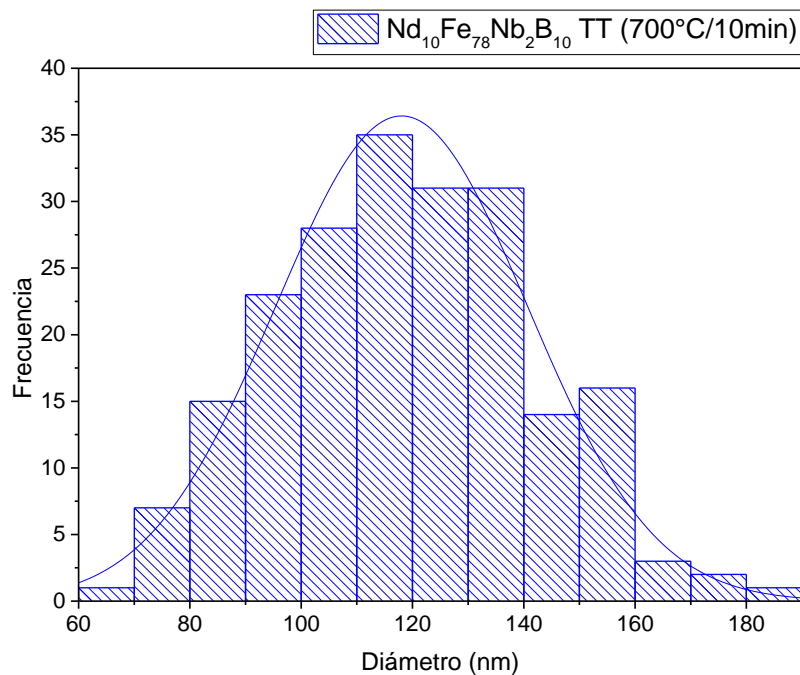
El análisis del tamaño de partícula se realizó con las micrografías MEB obtenidas. La distribución del tamaño de partícula se ajustó bien a la función de distribución normal como se observa en el histograma de la Figura 4.10, mediante el cual se determinó un tamaño de grano promedio de  $118.05 \pm 22.67 \text{ nm}$ . Como se mencionó anteriormente, el tamaño de grano de esta aleación es mayor a la aleación de misma composición tratada térmicamente a  $820^\circ\text{C}$  ( $88.09 \pm 20.89 \text{ nm}$ ), lo cual concuerda con los resultados obtenidos mediante los patrones de difracción de rayos X, donde se observan picos de difracción menos anchos que la aleación sometida a temple a  $820^\circ\text{C}$  (Figuras 4.3 y 4.7).



**Figura 4.8** Micrografía MEB de la aleación  $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{78}\text{Nb}_2\text{B}_{10}$  la cual fue templada a  $700^\circ\text{C}$  durante 10min a 25000X.



**Figura 4.9** Micrografía MEB de la aleación  $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{78}\text{Nb}_2\text{B}_{10}$  la cual fue templada a  $700^\circ\text{C}$  durante 10min a 10000X.

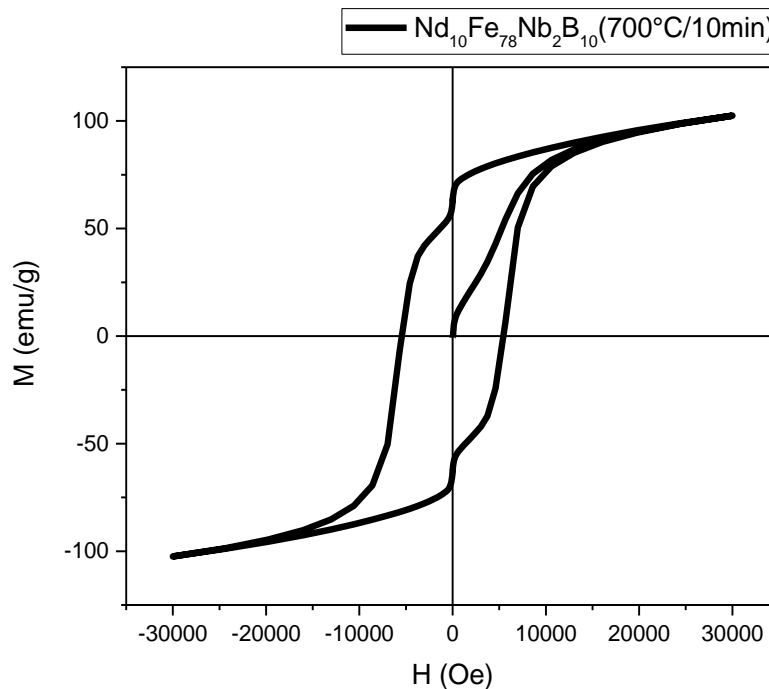


**Figura 4.10** Histograma de distribución de tamaño de partícula de la aleación  $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{78}\text{Nb}_2\text{B}_{10}$  la cual fue templada a  $700^\circ\text{C}$  durante 10min. [Tamaño de grano promedio=  $118.05 \pm 22.67\text{nm}$ ]

### 4.3.3 Magnetometría de muestra vibrante.

La Figura 4.11 muestra el ciclo de histéresis obtenido para la aleación  $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{78}\text{Nb}_2\text{B}_{10}$  después del tratamiento térmico de temple a  $700^\circ\text{C}$  por 10min, el cual exhibe una curva ancha característica de un imán permanente con un campo coercitivo alto de  $H_c = 54449.8$  Oe y una magnetización de saturación  $M_s = 101$  emu/g.

Para analizar el efecto de la temperatura de temple y el tamaño de grano podemos comparar los resultados de esta muestra y la que se templó a  $820^\circ\text{C}/5\text{min}$ . Para la muestra templada a  $700^\circ\text{C}$  se obtuvo un tamaño de grano  $118.05\text{nm}$  y un  $H_c = 5444$  Oe y  $M_s = 101$  emu/g. Para la muestra templada a  $820^\circ\text{C}$  el tamaño de grano es de  $88.09\text{nm}$ ,  $H_c = 6619$  Oe y  $M_s = 51$  emu/g. Es evidente que, con un mayor refinamiento de grano se favoreció el endurecimiento magnético, aumentando considerablemente el campo coercitivo.

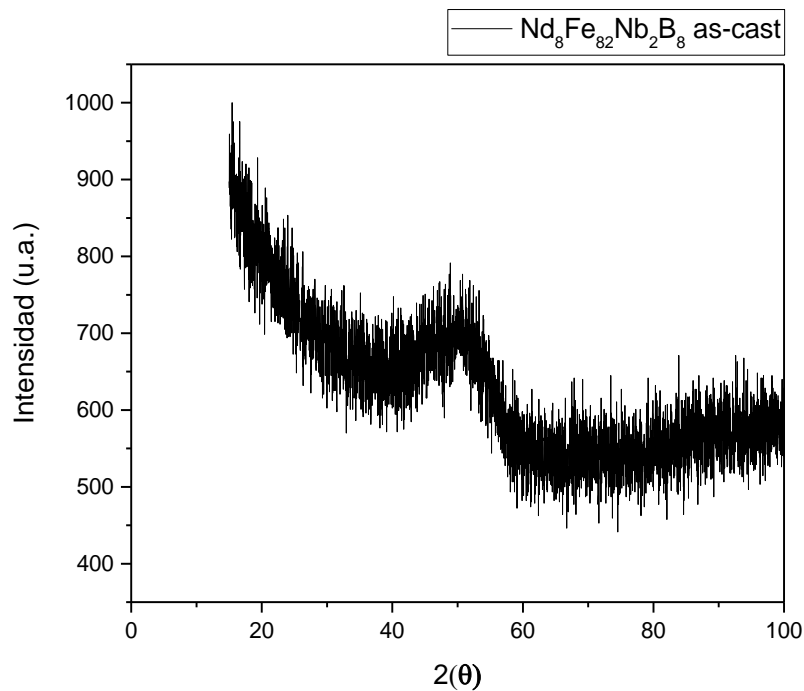


**Figura 4.11** Ciclo de histéresis de las cintas de aleación  $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{78}\text{Nb}_2\text{B}_{10}$  la cual fue templada a  $700^\circ\text{C}$  durante 10min.

#### 4.4 Aleación $Nd_8Fe_{82}Nb_2B_8$ as-cast.

##### 4.4.1 Difracción de rayos X.

El patrón de difracción de las cintas de composición  $Nd_8Fe_{82}Nb_2B_8$  antes de realizarle el tratamiento térmico (Figura 4.12) confirma la ausencia de un orden de largo alcance y, por lo tanto, de fases cristalinas. Se observa un pico de difracción amplio y difuso cerca del ángulo  $2\theta = 45^\circ$ , lo que indica una estructura completamente amorfa en la aleación obtenida mediante solidificación ultra-rápida.

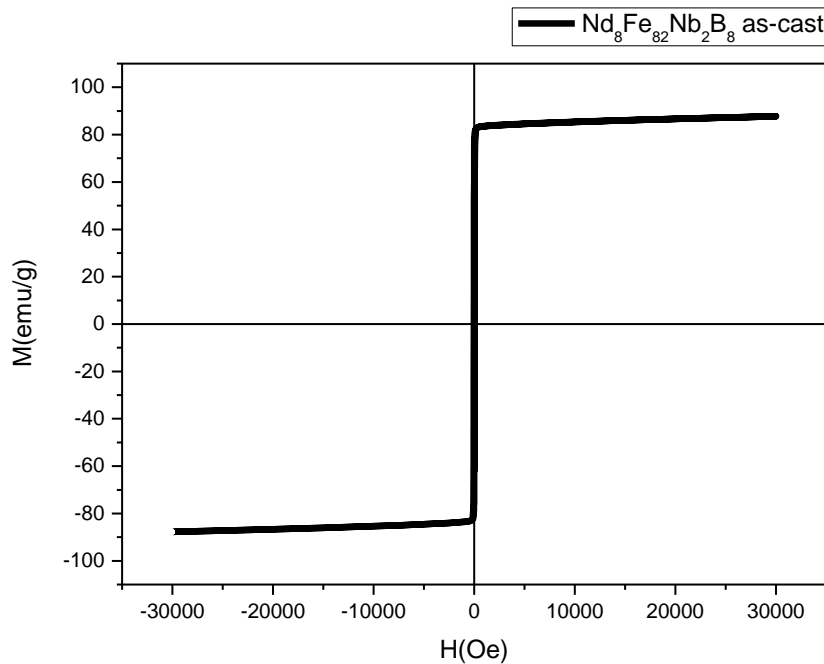


**Figura 4.12** Patrón de difracción de las cintas de aleación  $Nd_8Fe_{82}Nb_2B_8$  as-cast.

##### 4.4.2 Magnetometría de muestra vibrante.

La Figura 4.13 muestra el ciclo de histéresis de las cintas de la aleación  $Nd_8Fe_{82}Nb_2B_8$  antes de realizarles un tratamiento térmico, la curva tan delgada es característica de materiales magnéticos suaves. Las propiedades magnéticas obtenidas son un bajo campo coercitivo,

$H_c = 33.70\text{Oe}$  el cual confirma el comportamiento suave del material, y una magnetización de saturación,  $M_s = 87.2\text{ emu/g}$ .



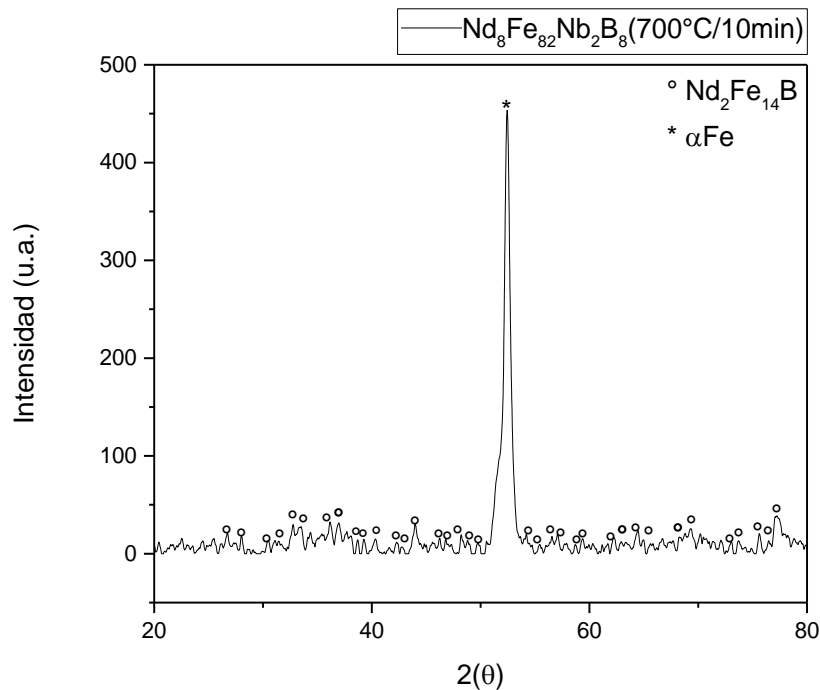
**Figura 4.13** Ciclo de histéresis de las cintas de aleación  $\text{Nd}_8\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_8$  as-cast.

#### **4.5 Aleación $\text{Nd}_8\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_8$ tratada térmicamente a $700^\circ\text{C}/10\text{min}$**

##### **4.5.1 Difracción de rayos X.**

La Figura 4.14 muestra el difractograma de rayos X correspondiente a la muestra de la aleación  $\text{Nd}_8\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_8$  tratada térmicamente a  $700^\circ\text{C}$  durante 10min. El análisis del patrón de difracción revela que la muestra logró cristalizar a partir de su precursor amorfo y contiene la fase magnéticamente dura,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , junto con la fase magnéticamente suave,  $\alpha\text{Fe}$ . Se observa que el ancho de los picos de difracción, especialmente para la fase 2:14:1, es delgado, lo que indica un tamaño de grano grueso, lo cual es más evidente si comparamos con el

difractograma de la Figura 4.7 (Patrón de difracción de las cintas de aleación  $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{78}\text{Nb}_2\text{B}_{10}$  templada a  $700^\circ\text{C}$  durante 10 min) donde observamos picos más grandes.



**Figura 4.14** Patrón de difracción de las cintas de aleación  $\text{Nd}_8\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_8$  templada a  $700^\circ\text{C}$  durante 10 min.

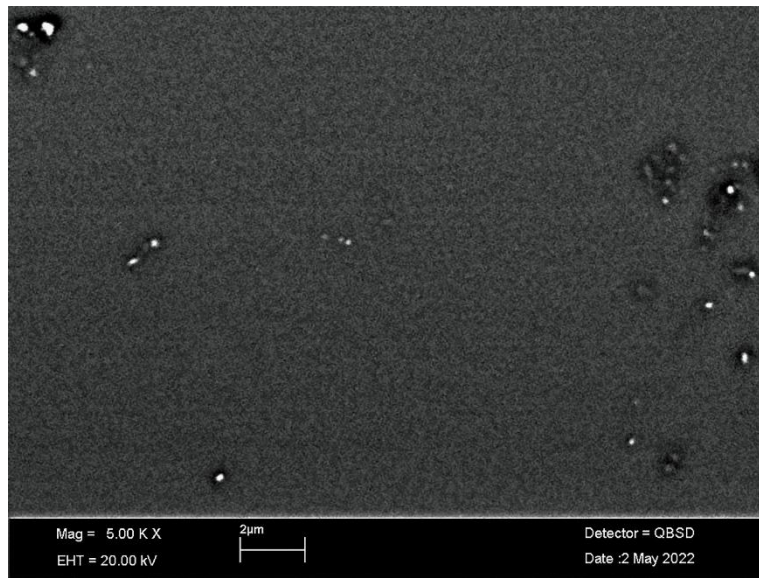
Calculando los parámetros cristalográficos, que se observan en la tabla 4.3 podemos ver que las constantes de celda para ambas fases muestran un ligero incremento respecto a los valores reportados. Esto se puede atribuir a dos factores principalmente, uno de ellos es por los esfuerzos residuales que quedan en la muestra debido a su procesamiento y el segundo es porque el Nb debido a su pequeño radio atómico tiende a ocupar un espacio en la red de la fase 2:14:1, ambos procesos generan un ensanchamiento de la red cristalina.

**Tabla 4.3** Parámetros de red obtenidos para la aleación Nd<sub>8</sub>Fe<sub>82</sub>Nb<sub>2</sub>B<sub>8</sub> templada a 700°C durante 10 min.

<b>Fase</b>	<b>Estructura</b>	<b>Parámetros de red [Å]</b>	<b>Vol. Celda [Å<sup>3</sup>]</b>	<b>Valores reportados</b>
<b>Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B</b>	Tetragonal	a= 8.84±0.028 c=12.24±0.035	956.49±3.91	a=8.80 Å c=12.20Å V=946.23Å <sup>3</sup>
<b>αFe</b>	bcc	a=2.86	23.39	a=2.85 Å V=23.22Å <sup>3</sup>

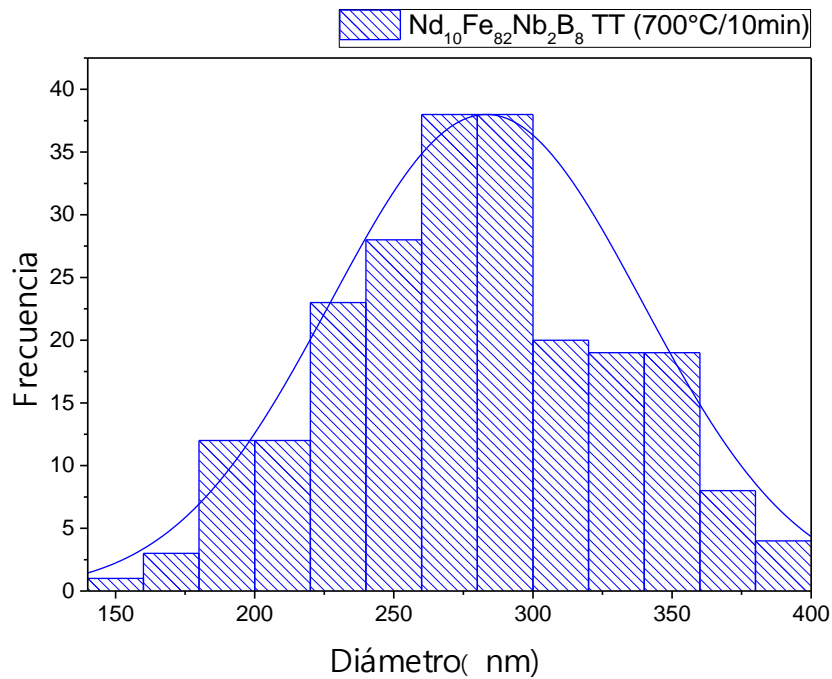
#### 4.5.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La Figura 4.15 muestra la microestructura de la aleación  $\text{Nd}_8\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_8$  después de someterla a un temple. En general, se observa una microestructura homogénea formada por granos mayormente redondeados orientados aleatoriamente. Se perciben algunas zonas claras que podrían ser pequeños agujeros en la cinta.



**Figura 4.15** Micrografía MEB de la aleación  $\text{Nd}_8\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_8$  la cual fue templada a  $700^\circ\text{C}$  durante 10min a 10000X.

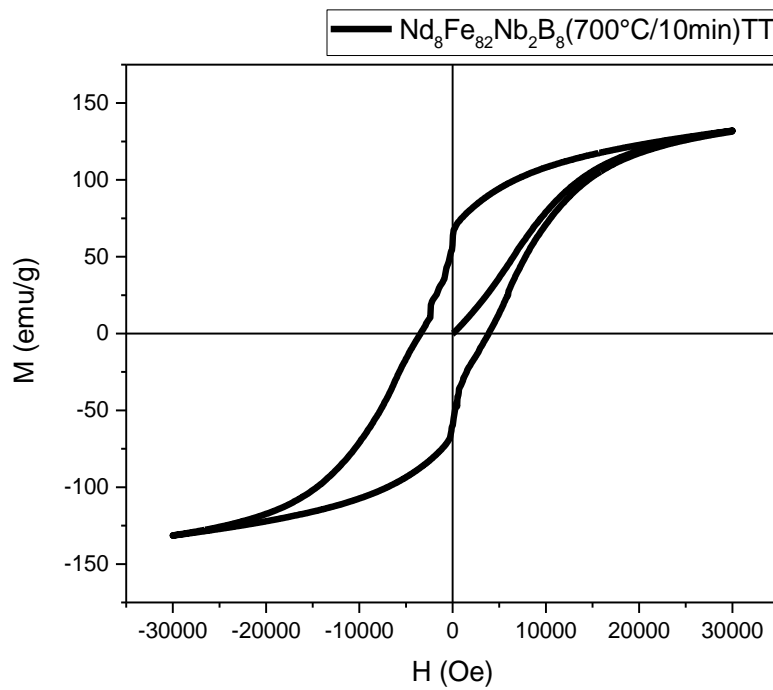
Se realizó el cálculo del tamaño de partícula encontrando granos desde los 150nm hasta los 400nm con un tamaño de grano promedio  $283 \pm 56\text{nm}$ . Como se observa en la Figura 4.15, la distribución de tamaño de partícula se ajustó a la función de distribución normal.



**Figura 4.15** Histograma de distribución de tamaño de partícula de la aleación  $\text{Nd}_8\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_8$  la cual fue templada a  $700^\circ\text{C}$  durante 10min. [Tamaño de grano promedio=  $283\pm 56\text{nm}$ .]

#### 4.5.3 Magnetometría de muestra vibrante.

La Figura 4.16 muestra el ciclo de histéresis de la muestra  $\text{Nd}_8\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_8$  que fue templada a  $700^\circ\text{C}$  por 10min. Se observa una curva ancha lo que indica un campo coercitivo alto. Los parámetros de histéresis que se obtuvieron para esta muestra son un campo coercitivo,  $H_c=3862$  Oe y una magnetización de saturación,  $M_s= 131$  emu/g. Si comparamos los resultados obtenidos de campo coercitivo y magnetización de saturación de esta muestra respecto a la muestra as-cast, cuyos parámetros de histéresis son:  $H_c= 33.7\text{Oe}$  y  $M_s = 87.2$  emu/g, podemos observar que el tratamiento térmico induce a la desvitrificación logrando la precipitación de la fase dura  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , de forma que el material se endurece magnéticamente.



**Figura 4.16** Ciclo de histéresis de las cintas de aleación  $\text{Nd}_8\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_8$  la cual fue templada a  $700^\circ\text{C}$  durante 10min.

#### 4.6 DISCUSIÓN.

**Tabla 4.4.** Tamaño de partícula y parámetros de histéresis para aleaciones de diferente composición en estado as-cast y tratadas térmicamente.

Aleación	Parámetros de temple	Tamaño de partícula (nm)	Hc (Oe)	Ms (emu/g)
$\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{78}\text{Nb}_2\text{B}_{10}$	As-cast	Amorfa	34	102
$\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{78}\text{Nb}_2\text{B}_{10}$	$820^\circ\text{C}/5\text{min}$	$88.09 \pm 20.89$	6619	51
$\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{78}\text{Nb}_2\text{B}_{10}$	$700^\circ\text{C}/10\text{min}$	$118.02 \pm 22.67$	5449	101
$\text{Nd}_8\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_8$	As-cast	Amorfa	33	82
$\text{Nd}_8\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_8$	$700^\circ\text{C}/10\text{min}$	$283.29 \pm 56$	3862	131

Los patrones de difracción de las cintas sin tratamiento térmico muestran picos anchos y difusos lo cual es característico de estructuras amorfas, por lo tanto, podemos decir que las muestras sin tratamiento térmico se encuentran en estado amorfo.

Como se observa en la tabla 4.4, las cintas en estado as-cast son magnéticamente suaves debido a su bajo campo coercitivo, esto se debe a que los materiales amorfos carecen de defectos cristalinos, por lo tanto, no hay sitios de anclaje para los dominios magnéticos lo que les permite moverse libremente, disminuyendo así el campo coercitivo.

Respecto a la composición química, independientemente si la muestra es amorfa o cristalina, es evidente que a mayor contenido de Nd y Fe el campo coercitivo aumenta debido a que estos elementos favorecen la anisotropía magnetocristalina, lo cual incrementa la coercitividad.

Los patrones de difracción para las muestras que fueron tratadas térmicamente indican la presencia de dos fases, la fase magnéticamente dura  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  y la fase suave  $\alpha\text{Fe}$ . Se observó que conforme el ancho de los picos disminuía, el tamaño de grano aumentó. Por otro lado, conforme el tamaño de grano aumentó, se pudo ver que los picos de la fase  $\alpha\text{Fe}$  aumentaron su intensidad, indicando que la cantidad de esta fase aumentó.

Para el caso de la aleación  $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{78}\text{Nb}_2\text{B}_{10}$ , se puede ver en la tabla 4.4 que después del tratamiento térmico los valores de coercitividad aumentaron significativamente con el incremento de temperatura pasando de 5449 Oe (TT 700°C) a 6619 Oe (TT 820°C), mientras que la magnetización de saturación disminuyó de 101emu/g a 51 emu/g. Como podemos ver, la coercitividad se ve afectada por la microestructura y el tamaño de grano, con base en esto podemos decir que conforme se logró refinar el grano a tamaños nanométricos, se promovió una mayor

interacción de intercambio entre los granos de las fases dura y suave, lo que mejora en gran medida la coercitividad.

Respecto a la aleación  $\text{Nd}_8\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_8$  la muestra se logró endurecer magnéticamente gracias al tratamiento térmico al que se sometió, aumentando su coercitividad de 330e a 38620e, pues se logró desvitrificar la muestra y con ello obtener cristales finos de la fase dura 2:14:1. Sin embargo, si comparamos los resultados con la muestra que igualmente fue tratada térmicamente a  $700^\circ\text{C}$  pero de composición  $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{78}\text{Nb}_2\text{B}_{10}$ , podemos ver que  $H_c$  es mayor para ésta última con un valor de 6619 Oe. Lo anterior puede deberse a que en el caso de la composición  $\text{Nd}_8\text{Fe}_{82}$  no se refinó tanto el grano como en la aleación  $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{78}$ , además de que pudo haber mayor concentración de fase blanda  $\alpha\text{Fe}$ , en consecuencia, se reduce la interacción de intercambio y disminuye el campo coercitivo, a pesar de esto, a costa de la disminución de la interacción de intercambio, la magnetización de saturación aumentó de 101 emu/g a 131emu/g.

## **CONCLUSIONES.**

- Se logró fabricar exitosamente aleaciones base Nd-Fe mediante la técnica melt-spinning las cuales se sometieron a un tratamiento térmico de temple a 820°C y 700°C a fin de optimizar sus propiedades magnéticas.
- Los patrones de difracción de las cintas as-cast mostraron un solo pico de difracción ancho lo que refleja una estructura amorfa.
- Los patrones de difracción de las muestras templadas a 820°C y 700°C indican la cristalización de dos fases: Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B y αFe. Conforme aumentó la temperatura, la intensidad de los picos correspondientes a la fase 2:14:1 aumentó por lo que la cantidad de esta fase aumentó, por su parte los picos de la fase αFe disminuyeron su intensidad, por lo tanto, la concentración de la fase.
- Las muestras en estado as-cast presentan un comportamiento magnético suave.
- Las propiedades magnéticas de las cintas Nd<sub>10</sub>Fe<sub>78</sub> han sido optimizadas al ser sometidas al tratamiento térmico. El H<sub>c</sub> aumentó de 5449 Oe a 6619 Oe con un incremento de temperatura de 700°C a 820°C.
- Las propiedades magnéticas de las cintas Nd<sub>8</sub>Fe<sub>82</sub> han sido optimizadas al ser sometidas al tratamiento térmico. El H<sub>c</sub> aumentó de 33 Oe en su estado amorfo a 3862 Oe al ser templada a 700°C.
- Los métodos de caracterización de este estudio han permitido establecer una fuerte correlación entre la microestructura y la variación en la coercitividad. El principal hallazgo es la influencia en el tamaño del grano en el campo coercitivo: Al refinar el grano a fases nanométricas, se obtuvo un aumento notorio en el valor del campo coercitivo.

- Para las cintas de composición  $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{78}\text{Nb}_2\text{B}_{10}$ , el tratamiento térmico óptimo fue de  $820^\circ\text{C}/5$  min, ya que estas condiciones de procesamiento permitieron que se obtuviera una microestructura homogénea formada por granos equiaxiales de tamaño promedio  $88.09\text{nm}$ , alcanzando el valor de campo coercitivo más alto de las aleaciones estudiadas:  $6619$  Oe.

## **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.**

- [1] I. Betancourt, *Rev. Mex. Fis*, 48 (2002) 283
- [2] K.H.J Buschow, *Permanent-Magnet Materials and Their Applications*, (2009) 1-4
- [3] W.M. Hubbard, E. Adams, J.V. Gilfrich, *J. Appl. Phys.* 31 (1960) 368
- [4] D. M. Stefanescu, *Science and Engineering of Casting Solidification*, Kluwer Academic (2002)
- [5] R. Trivedi, K. Somboonsuk, *Mater. Sci. Eng. Vol 65*, (1984) 65-74
- [6] P. Duwez, Structure and properties of alloys rapidly quenched from the liquid state. *Trans. ASM Q.* (1967) 60:607-633
- [7] T.R. Anantharaman, *Metallic Glasses: Production, Properties and Applications*. Zürich, Switzerland: trans Tech Publications. (1984)
- [8] H.H. Liebermann, *Rapidly Solified Alloys: Processes, Structures, Properties, Applications*. New York: Marcel Dekker, (1993)
- [9] B.X. Liu, Ion mixing. In *Non-Equilibrium Processing of Materials*, ed. C. Suryanarayana, Oxford, (1999) 197-222.
- [10] H. Jones, C. Suryanarayana, Rapid quenching from the melt: An annotated bibliography 1958–72. *J. Mater. Sci.* 8: 705–753. 2. (1973).
- [11] C. Suryanarayana, *Rapidly Quenched Metals—A Bibliography 1973–79*. New York: IFI/Plenum (1980)
- [12] R.W. Cahn: "Glasses and Amorphous Materials", *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*, Vol. 9, VCH, Weinheim, Germany, (1991), 493–548.
- [13] A. Inoue, *Proc. Jpn Acad. B* 73 (1997) 19–24

- [14] C. Suryanarayana, A. Inoue, Bulk Metallic Glasses, CRC Press, Boca Raton, FL, 2011.
- [15] K. Lu, Mater. Ciencia Ing. Representante R16 (1996) 161–221
- [16] C.A. Schuh, T.C. Hufnagel, U. Ramamurty. Acta Mater. 55 (2007) 4067–4109.
- [17] M.M. Trexler, N.N. Thadhani, Prog. Mater. Sci. 55 (2010) 759–839.
- [18] I. Skorvanek, C. K. Kim, R. C. O'Handley Science and Technology of Rapid Solidification Processing, M. Otoni, ed., Kluwer, Amsterdam, (1995)
- [19] X. Wang, K. Zhu, W.Li, Z. Ali, Y. Hou, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B hard magnetic powders: chemical synthesis and mechanism of coercivity. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 167384, (2020)
- [20] I. Betancourt, H. A Davies, Appl. Phys. L. 87, 162516, (2005)
- [21] I. Betancourt, Acta Materialia, 56), 4890 (2008)
- [22] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, Y. Matsuura, J. Appl. Phys. 55 (1984) 2084.
- [23] J.J. Croat, J.F Herbs, R.W. Lee, F.E. Pinkerton, J. Appl. Phys. 55 (1984) 2078|
- [24] T. Crozier-Bioud, V. Momeni, J. Gonzalez-Gutierrez, C. Kukla, S. Luca, S. Rolere, Current challenges in NdFeB permanent magnets manufacturing by Powder Injection Molding (PIM): A review. Materials Today Physics, 34, 101082, (2023).
- [25] J.F. Herbstt, J.J Croat, F.E. Pikerton, W.B Yelon, Phys. Rev. B29, 4176, (1984)
- [26] J.F. Herbstt, J.J Croat, W.B. Yelon, Appl. Phys. 57, 4086. (1985)

- [27] C.B. Shoemaker, D. P. Shoemaker, R. Fruchart, *Acta Crystallogr. C* 40, 1665, (1984)
- [28] D. Givord, H. S. Li, J. M. Moreau, *Solid State Commun.* 50, 497, (1984)
- [29] J.F Herbst, *Rev. Mod. Phys.* 63, 819, (1991)
- [30] R. C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications.* Wiley-Interscience, (1999)
- [31] M. SagaWa, S. Fujimura, M. Togawa, H. Yamamoto, Y. Matsuura, *Appl. Phys.* 2083 (1984)
- [32] J.J. Croat, *Appl. Phys.* 53: 3161 (1982)
- [33] Y. Liu, D. Sellmyer, D. Shindo, *Handbook of Advanced Magnetic Materials*, Springer Science & Business Media, (2008).
- [34] B. Ma, J. Herchenroeder, B. Smith, M. Suda, D. Brown, Z. Chen, Recent development in bonded NdFeB magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 239(1-3), 418-423, (2002)
- [35] T. Crozier-Bioud, V. Momeni, J. González-Gutiérrez, C: Kukla, S. Luca, S. Rolere, Current challenges in NdFeB permanent magnets manufacturing by Powder Injection Molding (PIM): A review. *Materials Today Physics*, 34, 101082. (2008).
- [36] M. Sagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26 785, (1987)
- [37] R. Chuanbing, S. Baogen. Nanocrystalline and nanocomposite permanent magnets by melt spinning technique. *Chinese Physics B*, , 27(11): 117502, (2018)
- [38] D.J. Branagan, R. W. McCallum, *J. Magn. Magn. Mater.* 146 89 (1995)

- [39] M. Marinescu, A. Garibay, G. C. Hadjipanayis, Handbook Magn. Advanced Magn. Mater. 4, (2007).
- [40] J.M.D. Coey, Magnetism and Magnetic Materials, Ed. Cambridge, (2010)
- [41] W.D. Callister, Introducción a la Ciencia e Ingeniería de Materiales, (1995).
- [42] N.A. Spaldin, Magnetic Materials Fundamental and Applications, Ed. Cambridge 2a edición, (2011).
- [43] M. Getzlaff, Fundamentals of Magnetism, Springer 2a edición, (2008)
- [44] B. D Cullity, C. D. Graham, Introduction to Magnetic Materials, (2008)
- [45] S. Chikazumi, Physics of Ferromagnetism, Ed. Oxford Science Publications, (1997)
- [46] R.BUDHANI, Melt-spinning technique for preparation of metallic glasses (1982)
- [47] K. RUSSEW, Glassy Metals (2016)
- [48] A. SHIRZADI, *Development of Auto Ejection Melt Spinning (AEMS) and its application in fabrication of cobalt-based ribbons (2018)*
- [49] J. EPP, X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. (2016) Recuperado de: [http://ims.bas.bg/wp-content/uploads/2016/12/Book\\_Glassy-Metals-2016.pdf](http://ims.bas.bg/wp-content/uploads/2016/12/Book_Glassy-Metals-2016.pdf)
- [50] B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction Addison-Wesley, Publishing Company (1998)

- [51] IPICYT. Manual de Operación del difractómetro de rayos X D8 ADVANCE, BRUKER AXS. Recuperado de: <http://www.linan-ipicyt.mx/Manual%20XRD.pdf>
- [52] S. Surender Kumar, Handbook of Materials Characterization || Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization, (2018).
- [53] M. Kannan, Scanning Electron Microscopy: Principle, Components and Applications, (2018)
- [54] F.P Guachun, V. Raposo, Diseño y Calibración de un Magnetómetro de Muestra Vibrante: Caracterización de materiales magnéticos. Momento, 56, 45-62, (2018)
- [55] S. Foner, Rev. Sci. Instrums. 30, 548 (1959)