



UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS
ACTA DE EVALUACIÓN DE TRABAJO DE GRADO
PROGRAMA ACADÉMICO DE FÍSICA.

JURADO CONFORMADO POR:

- 1 DR. GERMAN ANTONIO PEREZ ALCAZAR
- 2 DR. HECTOR SÁNCHEZ STHEPA

El día 19 de Diciembre de 2017 a las 10:00 A.M se llevó a cabo la ENTREGA DE LA EVALUACIÓN () SUSTENTACIÓN (X) del INFORME FINAL DEL TRABAJO DE GRADO titulado: "ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE NdFeB PRODUCIDAS POR MOLIENDA ASISTIDA POR SURFACTANTES". Presentado por el estudiante JOHN FERNANDO DURÁN PERDOMO, código 200938293 bajo la dirección del Dr. GERMÁN ANTONIO PÉREZ ALCAZAR.

Candidato a Grado para la ceremonia de:

RESULTADO DE LA EVALUACIÓN:

- APROBADO.
 RECOMENDACIÓN DE DISTINCIÓN DE MERITORIO.
 RECOMENDACIÓN DE DISTINCIÓN DE LAUREADO.
 REPROBADO.

Se recomienda modificaciones: SI () NO (X)

OBSERVACIONES *Felicidades por su trabajo.*


GERMÁN ANTONIO PÉREZ ALCAZAR
DIRECTOR


HÉCTOR SÁNCHEZ STHEPA
JURADO


ESPERANZA TORIJANO
DIRECTORA PROGRAMA



Departamento De Física
Universidad Del Valle

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y MAGNÉTICAS DE
NANO PARTÍCULAS DE NdFeB PRODUCIDAS POR MOLIENDA ASISTIDA
POR SURFACTANTES

JOHN FERNANDO DURÁN PERDOMO
Código: 200938293-3146

Director
GERMÁN ANTONIO PEREZ ALCAZAR
Ph. D, En Ciencias Físicas.

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
SANTIAGO DE CALI
2017



Departamento De Física
Universidad Del Valle

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y MAGNÉTICAS DE
NANO PARTÍCULAS DE NdFeB PRODUCIDAS POR MOLIENDA ASISTIDA
POR SURFACTANTES

JOHN FERNANDO DURÁN PERDOMO

Código: 200938293-3146

Trabajo de grado como requisito parcial para optar al título de Físico.

Director

GERMÁN ANTONIO PEREZ ALCAZAR

Ph. D, En Ciencias Físicas.

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
SANTIAGO DE CALI
2017

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA ACADÉMICO DE FÍSICA

JOHN FERNANDO DURÁN PERDOMO.

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y MAGNÉTICAS DE
NANO PARTÍCULAS DE NdFeB PRODUCIDAS POR MOLIENDA ASISTIDA
POR SURFACTANTES

Tema y palabras claves

- Aleaciones NdFeB
- Microscopía electrónica de barrido (por sus siglas en ingles SEM)
- Difracción de Rayos X
- Espectrometría Mössbauer
- Magnetometría de Muestra Vibrante

SANTIAGO DE CALI
2017

A Nancy, el amor de mi vida.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco de manera muy especial a mi familia por el apoyo la confianza y el amor que me han brindado a lo largo de mis estudios. A mi novia Nancy por su amor incondicional, el apoyo y la motivación que me ha brindado a lo largo de estos años.

A mi director de trabajo de grado el Doctor Germán A. Pérez, quien me ha brindado la oportunidad de trabajar a su lado, creyendo en mí y dándome la confianza y el acompañamiento en mi formación profesional. Un agradecimiento especial a los profesores Ligia Zamora, Hernán Colorado y Jesús Tabares por la ayuda en las mediciones de las muestras. A mis compañeros de grupo de investigación. A los jurados por haber aceptado ser los evaluadores de este trabajo. Finalmente agradezco a la Universidad del Valle, al Departamento de Física por todas las cosas que me han dado, a la Vicerrectoría de Investigaciones, a Colciencias por su proyecto de investigación 110671250407 C.I. 71047 y al proyecto 691235-INAPEM de imanes permanentes por el apoyo económico a este trabajo.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN	3
1. INTRODUCCIÓN	5
1.1 Evolución de los imanes permanentes	5
1.2 Imanes de Tierras raras	8
1.3 Antecedentes	8
1.4 Propósito del trabajo	10
REFERENCIAS.....	11
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	13
2.1 Introducción al magnetismo.....	13
2.1.1 Paramagnetismo.....	14
2.1.4 Ferromagnetismo y Antiferromagnetismo.....	16
2.2 Respuesta de los materiales a un campo magnético	19
2.2.1 Ciclos de Histéresis.....	19
2.3 Características de los imanes de NdFeB.....	21
REFERENCIAS.....	23
3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	25
3.1 Difracción de rayos X.....	25
3.1.1 Ley de Bragg.....	26
3.1.2 Difractómetro de polvo	28
3.2 Magnetometría de Muestra Vibrante	28
3.2.1 Magnetómetro de Muestra vibrante	29
3.3 Espectrometría Mössbauer	30

3.3.1 Interacciones Hiperfinas	31
3.3.1.1 Interacciones Eléctricas	32
3.3.1.1.1 Interacción monopolar eléctrica.....	34
3.3.1.1.2 Interacción cuadrupolar eléctrica.....	37
3.3.1.2 Interacciones Magnéticas.....	41
3.3.1 Espectrómetro Mössbauer.....	42
3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	43
3.5. Preparación de las Muestras.....	44
REFERENCIAS.....	45
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	47
4.1 Microscopía electrónica de Barrido SEM.....	47
4.2 Difracción de Rayos X.....	54
4.3 Espectrometría Mössbauer de Transmisión EMT.....	62
4.4 Magnetometría de Muestra Vibrante VSM.....	71
REFERENCIAS.....	74
5. CONCLUSIONES Y PROYECCIONES	79

RESUMEN

Este documento recoge los resultados de la caracterización estructural y magnética de polvos de NdFeB a los que les realizó una separación por tamaño de partículas utilizando para estos tamices de 100, 200, 325 y 400 mesh¹. A estas cinco muestras separadas se les propone medidas de Difracción de Rayos X (DRX), medidas de Espectroscopía Mössbauer de Transmisión (EMT), medidas magnéticas con Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM por sus siglas en inglés). Posteriormente se llevó a cabo una molienda con ácido oleico como surfactante (C₁₈H₃₈O) y n-hexano (C₆H₁₄) a once diferentes tiempos de molienda con un molino planetario de bolas, y a estas muestras se le efectuaron mediciones de DRX, EMT y medidas con VSM. Adicionalmente a todas las muestras se les realiza (tanto las tamizadas como a las que se les efectúa molienda, que en total conforman dieciséis muestras) imágenes con Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) para cotejar los tamaños de las partículas.

Los resultados de DRX muestran la existencia de la fase magnéticamente dura Nd₂Fe₁₄B, con parámetros de red cercanos a los reportados por la literatura, mientras que la fase Nd_{1.1}Fe₄B₄ sólo se puede identificar con EMT (con esta técnica también se identifica la fase Nd₂Fe₁₄B). Los resultados obtenidos por EMT son similares a los reportados por otros trabajos. Cuando se analizan los tamaños de partículas obtenidos por las imágenes de SEM, se observa que los tamaños medios de las partículas disminuyen como se esperaba para las muestras tamizadas (están de acuerdo al tamaño de tamiz utilizado), también se obtiene una disminución del tamaño medio de partícula con el tiempo de molienda, alcanzando un tamaño medio de 106 nm para un tiempo de 20 horas. Finalmente, las mediciones de VSM muestran que las partículas con tamaño medio de 60 µm (partículas que pasan el tamiz de 200 mesh pero no el de 325 mesh) muestran las mejores características magnéticas (mayor campo coercitivo intrínseco y producto BH_{máx}) y por lo tanto son las ideales para la fabricación de imanes permanentes.

Palabras claves: Polvos de NdFeB, Molienda mecánica asistida por surfactante, material Magnéticamente duro, ciclos de histéresis, imanes permanentes.

¹ 149 µm, 74 µm, 44 µm y 37 µm, respectivamente.

1. INTRODUCCIÓN

En esta parte del documento se recogen los aspectos generales de la evolución y desarrollo de los imanes permanentes, esta revisión comienza con la magnetita descubierta por los griegos y llega hasta los imanes de tierras raras, pasando por los Alnicos y las ferritas. Además de esta breve descripción de la evolución histórica de los imanes permanentes, también se mencionan algunos trabajos de investigación relacionados con imanes de NdFeB; algunos de estos trabajos que sirven de insumo para esta investigación se han llevado a cabo en el grupo de Investigación en Metalurgia Física y Teoría de Transiciones de Fase (GMTF) de la Universidad del Valle. Finalmente se realiza una defensa de la importancia y pertinencia de este trabajo de investigación.

1.1 Evolución de los imanes permanentes

Las propiedades magnéticas de algunas sustancias son un tema de fascinación que ha inquietado al hombre a lo largo de su historia; por ejemplo, en algunos escritos aparece normalmente la idea que entre los primeros que estudiaron y reconocieron algunas de las propiedades magnéticas está Tales de Mileto. Así, Tales, descubridor de las maravillas del ámbar frotado, fue también el primero en enseñar el poder de la magnetita para atraer el hierro [1.1]. Incluso en Ion o de la poesía de Platón las propiedades de la magnetita son evidenciadas: *“Ese talento que tienes de hablar bien de Homero, no es en ti un efecto del arte, como decía antes, sino que es no sé qué virtud divina que te transporta, virtud semejante a la piedra que Eurípides ha llamado magnética y que los demás llaman Heraclea. Esta piedra no sólo atrae los anillos de hierro, sino que les comunica la virtud de producir el mismo efecto y de atraer otros anillos, de suerte que se ve algunas veces una larga cadena de trozos de hierro y de anillos suspendidos los unos por los otros, y todos estos anillos sacan su virtud de esta piedra”* [1.2].

El magnetismo empezó a ser un tema de interés cuando los antiguos descubrieron el extraño poder de la magnetita y vieron que tenía la capacidad de reunir sus propios fragmentos y de adherirse al hierro. Sin embargo, esta atracción era diferente a la de la electricidad, ya que las atracciones que ejercían cuerpos cargados eléctricamente o electrizados eran de carácter momentáneo, mientras que las que ejercían los cuerpos magnetizados eran de mucha mayor duración.

En algunas de las escuelas de pensamiento grecorromano se desarrollaron teorías que tratan de explicar los fenómenos magnéticos, así, por ejemplo, uno de los pasajes sobre el magnetismo más extenso que se encuentra en la literatura grecorromana se atribuye a Tito Lucrecio Caro, que en su sexto libro De Rerum Natura (55 a.C.), describe las maravillas del imán de acuerdo a las ideas de Epicuro y Demócrito. Utilizando la teoría atómica, atribuye al imán una especie de exhalación de partículas que penetran a través de los poros del hierro y que, al crearse el vacío, hacen que el hierro se sienta atraído al imán [1.3]. Se puede decir que, durante siglos, desde la antigüedad griega pasando por Roma, la Edad Media, una fuente práctica del magnetismo aparte de la propia tierra, era la oscura magnetita.

Otro de los materiales utilizados en la fabricación de imanes permanentes a lo largo de la historia ha sido el hierro, esto por sus buenas propiedades magnéticas. Es bien sabido que al agregar una pequeña cantidad de carbono (hasta 0,025% de C) al hierro puro, se forma la fase magnética ferrita o hierro alfa, esto lo hace un candidato excelente en la formación de imanes permanentes, su campo coercitivo puede llegar a los 2 Oe, que es de dos a cuatro veces el campo magnético de la tierra. Seguramente estas propiedades lo hicieron parte indispensable en la invención de la brújula por parte de los chinos allá por el siglo IX. En el siglo XVI William Gilbert [1.4] observó que el acero retenía mucho más su magnetización que el hierro, recordando que el acero es hierro con un contenido de carbono mayor (0,025% al 2,14% de C). En el año 1897 Marie Curie encontró que aceros con contenido de molibdeno (Mo símbolo), cromo (Cr símbolo) y wolframio o tungsteno (W símbolo) presentaban coercitividad de hasta 80 Oe [1.5].

Llegado ya el siglo XX, los imanes permanentes se volvieron un tema vigente de investigación y de innovación; se quiere un imán permanente donde el producto BH (densidad de energía) sea máximo ($BH_{\text{máx}}$), además de otras propiedades magnéticas, como una temperatura crítica elevada, esto permite el trabajo en ambientes de temperatura más extremos. Se conocen las propiedades de la magnetita de atraer objetos de hierro o acero desde hace ya mucho tiempo, en la búsqueda de encontrar nuevos y mejores imanes se han desarrollado y utilizado los **Alnicos** (desarrollados entre 1930 y 1960), que es ahora el nombre genérico para una familia de aleaciones conocidas por varios nombres comerciales de los tres metales ferromagnéticos, hierro (Fe símbolo), cobalto (Co símbolo) y níquel (Ni símbolo), más pequeñas cantidades de aluminio

(Al símbolo), cobre (Cu símbolo) y algunos otros elementos. El nombre proviene de los símbolos químicos del aluminio, níquel y cobalto, aunque todos los Alnicos tienen hierro como mayor constituyente.

Con estos imanes permanentes de bajo costo, (que actualmente se siguen usando en las puertas de las neveras, por ejemplo), se han alcanzado valores de $(BH)_{\text{máx}}$ de hasta 10,5 MGOe y temperaturas críticas de hasta 400°C [1.4]. Los Alnicos no son aceros, no contienen carbono, no forman o contienen martensita, y por lo tanto su dureza magnética es totalmente diferente a la de los aceros. Todos los Alnicos son frágiles y por lo tanto deben ser trabajados en caliente, aunque comercialmente se obtienen por colada de la aleación líquida, o por procesamiento de polvos metálicos sinterizados.

Aparecieron entre los años 1950 y 1960 las ferritas cerámicas (de Bario y de Estroncio), estas tienen menores valores de $(BH)_{\text{máx}}$ (hasta los 4,0 MGOe) y temperaturas críticas (no mayores a los 200°C) que los Alnico [1.4]. Las ferritas tienen un dominio importante del mercado de imanes permanentes, constituyendo la mayor fracción del tonelaje mundial en imanes permanentes [1.5], esto se debe principalmente a los bajos costos y a las propiedades magnéticas suficientemente buenas. Las ferritas de Bario ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) son obtenidas por la mezcla de carbonato de Bario (BaCO_3) con Fe_2O_3 y llevadas a 1200°C para formar ferrita, este material posteriormente es molido con bolas para reducir el tamaño de las partículas, se prensan en seco en un troquel y se sinterizan a 1200°C, el imán resultante tiene un tamaño de grano de aproximadamente 1 μm . Las ferritas de Bario habitualmente cristalizan en forma de platos planos u hojuelas, con el eje c perpendicular al vector normal al plano de las hojuelas. Estas ferritas deben su dureza magnética a la anisotropía cristalina que adquieren al prensar en húmedo (se usa el medio líquido para que la alineación de las partículas en suspensión sea más fácil) las partículas en presencia de un campo magnético, se busca alinear el eje c con el campo aplicado, que está a lo largo del eje de compresión. El producto final es un imán cilíndrico con el eje fácil paralelo al eje del cilindro [1.4].

1.2 Imanes de Tierras raras

Los imanes permanentes han evolucionado desde el Alnico, pasando por las ferritas cerámicas hasta los imanes de tierra-rara de SmCo_5 y los más recientemente descubiertos súper imanes de NdFeB . La mayoría de los elementos químicos de tierras raras, cuyos números atómicos están entre 59-70, son ferromagnéticos, con una gran anisotropía magnética, pero sus temperaturas de Curie desafortunadamente están por debajo de la temperatura ambiente. Con estos elementos de tierras raras se forman compuestos intermetálicos al ser combinados con metales de transición como el Fe, Co y Ni. Estas aleaciones mantienen la anisotropía de las tierras raras, que principalmente se debe a la capa electrónica 4p, siendo una propiedad intrínseca del átomo más que de su entorno [1.4-1.5]; con la adición de estos metales de transición la temperatura de Curie de estas nuevas aleaciones se encuentra por encima de la temperatura ambiente.

Estos imanes permanentes de tierras raras son muy superiores a cualquiera de los Alnicos o las ferritas cerámicas, con valores para el producto $(BH)_{\text{máx}}$ que pueden llegar hasta los 18 MGOe para el SmCo_5 y llegar incluso a los 60 MGOe para el NdFeB [1.6]. Estos súper imanes fueron descubiertos en este mismo orden, el SmCo_5 fue desarrollado por la GE ResearchLab., en Schenectady, New York (USA) en el año 1970, mientras que el $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}^2$ descubierto casi simultáneamente por la Sumitomo (Japón) y la GM (USA) hacia el año 1982. Estos valores grandes del producto $(BH)_{\text{máx}}$, además de un fuerte campo coercitivo (H_c), han permitido la reducción de los dispositivos en los que los súper imanes son empleados, entre ellos auriculares de alta fidelidad, generadores, parlantes, así como motores, servo motores y discos duros.

1.3 Antecedentes

En el Grupo de Investigación Metalurgia Física y Teoría de Transiciones de Fase (GMFTF) de la Universidad del Valle, se han llevado a cabo una serie trabajados de investigación de las propiedades magnéticas y estructurales de los compuestos de NdFeB con adición de otros elementos, por ejemplo, se han estudiado las propiedades magnéticas y estructurales de

² Normalmente se escribe así a pesar de que su mayor constituyente es el Fe.

aleaciones de $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76-x}\text{Ni}_x\text{B}_8$ al variar la concentración para valores de $x= 0, 2.5, 5.0, 7.5$ y 10.0% at. de Ni [1.7], se encuentran así la fase tetragonal dura $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ y la fase paramagnética $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$, además se muestra que los parámetros de red no varían a medida que aumenta la cantidad de níquel, aunque si disminuye el comportamiento magnéticamente duro.

Análogamente se ha llevado a cabo un estudio con el mismo sistema $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76-x}\text{Ni}_x\text{B}_8$ al variar la concentración para valores de $x = 0, 10.0, 20.0$ y 25.0% at. de Ni [1.8], encontrando resultados análogos para las fases magnéticas tetragonal dura $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ y la fase paramagnética $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$. Además de estas dos fases se encontraron las fases de hierro alfa, y NdNi_2 , la primera aumenta su contribución con el aumento en la concentración de níquel, mientras que el tamaño de cristalito y el aporte de la fase tetragonal dura disminuyen con el aumento de la concentración de níquel.

En otro de los trabajos llevados a cabo en el grupo se estudió el sistema $\text{Nd}_{16}(\text{Fe}_{76-x}\text{Co}_x)\text{B}_8$ con $x= 0, 10.0, 15.0$ y 20.0% at. de Co [1.9], con lo que se busca confrontar resultados con el trabajo comentado en el párrafo anterior. En este estudio se varía la concentración de cobalto y se encuentra nuevamente la fase magnéticamente dura $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ y la fase paramagnética $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$, cuando la concentración de cobalto se encuentra por encima del 10% aparece la fase CoO .

En los tres trabajos de investigación comentados anteriormente, se utilizan técnicas de caracterización estructural y magnética como la Difracción de Rayos X (DRX), medidas de Espectroscopia Mössbauer de Transmisión (EMT) y medidas magnéticas con Magnetómetro demuestra Vibrante. En cada uno de los trabajos reportados están los respectivos resultados que no se van a discutir aquí con mayor detalle.

Es sabido que los compuestos de NdFeB pueden ser producidos por diferentes técnicas, entre ellas está el melt-spinning, que consiste de una rueda de Cu o tambor que es enfriada internamente normalmente con agua o nitrógeno líquido y sobre la cual se deja caer un fino chorro de material fundido mientras la rueda gira a una alta velocidad, la rata de enfriamiento está entre 10^4 - 10^7 K/s [1.10]. Otra de las técnicas para obtener estos compuestos es el magnetron

sputtering, se crean con esta técnica películas delgadas al depositar el material sobre un sustrato vía la pulverización de la muestra a través de los iones energéticos de un plasma [1.11-1.12].

1.4 Propósito del trabajo

En los últimos años la producción de imanes permanentes de tierras raras ha crecido enormemente, así que la demanda por los elementos que los componen ha sido llevada al extremo y se espera que para los próximos años siga creciendo. Una de las desventajas que presentan los súper imanes de tierras raras, es que el mercado mundial es casi controlado en su totalidad por China, ya que en su territorio se encuentran los más grandes yacimientos de estos elementos. Es bien conocido el litigio que emprendieron en el 2012 La Unión Europea, Japón y Estados Unidos contra la República Popular China, por las restricciones y trabas para la exportación de elementos de tierras raras, esto ha hecho que la Organización mundial de Comercio (OMC) intervenga y demande al gigante Asiático por imponer cuotas estrictas de exportación, lo que ha producido que los precios de las tierras raras se disparen dando una ventaja de precio (para los industriales chinos), que ha sido catalogada como injusta por los demandantes.

En la búsqueda de sortear estas dificultades que tiene la utilización de los elementos constituyentes de los imanes de tierras raras (precio-monopolio), se hace necesario la utilización de otros elementos que tengan iguales o mejores propiedades magnéticas, o la optimización de los elementos que actualmente constituyen los imanes de tierras raras, lo que puede permitir utilizar menos contenido de tierras raras en los imanes permanentes. En este sentido el proyecto de investigación que se propone en este documento está encaminado en esta última tendencia, investigar si la separación por tamaño medio de partícula (para las muestras tamizadas) y la molienda de polvos de NdFeB asistida por surfactantes, mejora las propiedades magnéticas de los compuestos de NdFeB y de este modo se podría utilizar menores cantidades de tierras raras para obtener el mismo desempeño, logrando así, sacar el mayor provecho de los insumos que son constituidos por tierras raras.

REFERENCIAS

- [1.1] Hecht, E. and P.F.G. Díaz. (1987). Física en perspectiva. Addison-Wesley Iberoamericana.
- [1.2] Platon. Ion: o de la poesía. Editorial Minimal.
- [1.3] Taguena, J & Martina E. (2001) De la brújula al espín: el magnetismo. Fondo De Cultura Economica USA.
- [1.4] Cullity, B. D. & Graham, C. D. (2011) Introduction to Magnetic Materials. 2011: Wiley & Sons.
- [1.5] O'Handley, R. C. (2000) Modern Magnetic Materials: Principles and Applications. Wiley.
- [1.6] Matsuura, Y. (2006). Recent development of Nd–Fe–B sintered magnets and their applications. Journal of magnetism and magnetic materials, 303(2), 344-347.
- [1.7] Jiménez, J. M., Vélez, G. Y., Zamora, L. E., & Pérez, G. A. (2012) Structural and magnetic properties study of $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76-x}\text{Ni}_x\text{B}_8$ Alloys with low Ni contents. Revista Momento, Universidad Nacional de Colombia.; *núm. 44; 11-21*
- [1.8] Ruiz, E. (2013). Efecto de altas concentraciones de níquel en las propiedades magnéticas y estructurales de la aleación $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ (Tesis de pregrado). Universidad del Valle, Valle del Cauca, Colombia.
- [1.9] Trujillo, S. (2014). Efecto del Ni y el Co en las propiedades magnéticas y estructurales de imanes permanentes nano-estructurados de NdFeB. (Tesis de Maestría). Universidad del Valle, Valle del Cauca, Colombia.
- [1.10] Cahn, R. W., Haasen, P. (1996). Physical Metallurgy. North Holland.
- [1.11] Kelly, P. J., & Arnell, R. D. (2000). Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. Vacuum, 56(3), 159-172.
- [1.12] Tao, L., Li, H., Shen, J., Qiao, K., Wang, W., Zhou, C. & Tang, Q. (2015). Corrosion resistance of the NdFeB coated with AlN/SiC bilayer thin films by magnetron sputtering under different environments. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 375, 124-128.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En este apartado se hace una revisión de las generalidades de las propiedades magnéticas de los cuerpos, comenzando por el paramagnetismo, el ferromagnetismo, además del antiferromagnetismo [2.1-2.3]. Igualmente, se revisan las características de los materiales magnéticamente duros y blandos, así como los conceptos subyacentes a los ciclos de histéresis. Finalmente se examinan las propiedades que presentan los imanes de NdFeB.

2.1 Introducción al magnetismo

Como se estableció en el apartado anterior, posiblemente el primer momento en el que el hombre entró en contacto con la propiedad magnética de la materia fue allá por el siglo V antes de Cristo, cuando Tales observó en la magnetita la propiedad de atraer algunos metales. Pasado mucho tiempo después, cerca realmente a nuestra época, se pudo saber cuál es realmente el proceso por el que se producen las interacciones magnéticas (explicación desde la mecánica cuántica). Han existido muchos científicos, cada uno aportando su arduo trabajo para poder llegar a la comprensión actual de esta característica que presenta la materia. Esta propiedad que está presente en toda la materia tiene su origen en los átomos y para ser más precisos, en sus constituyentes.

Hay tres contribuciones atómicas al magnetismo, la primera es debida al movimiento del electrón de carga $-e$ alrededor del núcleo atómico, esto origina el momento magnético orbital μ_L , en este caso, el movimiento del electrón alrededor del núcleo se puede ver como una espira de corriente y esto genera un momento magnético, que es perpendicular al plano del movimiento del electrón. La segunda contribución tiene su origen en la propiedad mecánico cuántica del espín del electrón μ_s , y finalmente los núcleos de los átomos pueden presentar también un espín nuclear, que genera un momento magnético nuclear μ_n , a diferencia del espín electrónico, el espín nuclear tiene un valor mucho menor y por eso en muchos casos se puede considerar sólo las dos primeras contribuciones.

El momento magnético total del átomo es la suma vectorial (teniendo en cuenta que estos están cuantizados) de estas tres magnitudes: momento magnético orbital total, momento magnético de espín electrónico total y momento magnético del espín nuclear. Según se den las orientaciones de los momentos magnéticos se pueden presentar los fenómenos de diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo y ferrimagnetismo. Cuando las capas electrónicas están llenas los momentos magnéticos orbitales y de espín de los electrones se orientan de modo que se cancelan entre ellos, el átomo no presenta momento magnético neto y por lo tanto exhibe un comportamiento diamagnético. Mientras que, si las capas electrónicas están parcialmente llenas, la anulación de los momentos magnéticos es parcial y el átomo presenta un momento magnético neto de espín (ya que el orbital es mucho menor), se pueden presentar los fenómenos de paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo y ferrimagnetismo.

Las propiedades magnéticas de una sustancia, además de depender de la estructura atómica y de los momentos magnéticos, también dependen de parámetros externos como la temperatura, la presión, el trabajo mecánico, entre otros. Estos parámetros hacen que varíen drásticamente las propiedades magnéticas del material, e incluso una variación pequeña de la composición (la adición de un elemento aleante o dopante) hace que la interacción de los momentos magnéticos varíe y así, las propiedades magnéticas del material. Además de las formas de magnetismo mencionadas arriba, los materiales también pueden presentar los fenómenos de súper paramagnetismo y vidrio de espín, todas estas formas de magnetismo dependen fuertemente de la composición y de la temperatura y son caracterizados por la permeabilidad magnética del material μ , la susceptibilidad magnética χ_m y la magnetización \mathbf{M} . A continuación, se hace una descripción general de algunos de los tipos de magnetismo.

2.1.1 Paramagnetismo

Este fenómeno se presenta en algunos materiales debido a la existencia de momentos magnéticos libres (espines u orbitales) no interactuantes entre sí, que tienden a alinearse en presencia de un campo magnético externo. Esto es debido a la cancelación incompleta de los momentos magnéticos que en ausencia de campo magnético tienden a orientarse al azar. Según la teoría de

Langevin, en ausencia de un campo magnético externo, los momentos magnéticos tienden a orientarse aleatoriamente y por lo tanto, no se presenta una magnetización en el material, pero al colocarse un campo magnético externo, los momentos magnéticos tienden a orientarse en la dirección del campo y el material exhibirá una magnetización inducida. Una forma de medir esta respuesta del material al campo magnético externo aplicado es la susceptibilidad magnética χ_m , que se define como la magnetización en unidad de campo aplicado, es decir

$$\chi_m = \frac{M}{H} \quad (2.1)$$

Siendo H la magnitud del campo magnético aplicado y M la magnitud de la magnetización inducida en el material. La susceptibilidad χ_m de las sustancias paramagnéticas fue medida sistemáticamente por Curie, quien verificó que la susceptibilidad y la temperatura tienen una variación inversamente proporcional entre sí

$$\chi_m \equiv \frac{C}{T} \quad (2.2)$$

Con C una constante que depende de las propiedades del material, y T la temperatura absoluta en kelvin. Sin embargo, Weiss demostró que la ley de Curie es un caso especial de la expresión más general

$$\chi_m \equiv \frac{C}{T - \theta} \quad (2.3)$$

Esta expresión se denomina la ley de Curie-Weiss, donde θ es una constante con unidades de temperatura absoluta y es característica de cada sustancia. Así, cuando a un material paramagnético se le aplica un campo magnético externo, existe una competencia entre el campo aplicado y la agitación térmica, el primero trata de orientar los momentos magnéticos en la dirección del campo, mientras que el último trata de mantenerlos orientados al azar, con lo que la susceptibilidad magnética resulta menor.

2.1.4 Ferromagnetismo y Antiferromagnetismo

En algunos materiales se observa magnetización aún en ausencia de campo magnético externo, es decir, estos materiales presentan una magnetización espontánea y reciben el nombre de materiales ferromagnéticos. Entre los materiales que presentan ferromagnetismo está el hierro alfa o ferrita, el níquel Ni (símbolo químico), el cobalto Co y las tierras raras. Weiss estableció que para un material ferromagnético se satisfacen dos condiciones. La primera es que exista una magnetización espontánea en el material, esta magnetización se observa por debajo de cierta temperatura (temperatura de Curie), y la primera explicación fue dada a través del campo molecular propuesto por Weiss. Así, arriba de la temperatura de Curie la agitación térmica es superior al campo molecular y por lo tanto el material no tendrá un comportamiento ferromagnético, mientras que debajo de la temperatura de Curie, la contribución del campo molecular será mayor a la contribución térmica y de este modo los momentos magnéticos tenderán a orientarse en la dirección de este campo.

La segunda condición propuesta por Weiss es que existan dominios magnéticos, estos son divisiones del material en regiones en donde la magnetización local se encuentra saturada M_s , pero la orientación de los diferentes dominios es aleatoria. Produciendo una magnetización neta igual a cero y con esto, el proceso de magnetización del material se genera por la alineación de los dominios magnéticos en la dirección del campo aplicado.

Posteriormente, Heisenberg ofreció una explicación al campo molecular de Weiss desde el marco de la mecánica cuántica, de esta manera, este campo molecular era causado por fuerzas de intercambio entre los espines de los átomos. A cierta distancia entre dos pares de átomos, estos experimentan fuerzas de atracción y repulsión electrostáticas, adicionalmente a estas fuerzas se presenta una fuerza no clásica llamada fuerza de intercambio, esta fuerza es producto de la interacción entre los espines de los dos átomos en cuestión.

Asociada a esta interacción mecánico cuántica se tiene la energía de intercambio, esta energía de intercambio depende de la orientación relativa de los espines de los electrones de átomos diferentes. Para los átomos con sub índices i, j la energía de intercambio está dada por

$$E_{ex} = -\sum_{i,j} J_{ex} S_i S_j \cos \phi \quad (2.4)$$

Donde J_{ex} es la integral de intercambio, S_i y S_j son los espines electrónicos de los átomos i y j respectivamente y ϕ es el ángulo que forman los dos espines. La integral de intercambio desempeña un papel fundamental en el ferromagnetismo. Si J_{ex} es positiva el mínimo de energía se logra cuando los espines son paralelos, es decir, cuando ϕ es cero y así, el sistema tiene una fase ferromagnética. Cuando J_{ex} es negativa, entonces el mínimo de energía se alcanza cuando los dos espines son anti paralelos, es decir, cuando ϕ es 180 grados y se tiene así una fase antiferromagnética. Para el caso de una molécula de hidrogeno el cálculo de la energía de intercambio es posible hacerlo, pero, cuando el sistema se hace más grande e incluso los átomos en consideración tienen número atómico mayor, el problema se vuelve muy complejo de resolver, por no decir imposible.

La curva de Bethe-Slater (figura 2.1) nos permite ver como se relaciona la integral de intercambio (la energía de intercambio) con el ferromagnetismo y antiferromagnetismo. En este caso, la integral de intercambio se grafica en función del cociente r_a/r_{3d} donde r_a es el radio atómico y r_{3d} el radio del orbital 3d (el alineamiento de los espines de algunos de los electrones del orbital 3d es el responsable del ferromagnetismo en los átomos de hierro, cobalto y níquel).

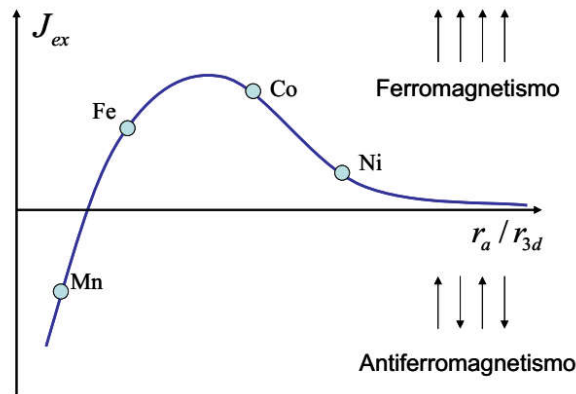


Figura 2.1. Curva de Bethe – Slater [2.2].

El diámetro de los átomos es $2r_a$ y éste es también la distancia de separación de los centros de los átomos (ya que los átomos de un sólido se consideran en contacto uno con otro), si dos átomos de la misma clase se acercan cada vez más, pero sin ningún cambio en los tamaños de los orbitales 3d, la relación r_a/r_{3d} disminuirá, cuando esta razón es grande, J_{ex} es pequeño y positivo. A medida que la relación disminuye y los electrones 3d se acercan unos a otros más estrechamente, la interacción positiva de intercambio se hace más fuerte (favoreciendo espines paralelos) y luego disminuye a cero. Una disminución adicional en la distancia interatómica trae los electrones 3d tan cerca que sus espines deben, de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, hacerse antiparalelos (J_{ex} negativo). Esta condición se llama antiferromagnetismo.

El ferromagnetismo se encuentra en aleaciones binarias y ternarias de Fe, Co y Ni con otros elementos y también en aleaciones que no contienen elementos ferromagnéticos. Si se tiene en cuenta la teoría del estado sólido, los electrones de un átomo se ubican en niveles electrónicos (s, p, d,...) cada uno tiene la opción de ubicar electrones en subniveles (de acuerdo al principio de exclusión de Pauli), pero cuando los átomos forman estructuras cristalinas los niveles de energía (de igual modo los orbitales atómicos) se solapan y se forman las bandas de energía. De este modo, en el marco de la teoría de bandas existen tres criterios para que un material presente ferromagnetismo:

1. Los electrones responsables deben estar en bandas parcialmente llenas para que existan niveles de energía disponibles y los electrones con espines no apareados puedan moverse a estos niveles de energía.
2. La densidad de los niveles en la banda debe ser alta, permitiendo que los niveles de energía puedan estar suficientemente cerca entre sí, de modo que casi se formen niveles de energía continuos y así, el aumento de energía causado por la alineación de los espines sea pequeño.
3. Los átomos deben estar a la distancia correcta entre sí, de modo que la fuerza de intercambio pueda hacer que los espines electrónicos del nivel de energía d en un átomo se alineen con los espines en un átomo vecino

2.2 Respuesta de los materiales a un campo magnético

Las propiedades magnéticas de los materiales no solamente se pueden caracterizar por alguno de los comportamientos magnéticos mostrados anteriormente (paramagnetismo, ferromagnetismo, diamagnetismo, antiferromagnetismo, etc.), sino por la magnetización \mathbf{M} que exhiban al estar en presencia de un campo magnético externo \mathbf{H} . A continuación, se describe la respuesta de los materiales a los campos magnéticos, es decir la magnetización \mathbf{M} en función del campo aplicado \mathbf{H} , que corresponde a los llamados ciclos de histéresis.

2.2.1 Ciclos de Histéresis

Un material ferromagnético se magnetiza fácilmente en presencia de un campo magnético externo \mathbf{H} , además, esta magnetización puede permanecer (magnetización de remanencia \mathbf{M}_r) incluso si el campo \mathbf{H} es retirado. Así, una parte de la energía asociada al campo \mathbf{H} es utilizada para alinear algunos de los dominios magnéticos que inicialmente estaban orientados aleatoriamente (y por tanto no se presentaba una magnetización neta). En el momento en el que el campo \mathbf{H} comienza alinear los dominios magnéticos, en el material se presenta una magnetización neta y por lo tanto un momento magnético total. Esta magnetización tiende a desaparecer a medida que la temperatura aumenta, y para cierta temperatura, llamada temperatura de Curie (también llamada temperatura crítica) T_c , la magnetización en el material desaparece, el material deja de ser ferromagnético y pasa a ser un material paramagnético.

En un ciclo de histéresis se pueden apreciar de manera sencilla las características macroscópicas de un material ferromagnético, en la figura 2.2 se muestra un ciclo de histéresis y algunos de los parámetros característicos como la magnetización de saturación \mathbf{M}_s , el campo coercitivo \mathbf{H}_c y la magnetización remanente \mathbf{M}_r .

Al aplicar un campo magnético creciente a una sustancia ferromagnética que inicialmente se encuentra desmagnetizada, la magnetización de la sustancia aumenta hasta que todos los momentos magnéticos se alinean en la misma dirección del campo externo aplicado \mathbf{H}_+ (tomando esta dirección como positiva), se observa esto en la figura 2.2 (la curva que va del punto \bullet al

punto **a**). Al valor que alcanza la magnetización en el punto **a**, se le conoce como magnetización de saturación, M_s . Cuando el campo externo H_+ se disminuye hasta cero, la sustancia no se desmagnetiza en su totalidad, sino que queda una magnetización mostrada en el punto **b**, a esta magnetización retenida en la muestra se le conoce como magnetización de remanencia M_r . Ahora, al aplicar el campo externo H_- pero en la dirección opuesta, el material se va desmagnetizando hasta que finalmente la magnetización es cero. Al valor del campo H_- necesario para que la magnetización de la sustancia sea cero (marcado en el punto **c**) se le conoce como campo coercitivo H_c .

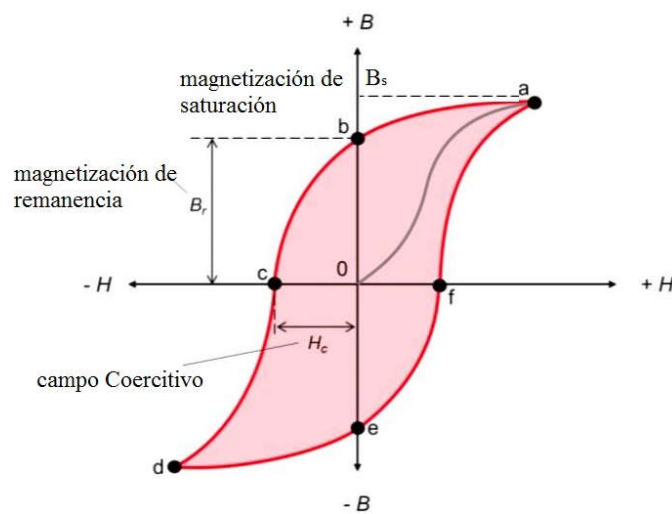


Figura 2.2. Ciclo de histéresis de un material ferromagnético.

Ahora si se sigue aumentando el campo externo H_- los momentos magnéticos se alinean todos en la dirección que ahora toma el campo y por lo tanto se llega a una nueva condición de saturación, (marcado por el punto **d**). Disminuyendo ahora el campo aplicado H_- hasta cero, entonces se observa nuevamente que la magnetización de la sustancia no se hace cero, hay una magnetización de remanencia $-M_r$ rotulada por el punto **e**. Ahora si se aplica el campo H_+ en la dirección positiva se logra que la magnetización de la sustancia sea cero y aumentando aún más el campo H_+ se llega a la condición de saturación donde todos los momentos magnéticos se encuentran en la dirección del campo aplicado, cerrando de esta manera el ciclo de histéresis (camino **e-f** y **f-a** respectivamente). En el ciclo de histéresis de una sustancia ferromagnética se aprecia disipación de la energía, debido a que parte de la energía suministrada por el campo aplicado es usada en cada ciclo para orientar los momentos magnéticos y mover las paredes de

dominio y hacer que el material sea un mono dominio cuando se alcanza la saturación magnética, en este caso el área encerrada por el ciclo de histéresis es proporcional a esta energía disipada.

De acuerdo a las propiedades mostradas en los ciclos de histéresis, los materiales ferromagnéticos se pueden clasificar en dos tipos, materiales magnéticamente blandos (MMB) y materiales magnéticamente duros (MMD), los primeros tienen una gran facilidad para ser magnetizados y desmagnetizados al aplicarse un campo externo \mathbf{H} , presentan también un ciclo de histéresis alto y estrecho, lo que produce poca pérdida de energía por ciclo. Sus valores de campo coercitivo o coercitividad son muy pequeños, del orden de 30 Oe y tienen una permeabilidad alta. Con estas características los MMB alcanzan la saturación aún con campo magnéticos pequeños. Ejemplos de materiales magnéticamente blandos son las aleaciones de Fe-Al, Fe-Ni, y Fe-Si.

Los materiales magnéticamente duros se caracterizan por tener un campo coercitivo grande, así como una alta remanencia, es decir, presentan un ciclo de histéresis ancho y alto. Los materiales duros, al tener un gran campo coercitivo hace que sean difíciles de magnetizar y desmagnetizar, por lo tanto, son usados principalmente como imanes permanentes. Aleaciones de ALNICO (familia de aleaciones de los elementos Fe, Ni, Al y Co), aleaciones de tierras raras, las ferritas de Bario, así como las aleaciones de NdFeB son considerados como materiales magnéticamente duros. Otra de las características de los MMD es la densidad de energía magnética o el máximo producto de la inducción magnética \mathbf{B} y la intensidad magnética \mathbf{H} , $(\mathbf{BH})_{\text{máx}}$ que se calcula a partir de los valores que toman la inducción magnética \mathbf{B} y el campo aplicado \mathbf{H} en el segundo cuadrante del ciclo de histéresis. Para los imanes de NdFeB se han encontrado valores para esta densidad de energía magnética de hasta los 60 MGOe.

2.3 Características de los imanes de NdFeB

Los imanes de neodimio se han convertido en los mejores imanes permanentes desde el descubrimiento de la fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ en el año 1982. Los polvos de NdFeB normalmente presentan varias fases, entre ellas, y como fase mayoritaria, la fase ferromagnética $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ que corresponde a una estructura tetragonal con grupo espacial $P4_2/mnm$, con 68 átomos por celda

unitaria [2.4-2.5]. También se ha identificado la fase paramagnética $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ que corresponde a una estructura tetragonal y grupo espacial Pccn ortorrómbica [2.6-2.9], en algunas investigaciones se han encontrado la fase del hierro alfa ($\alpha\text{-Fe}$) [2.8-2.9] y la fase Fe_2B [2.10].

La estructura de la celda unitaria de la fase mayoritaria $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ se muestra en la figura 2.3, en ésta se observa una simetría tetragonal. Hay seis sitios cristalográficamente no equivalentes para los átomos de hierro, denotados por $16k_1$, $16k_2$, $8j_1$, $8j_2$, $4e$ y $4c$, además, hay dos sitios diferentes para los átomos de neodimio denotados por $4f$ y $4g$, y un sitio $4g$ para el boro.

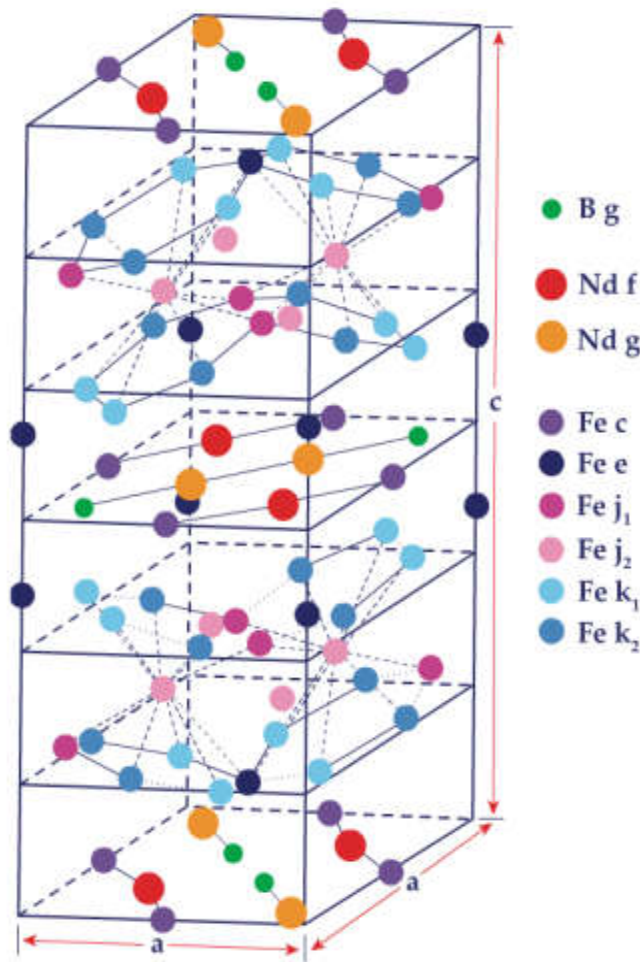


Figura 2.3. Estructura de la celda unitaria de la fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

REFERENCIAS

- [2.1] O'Handley, R. C. (2000). *Modern magnetic materials: principles and applications*. Wiley.
- [2.2] Cullity, B. D., & Graham, C. D. (2011). *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons.
- [2.3] Chen, C. W. (2013). *Magnetism and metallurgy of soft magnetic materials*. Courier Corporation.
- [2.4] Herbst, J. F., Croat, J. J., Pinkerton, F. E., & Yelon, W. B. (1984). Relationships between crystal structure and magnetic properties in Nd₂Fe₁₄B. *Physical Review B*, 29(7), 4176
- [2.5] Yu, L. Q., Liu, R. S., Dong, K. T., & Zhang, Y. P. (2012). Key techniques for ultra high performance sintered Nd–Fe–B magnets preparation. *Transworld Research Network*. Retrieved February, 10, 2014.
- [2.6] Malfliet, A., Cacciamani, G., Lebrun, N., & Rogl, P. (2008). Boron–iron–neodymium. In *Iron Systems, Part 1* (pp. 482-511). Springer Berlin Heidelberg.
- [2.7] Jiménez, J. M., Vélez, G. Y., Zamora, L. E., & Pérez, G. A. (2012) Structural and magnetic properties study of Nd₁₆Fe_{76-x}Ni_xB₈ Alloys with low Ni contents. *Revista Momento*, Universidad Nacional de Colombia.; núm. 44; 11-21
- [2.8] Ruiz, E. (2013). Efecto de altas concentraciones de níquel en las propiedades magnéticas y estructurales de la aleación Nd₁₆Fe₇₆B₈ (Tesis de pregrado). Universidad del Valle, Valle del Cauca, Colombia.
- [2.9] Trujillo, S. (2014). Efecto del Ni y el Co en las propiedades magnéticas y estructurales de imanes permanentes nano-estructurados de NdFeB. (Tesis de Maestría). Universidad del Valle, Valle del Cauca, Colombia.
- [2.10] Simeonidis, K., Sarafidis, C., Papastergiadis, E., Angelakeris, M., Tsiaoussis, I., & Kalogirou, O. (2011). Evolution of Nd₂Fe₁₄B nanoparticles magnetism during surfactant-assisted ball-milling. *Intermetallics*, 19(4), 589-595.

3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En esta sección se describen las técnicas experimentales que fueron utilizadas para caracterizar los polvos de NdFeB. Se tienen dos tipos de muestras, los polvos que fueron separados por tamices y los polvos preparados por molienda mecánica asistida por surfactante. Además de describir estas técnicas experimentales, también se van a revisar los elementos conceptuales subyacentes a cada técnica, adicionalmente se describirá la forma de preparación de las muestras.

3.1 Difracción de rayos X

Los rayos X son radiación electromagnética de alta energía (frecuencia) y por tanto longitudes de onda corta. Los rayos X fueron descubiertos por en 1895 por Roentgen, éste los denominó así porque su naturaleza era desconocida en ese entonces [3.1]. El espectro de los rayos X tiene dos aportes, una contribución continua y una discreta (o espectro característico). La primera contribución se origina cuando electrones muy energéticos son desacelerados y se hacen colisionar con un blanco metálico, y según se sabe de la mecánica clásica, una carga desacelerada emite radiación. De este modo, el choque de los electrones, con diferentes energías, con el blanco metálico produce un espectro continuo de radiación llamada, radiación de frenado.

En el caso en el que algunos electrones acelerados en el tubo de rayos X tengan cierta energía crítica y pasen cerca de alguna de las capas internas de los átomos del material del blanco, este electrón incidente puede remover un electrón de estas capas internas, dando lugar a una vacancia en la estructura electrónica del átomo del material del blanco. Este átomo excitado es inestable, y por lo tanto tiende a volver a su estado de mínima energía, así, un electrón de las capas electrónicas externas ocupa la vacancia (dejando una vacancia en una capa superior que puede ser también ocupada por otro electrón que se encuentre en una capa más externa) y en esta transición emite un fotón de energía igual a la diferencia de las energías de las dos capas (recordar que hay reglas de selección para discriminar las transiciones permitidas). Esta radiación x emitida se observa como un pico (o picos de acuerdo a la cantidad de transiciones que se produzcan) adicional al espectro continuo de radiación x emitida. Este espectro característico se utiliza para la difracción de rayos X, ya que su energía está bien definida y por

lo tanto es casi monocromático (se utilizan monocromadores y filtros para separar la radiación característica deseada de la continua y de las otras características).

3.1.1 Ley de Bragg

Después de que los rayos X son producidos, estos son colimados hacia la muestra que se quiere estudiar. Los rayos X son difractados por los electrones que rodean los átomos de la muestra, porque su longitud de onda es del mismo orden de magnitud que el radio atómico. Los rayos X que emergen tras esta interacción tienen información sobre la posición, tipo de átomos encontrados en su camino, y además, detallan la estructura cristalina. Los cristales, debido a su estructura periódica, dispersan elásticamente los rayos X y los amplifican en cierta dirección del espacio por interferencia constructiva, produciendo de esta manera un patrón de difracción.

La difracción puede producirse cuando la radiación monocromática incide sobre una sustancia que presenta estructura cristalina, este ordenamiento de los átomos de la sustancia objeto de estudio, permite que los rayos X se reflejen e interfieran posteriormente en una dirección de manera constructiva. En la figura 3.1 se aprecia la geometría para que el fenómeno de difracción se produzca, a esta se le conoce como condición de Bragg y se explica a continuación [3.2, 3.3].

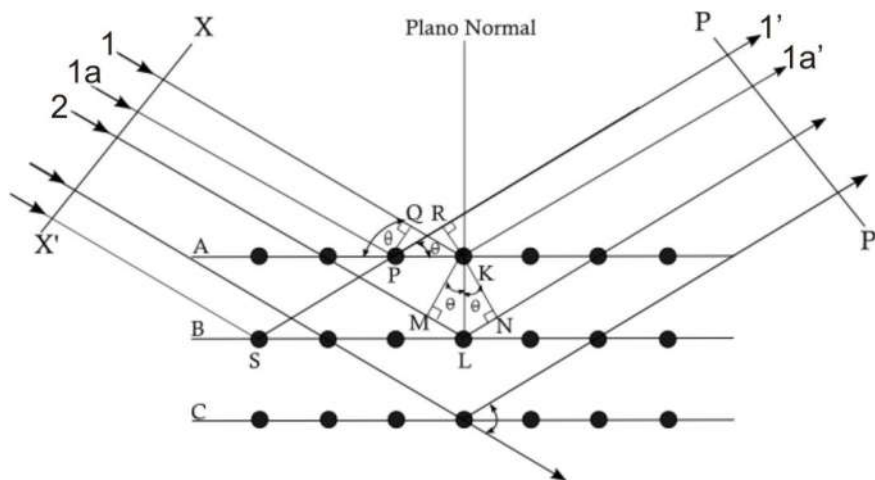


Figura 3.1. Geometría de la ley de Bragg.

Sea una estructura cristalina en la que se presente un ordenamiento de los átomos como se muestra en la figura 3.1, en ella se hace incidir rayos X (también se podría incidir electrones o neutrones) con un ángulo de inclinación θ respecto a una familia de planos que son paralelos en el cristal, estos planos se definen por índices de Miller (hkl) y están separados una distancia d (distancia entre los puntos **K** y **L**, de acuerdo a la figura). Si las reflexiones son elásticas, entonces se presentará interferencia constructiva cuando la diferencia de camino (distancia entre los puntos **M** y **L** más la distancia entre los puntos **L** y **N**) entre dos rayos es un número entero de longitudes de onda. Es decir,

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (3.1)$$

Donde n es un entero positivo llamado orden de la reflexión, d es la distancia entre dos planos adyacentes, esta distancia depende implícitamente de los índices de Miller (hkl) y de los parámetros de red, y λ es la longitud de onda de la radiación incidente, finalmente θ es el ángulo que forman la radiación incidente y los planos de reflexión.

Un patrón de difracción o comúnmente llamado difractograma de rayos X, consiste en el registro de la intensidad medida (cuentas) por un detector de radiación cuando es barrido el ángulo θ . Un difractograma de rayos X depende fuertemente de la estructura que presente la sustancia radiada, por lo que esta técnica arroja información importante que permite caracterizar materiales. Así, se puede determinar que estructura cristalina está formando el sólido (FCC, BCC entre otras), al igual que los valores de los parámetros de red, y con la altura de los picos además de indicar la intensidad de la radiación difractada (en condición de Bragg), también permite saber la contribución de cierta fase cristalina en la muestra radiada. El ancho a altura media del pico de difracción sirve para determinar el grado de orden y si existe microtensiones en la muestra, entre otros parámetros que se pueden determinar con los valores obtenidos del difractograma.

3.1.2 Difractómetro de polvo

Entre las características más importantes de un difractómetro de polvo están: el tubo donde se generan los rayos X, (este no se muestra en la figura 3.2, estaría a la izquierda en la figura) porta-muestras, detector, y dos colimadores (controlan la convergencia de la radiación X).

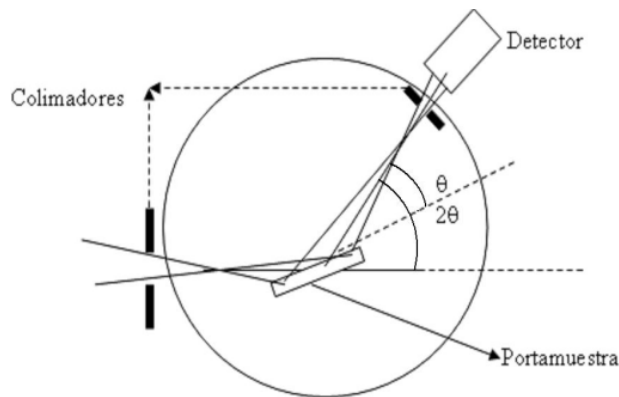


Figura 3.2. Diagrama de un difractómetro de polvo.

El detector y el porta-muestras rotan alrededor de un eje perpendicular al plano de la hoja, y mientras el porta-muestras recorre un ángulo θ , el detector recorre un ángulo de 2θ . Los rayos que salen de los colimadores de la izquierda de la figura 3.2, divergen levemente con el fin de que la radiación pueda cubrir toda la muestra. Generalmente las muestras son polvos (cristalinos orientados al azar).

3.2 Magnetometría de Muestra Vibrante

Para determinar algunas de las propiedades magnéticas como la magnetización de saturación, la magnetización de remanecía, así como el campo coercitivo y la densidad de energía magnética $(BH)_{\text{máx}}$, se utilizan los ciclos de histéresis. Para poder medir este ciclo existen diferentes montajes experimentales, la mayoría de las veces, estos montajes consisten de un sistema para medir la fem (fuerza electromotriz) inducida con ayuda de unas bobinas, esta fem aparece por causa de la variación de la magnetización en la muestra cuando se varía el campo externo.

En 1959 Simon Foner en el MIT Lincoln Laboratory [3.3] diseñó un Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM por sus siglas en inglés), que permite medir todos los parámetros magnéticos arriba mencionados. En este VSM se mide la fem inducida en unas bobinas, esta fem se debe al movimiento de la muestra magnetizada cerca del sistema de bobinas. A esta técnica se le conoce como Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM por sus siglas en inglés).

3.2.1 Magnetómetro de Muestra vibrante

En la figura 3.3 se muestra el esquema general de un Magnetómetro de Muestra Vibrante. La muestra **M** se ubica en el extremo de una varilla sujeta a un sistema de vibración (frecuencia cercana a los 80 Hz y amplitud cercana a los 0,1 mm). Perpendicular al movimiento de la muestra se ubica un campo externo uniforme (mientras se mide un punto del ciclo de histéresis), para llevar a cabo la medición de la respuesta magnética de la muestra se ubican dos pares de bobinas, unas cerca de la muestra y que miden la fem inducida generada por la variación de flujo magnético a través de ellas y otro par de bobinas se ubican cerca de una muestra de referencia **R** y que miden la fem inducida por esta referencia. La diferencia entre estas dos fem inducidas es proporcional a la magnetización de la muestra **M**. Este procedimiento se repite para los diferentes valores que puede tomar el campo externo en el ciclo de histéresis [3.4-3.6].

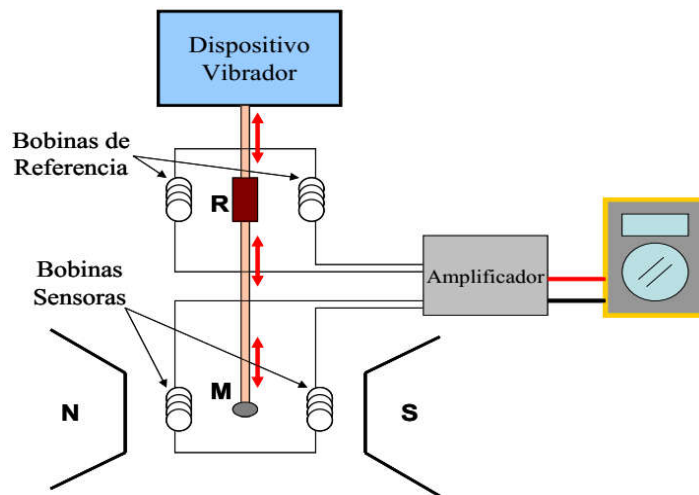


Figura 3.3. Diagrama de un Magnetómetro de Muestra Vibrante.

3.3 Espectrometría Mössbauer

Como en la nube de electrones del átomo, en el núcleo existen también niveles de energía bien definidos (se dice que estos niveles están cuantizados). Supongamos que una fuente radiactiva emite un fotón nuclear de alta energía (desde los keV hasta unos pocos MeV) debido a la transición de un nivel de energía a otro inferior, permitiendo que el núcleo pase a un estado menos excitado (la energía que poseen estos fotones emitidos los cataloga como fotones gamma). Si el proceso inverso ocurre, es decir, el fotón de alta energía es absorbido por un núcleo (se debe cumplir que la energía del fotón debe ser igual a la diferencia entre las energías de dos niveles que puedan presentar transición), quedando de esta manera el átomo en un estado nuclear excitado, se dice que hay un fenómeno de absorción resonante.

Un fotón gamma, emitido por un núcleo de un átomo libre, no puede ser absorbido por un núcleo similar de otro átomo, porque la energía que lleva el fotón no es la energía de la transición requerida (parte de la energía inicial se utilizó para el retroceso del núcleo emisor). Si se da el caso en el que el núcleo emisor forma parte de la red de un sólido, la masa del sistema ahora estará incrementada y por lo tanto la energía consumida en el retroceso será despreciable (conservación del momento). El efecto Mössbauer es el fenómeno en donde hay emisión y absorción de fotones gamma por parte de los núcleos, pero este proceso se da sin pérdida de energía por retroceso, es decir, en el momento de la emisión y de la absorción de los fotones gamma no se excitan modos fonónicos en las dos redes (donde se encuentran inmersos tanto el átomo que emite como el que absorbe el fotón), lo cual se denomina, proceso cero-fonón [3.7].

Para que se pueda presentar este proceso de emisión y absorción de fotones, los núcleos que emiten y absorben deben ser idénticos (además de propiciarse la resonancia sin retroceso). Esta condición puede hacer muy difícil la absorción, ya que en los núcleos que absorben puede haber ciertas interacciones que les permitan absorber radiación gamma de diferente energía, así, aunque los núcleos atómicos sean idénticos, los ambientes en los que se encuentran modifican un poco los niveles de energía y la absorción resonante sin retroceso no se produce. Para corregir este inconveniente y tener absorción resonante sin retroceso, se puede hacer oscilar la fuente radiactiva (núcleos emisores) unidimensionalmente con una velocidad v variable, con esto, se

puede barrer un rango de energía centrada en la energía del núcleo emisor en reposo. Esta energía será mayor que la energía en reposo cuando la fuente se mueva acercándose a la muestra (núcleos que absorben) y menor cuando la fuente se aleje de la muestra, esto es consecuencia del efecto Doppler. Así, la energía del fotón emitido estará en función de la velocidad de la fuente, y se expresa como

$$E = E_0 + \frac{E_0 v}{c} = E_0 + \Delta E \quad (3.2)$$

Donde E_0 corresponde a la energía del fotón emitido cuando se encuentra en reposo la fuente, v es la velocidad de la fuente (positiva cuando se acerca a la muestra y negativa en el caso que se aleje), y c es la velocidad de la luz. ΔE es el cambio de la energía (que puede ser positivo o negativo de acuerdo al signo de la velocidad de la fuente), de esta manera, variando la velocidad de la fuente se puede tener un rango de energía $[E_0 - \Delta E, E_0 + \Delta E]$ que puede permitir absorción resonante sin retroceso, aún en los casos en los que los ambientes energéticos de los núcleos de los átomos que absorben los fotones sea ligeramente diferentes.

3.3.1 Interacciones Hiperfinas

La espectroscopia Mössbauer es una técnica experimental que se basa en el efecto Mössbauer, y un espectro Mössbauer es la gráfica de la intensidad de los fotones gamma transmitidos (espectroscopia Mössbauer de transmisión) o de electrones de conversión interna (espectrometría Mössbauer de electrones de conversión) proveniente de la muestra debido a su excitación por los fotones gamma. La espectroscopia Mössbauer es una técnica de alta resolución (del orden de 10^{-15} eV), y por lo tanto, de un espectro Mössbauer se pueden cuantificar algunos parámetros hiperfinos, más conocidos como parámetros Mössbauer. Estos parámetros son el desvío isomérico (IS o δ), el desdoblamiento cuadrupolar (ΔQ , ΔE_Q , o QS) y el campo hiperfino medio ($\langle H_{if} \rangle$). Estos parámetros Mössbauer tienen su origen físico en las interacciones eléctricas y magnéticas entre el núcleo del átomo que absorbe los fotones gamma y su ambiente químico, así, con estos parámetros se pueden caracterizar las posibles fases que contienen la sustancia y en la

que hay átomos que produce resonancia con los de la fuente. El Hamiltoniano total de la interacción del núcleo en la red cristalina tiene la forma

$$H_{Total} = H_o + U_o + U_1 + \dots + M_1 + \dots \quad (3.3)$$

Donde H_o es el Hamiltoniano de las interacciones diferentes a las hiperfinas (por ejemplo, la interacción de una carga puntual en un potencial electrostático), U_o es la interacción monopolar eléctrica entre el núcleo (considerando su tamaño) y los electrones, U_1 la interacción dipolar eléctrica entre el momento dipolar del núcleo y el campo eléctrico que actúa sobre él, U_2 es la energía debida a la interacción del momento cuadrupolar y el potencial y M_1 es la interacción dipolar magnética entre el momento de dipolo magnético del núcleo y un campo magnético externo a él.

3.3.1.1 Interacciones Eléctricas

La energía total de la interacción electrostática entre un núcleo, con carga eléctrica Ze distribuida sobre el volumen nuclear con una densidad $\rho_n(\mathbf{r})$ en el punto \mathbf{r} y un potencial $V(\mathbf{r})$ debido a las cargas a su alrededor, puede ser expresada en términos clásicos como [3.7]:

$$U = \int \rho_n(\vec{r})V(\vec{r})d\tau \quad (3.4)$$

Donde $\mathbf{r} = (x_1, x_2, x_3)$ son las coordenadas, y $d\tau$ es el diferencial de volumen $dx_1dx_2dx_3$. El origen del sistema de coordenadas se elige de tal forma que coincida con el centro de la carga nuclear (y los términos cruzados de la expansión en serie de Taylor se anulen). La variación del potencial sobre el núcleo no puede ser despreciada, por eso se puede hacer una expansión del potencial en serie de Taylor alrededor del origen, el potencial queda

$$V(\vec{r}) = V_o + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} \right)_0 x_i^2 + \dots \quad (3.5)$$

La primera derivada del potencial es el valor negativo del campo eléctrico, y la segunda derivada se puede expresar como

$$E_i \equiv - \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 \quad \text{y} \quad V_{ii0} \equiv \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} \right)_0 \quad (3.6)$$

Con esta notación se obtiene la energía electrostática como

$$U_{el} = V_0 \int \rho_n d\tau - \sum_{i=1}^3 E_i \cdot \int \rho_n x_i d\tau + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 V_{ii0} \cdot \int \rho_n x_i^2 d\tau + \dots \quad (3.7)$$

El primer término es la interacción entre el núcleo considerado como puntual y el potencial en ese punto (es decir, H_0), esta interacción desplazará igualmente los niveles de energía sin alterar las energías de transición, así que no se tiene en cuenta. El segundo término (que es U_I) es la interacción eléctrica entre el campo eléctrico E_i en el centro del núcleo y el momento dipolar eléctrico (la integral del segundo término) del núcleo. Este segundo término es cero porque el núcleo no tiene momento dipolar eléctrico. El tercer término puede escribirse como

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 V_{ii0} \cdot \int \rho_n x_i^2 d\tau = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^3 V_{ii0} \cdot \int \rho_n (3x_i^2 - r^2) d\tau + \frac{1}{6} \sum_{i=1}^3 V_{ii0} \cdot \int \rho_n r^2 d\tau \quad (3.8)$$

Existe una interacción electrostática entre la distribución de carga nuclear en el interior del núcleo y los electrones que tienen cierta probabilidad de entrar en el núcleo (para los electrones s, esta probabilidad de estar en el interior del núcleo es diferente de cero). La ecuación de Poisson nos permite escribir la densidad de probabilidad de encontrar un electrón de la capa s en el núcleo en términos del Laplaciano del potencial electrostático

$$\nabla^2 V(0) = \sum_{i=1}^3 V_{ii0} = 4\pi e |\Psi_s(0)|^2 \quad (3.9)$$

De esta forma la ecuación (3.8) se puede expresar como

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 V_{ii0} \cdot \int \rho_n x_i^2 d\tau = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^3 V_{ii0} \cdot \int \rho_n (3x_i^2 - r^2) d\tau + \frac{2\pi e}{3} |\Psi_s(0)|^2 \int \rho_n r^2 d\tau \quad (3.10)$$

El segundo término del lado derecho de esta expresión (3.10), es la parte que contribuye a la energía electrostática como consecuencia del tamaño finito del núcleo, es decir, U_0 , lo que debe producir desplazamientos de sus niveles energéticos.

$$U_0 = \frac{2\pi e}{3} |\Psi_s(0)|^2 \int \rho_n r^2 d\tau \quad (3.11)$$

El primer término del lado derecho de la expresión (3.10) es la contribución a la energía debida a la no esfericidad del núcleo, es decir, la contribución cuadrupolar U_2 .

$$U_2 = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^3 V_{ii0} \cdot \int \rho_n (3x_i^2 - r^2) d\tau \quad (3.12)$$

3.3.1.1.1 Interacción monopolar eléctrica

Al hacer una primera aproximación, se puede considerar que el núcleo es una esfera de radio R cargada eléctricamente, este radio puede variar según el estado energético en el que se encuentre. Entonces, en el momento que ocurra una transición nuclear, el tamaño del átomo variará, modificándose de esta manera la interacción núcleo-electrones. En este caso, se va analizar la expresión para U_0 (3.11). Teniendo en cuenta el cálculo para el radio cuadrático promedio

$$\langle R^2 \rangle = \frac{1}{Ze} \int \rho_n r^2 d\tau \quad (3.13)$$

Sustituyendo esta expresión en (3.11) nos queda

$$U_0 = \frac{2\pi Ze^2}{3} |\Psi_s(0)|^2 \langle R^2 \rangle \quad (3.14)$$

Debido a esta interacción monopolar eléctrica, las energías del estado fundamental E_f y la del estado excitado E_e quedarán incrementadas respectivamente en

$$U_{0f} = \frac{2\pi Ze^2}{3} |\Psi_s(0)|^2 \langle R^2 \rangle_f \quad \text{y} \quad U_{0e} = \frac{2\pi Ze^2}{3} |\Psi_s(0)|^2 \langle R^2 \rangle_e \quad (3.15)$$

En este caso, el rayo gamma emitido tendrá una energía

$$E_e - E_f + \frac{2\pi Ze^2}{3} |\Psi_s(0)|^2 \left[\langle R^2 \rangle_e - \langle R^2 \rangle_f \right] = \Delta E + \Delta U_0 \quad (3.16)$$

Que es incrementada en ΔU_0 , este incremento se le conoce como **desplazamiento isomérico**. En el caso en los que los átomos que emiten y absorben los fotones gamma sean distintos en sus entornos atómicos, estos tendrán densidades electrónicas en el núcleo diferentes, esto produce que la energía de la radiación gamma que llegue desde el átomo emisor deba ser incrementada en la siguiente cantidad para que pueda haber resonancia

$$\delta = \frac{2\pi Ze^2}{3} \left[|\Psi_s(0)|_E^2 - |\Psi_s(0)|_A^2 \right] (R'^2 - R^2) \quad (3.17)$$

Los subíndices E y A son para indicar el átomo emisor y el átomo que absorbe el fotón respectivamente, y se ha sustituido

$$\langle R^2 \rangle_e = R'^2 \quad \text{y} \quad \langle R^2 \rangle_f = R^2 \quad (3.18)$$

Ahora, haciendo la aproximación

$$R'^2 - R^2 = 2R^2 \frac{\Delta R}{R} \quad (3.19)$$

Entonces la expresión (3.17) finalmente nos queda

$$\delta = \frac{4\pi Z e^2}{3} R^2 \frac{\Delta R}{R} \left[|\Psi_s(0)|_E^2 - |\Psi_s(0)|_A^2 \right] \quad (3.20)$$

Este desvío de la energía de transición entre el núcleo que emite y el que absorbe se conoce como desvío isomérico o **IS** por sus siglas en inglés. En la figura 3.4 se muestran los niveles de energía de la transición nuclear,

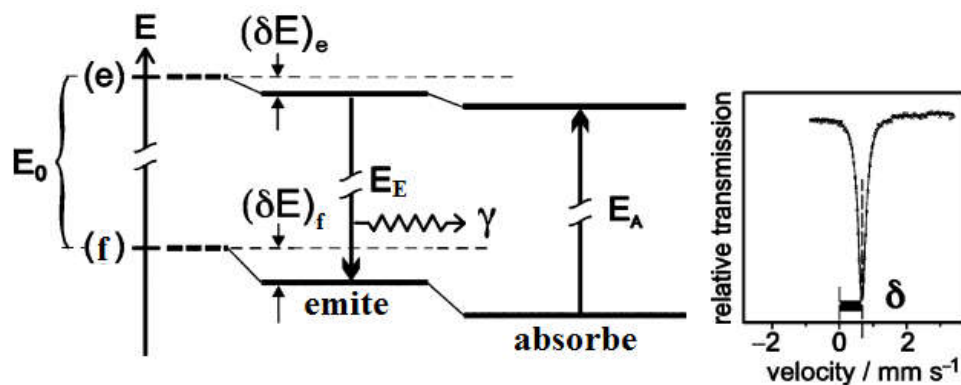


Figura 3.4. A la izquierda se aprecia los desdoblamientos de los niveles de energía nucleares de los átomos que emiten y absorben la radiación gamma. A la derecha se observa la forma del espectro que tendría una muestra que no tiene más interacción que la monopolar eléctrica.

El efecto del desvío isomérico en el espectro Mössbauer, es un desplazamiento del centro de gravedad en relación a la posición de velocidad cero. Conociendo este parámetro Mössbauer en relación a un patrón, se puede tener información de la densidad de electrones en el núcleo, y así,

determinar el tipo de enlace químico del átomo Mössbauer en las muestras que se estén estudiando.

3.3.1.1.2 Interacción cuadrupolar eléctrica

Ahora se va a analizar la expresión (3.12), en donde se puede sustituir la expresión de la integral por el tensor de momento cuadrupolar eléctrico del núcleo Q_{ii} , quedando así:

$$U_2 = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^3 V_{ii0} \cdot \int \rho_n (3x_i^2 - r^2) d\tau = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^3 V_{ii0} Q_{ii} \quad (3.21)$$

Esta expresión asume que el estado del sistema se encuentra caracterizado en la representación de las coordenadas, sin embargo, es más conveniente pasar a la representación de las componentes del momento angular I . Con el fin de obtener el operador cuántico para el momento cuadrupolar, este debe conservar la estructura de Tensor clásico, así, la traza de este Tensor debe satisfacer

$$\sum_{i=1}^3 Q_{ii} = 0 \quad (3.22)$$

En este caso, se puede demostrar que la única combinación de operadores I_i que satisfacen esta propiedad debe tener la forma

$$\hat{Q}_{ii} = \beta (3\hat{I}_i^2 - \hat{I}^2) \quad (3.23)$$

Siendo β una constante que debe tener unidades de momento cuadrupolar sobre cuadrado de espín nuclear. Sea $Q_{zz}=eQ$ el momento de cuadrupolo del núcleo. Al aplicar éste sobre la función de onda cuyo espín esté dirigido en la dirección z, se obtiene

$$eQ\Psi_I = \beta(3\hat{I}_z^2\Psi_I - \hat{I}^2\Psi_I) = \beta(3I^2\Psi_I - I(I+I)\Psi_I) = \beta(2I^2 - I)\Psi_I \quad (3.24)$$

Por lo tanto, nos queda

$$\beta = \frac{eQ}{I(2I-1)} \quad (3.25)$$

Si sustituimos este resultado en la expresión (3.23) nos queda

$$\hat{Q}_{ii} = \frac{eQ}{I(2I-1)}(3\hat{I}_i^2 - \hat{I}^2) \quad (3.26)$$

Con lo que la energía de interacción U_2 queda expresada como

$$U_2 = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{i=1}^3 V_{ii0} (3I_i^2 - I^2) \quad (3.27)$$

Si hacemos una expansión del índice i en x , y , y z , nos queda

$$U_2 = \frac{eQ}{6I(2I-1)} [V_{xx}(3I_x^2 - I^2) + V_{yy}(3I_y^2 - I^2) + V_{zz}(3I_z^2 - I^2)] \quad (3.28)$$

Aunque los electrones s presentan una alta probabilidad de encontrarse en el interior del núcleo, estos muestran una distribución esférica de carga, por lo tanto, no tienen una contribución a la interacción cuadrupolar. Para el caso de los electrones p , aunque estos presenten una contribución cuadrupolar, ésta es despreciable. Así, se puede interpretar \mathbf{V} como el potencial debido sólo a las cargas externas al núcleo, por lo que en el centro de éste se debe satisfacer la ecuación de Laplace

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (3.29)$$

Utilizando esta expresión, (3.28) queda

$$U_2 = \frac{eQ}{2I(2I-1)} [V_{xx}I_x^2 + V_{yy}I_y^2 + V_{zz}I_z^2] \quad (3.30)$$

Si se escoge el eje z como el eje principal, de manera que se cumpla $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$, y si definimos el **parámetro de asimetría** η como

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (3.31)$$

Si se hace $V_{zz} = eq$ y sustituyendo en (3.30) no queda

$$U_2 = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [\eta(I_x^2 - I_y^2) + 3I_z^2 - I^2] \quad (3.32)$$

Se pueden definir los operadores

$$I_+ = I_x + iI_y \quad \text{y} \quad I_- = I_x - iI_y \quad (3.33)$$

De esta manera la energía de interacción adquiere la forma

$$U_2 = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[\frac{\eta}{2} (I_+^2 - I_-^2) + 3I_z^2 - I^2 \right] \quad (3.34)$$

Y los autovalores de este operador están dados por

$$u_2 = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.35)$$

Con $m_I = -I, -I+1, \dots, I-1, I$. La expresión anterior muestra que la interacción cuadrupolar levanta parcialmente la degeneración de orden $2I+1$, en los estados nucleares con espín I , porque $U_2(m_I) = U_2(-m_I)$. En el ^{57}Fe existe un estado fundamental con espín nuclear $1/2$ y el primer estado excitado con espín $3/2$. El estado fundamental presenta su estado degenerado, de orden 2, ($m_I = \pm 1/2$) pero la interacción cuadrupolar no se da en este estado en vista de que el núcleo es simétrico. Para el primer estado excitado, cuya degeneración que es de orden 4, ($m_I = \pm 1/2, \pm 3/2$) se levanta parcialmente, como se observa en la figura 3.5. La interacción cuadrupolar produce un doblete en el espectro Mössbauer, que es simétrico en relación a la posición del nivel en ausencia de interacción cuadrupolar.

$$u_2(\pm 1/2) = -\frac{e^2 q Q}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.36)$$

$$u_2(\pm 3/2) = \frac{e^2 q Q}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.37)$$

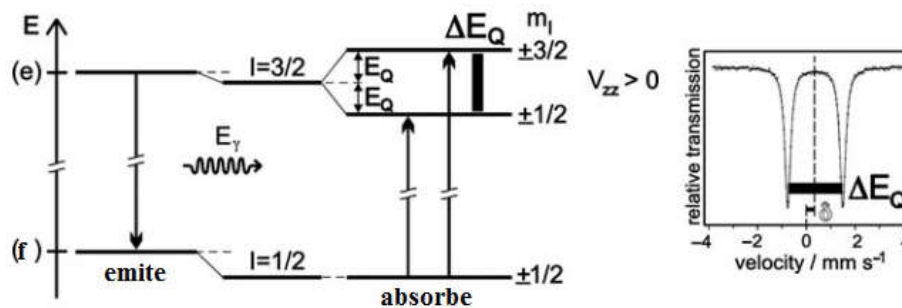


Figura 3.5. A la izquierda se aprecia los desdoblamientos de los niveles de energía nuclear de los átomos que emiten y absorben la radiación gamma debido al desvío isomérico y al desdoblamiento cuadrupolar. A la derecha se observa la forma del espectro que tendría una muestra que presenta desvío isomérico e interacción cuadrupolar eléctrica.

La figura 3.5, muestra el efecto que tiene la interacción cuadrupolar eléctrica en el espectro Mössbauer, en el que la separación de los picos es dada por: $\Delta Q = U_2(\pm 3/2) - U_2(\pm 1/2) = e^2qQ/2$ y esta es característica de cada sustancia, porque esta interacción depende del entorno de los átomos Mössbauer.

3.3.1.2 Interacciones Magnéticas

La interacción entre el momento magnético nuclear μ_n y el campo magnético total interno H que experimenta el núcleo (llamado campo magnético hiperfino), se puede expresar cuánticamente como

$$\hat{M}_1 = -\hat{\mu} \cdot \hat{H} = -g_n \mu_n \hat{I} \cdot \hat{H} \quad (3.38)$$

Donde g_n es la razón giromagnética, e \mathbf{I} es el operador de espín nuclear. Los autovalores correspondientes a este Hamiltoniano son

$$M_1 = -g_n \mu_n H m_I \quad (3.39)$$

La interacción magnética levantará totalmente la degeneración de los niveles de energía y cada nivel de espín se desdoblará en $2I+1$ subniveles, equidistantes y separados por una energía $g_n \mu_n H$. La razón giromagnética del estado fundamental es diferente a la del estado excitado, por lo tanto, para cada estado el desdoblamiento será distinto. Para las transiciones de dipolo magnético, el número de líneas del espectro de emisión o absorción está determinado por la cantidad de subniveles de los estados nucleares y además por las reglas de selección para el número cuántico magnético, que son $\Delta m = 0, \pm 1$.

En la figura 3.6 se muestra el desdoblamiento que presentan los niveles energéticos nucleares en el ^{57}Fe debido a la interacción entre el μ_n y H , y su espectro Mössbauer correspondiente.

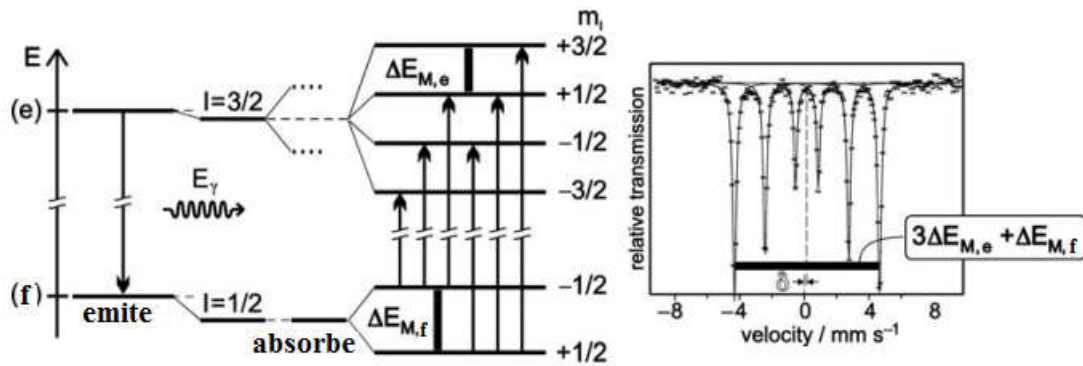


Figura 3.6. A la izquierda se aprecia la estructura magnética hiperfina del núcleo de ^{57}Fe en la que solamente son posibles seis transiciones entre los niveles de energía. A la derecha se observa la forma del espectro que tendría una muestra que tiene interacción magnética nuclear.

3.3.1 Espectrómetro Mössbauer

En la figura 3.7 se muestra el esquema de un espectrómetro Mössbauer, éste generalmente está compuesto por una fuente de radiación, un transductor de velocidades, porta muestras, un detector de radiación, un analizador multicanal, un amplificador de señales y un computador.

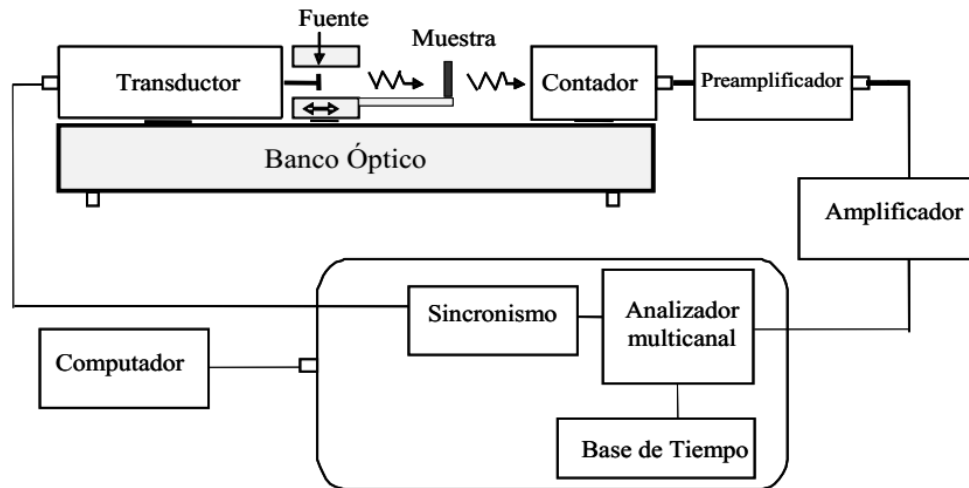


Figura 3.7. Esquema de un espectrómetro Mössbauer.

Se hace oscilar linealmente la fuente de radiación gamma con ayuda de un transductor de velocidades, esta oscilación se produce para que la fuente se mueva acercándose y alejándose de un detector de radiación, en este caso, algunos de los fotones emitidos cuentan con la energía adecuada para que presenten absorción resonante sin retroceso (efecto Mössbauer), mientras que

otros simplemente atraviesan la muestra, siendo estos registrados por el detector de radiación (para el caso de la microscopia Mössbauer de transmisión). Los fotones detectados producen pequeños pulsos discretos de carga que son pre-amplificados y amplificados con el fin de convertirlos en pulsos proporcionales de voltaje. Estos pulsos amplificados son enviados al multicanal, donde son contados y almacenados en datos de acuerdo al canal correspondiente, al intervalo de velocidad en el que se mueve la fuente en ese instante. Los datos almacenados en el multicanal, son extraídos y enviados a una computadora para finalmente obtener un espectro Mössbauer y realizar posteriormente su ajuste. Si en lugar de contar el número de fotones que no son absorbidos por la muestra, se cuentan los electrones expulsados de la muestra en el proceso de des-excitación (electrones de conversión interna), entonces se realiza una espectroscopia Mössbauer de electrones de conversión.

3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Manfred Von Ardenne apoyándose en los trabajos de Max Knoll, inventó el microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope) SEM, por sus siglas en inglés, en el año 1937. Un SEM consiste de un haz de electrones producidos en un cátodo de tungsteno o hexaboruro de lantano (LaB_6), que barre superficialmente una muestra, estos electrones interactúan con los átomos de la muestra y producen electrones secundarios, electrones retro dispersados, así como rayos X y electrones Auger. Inicialmente los electrones incidentes son acelerados a través de una diferencia de potencial que puede ir desde los 5 V a los 40 kV (los voltajes pequeños se utilizan para muestras biológicas y para las muestras metálicas se usan altos voltajes), y pasan por un sistema de lentes magnéticas y campos de deflexión en ultra alto vacío, estos electrones chocan con la muestra a estudiar y se producen electrones secundarios (el más común de los microscopios electrónicos de barrido es el que detecta estos electrones secundarios), estos son colectados en un detector Everhart-Thornle y su señal es amplificada y puede servir para modular algún tipo de dispositivo de visualización o grabación (como un tubo de rayos catódicos T.R.C) y de esta manera, obtener una imagen de la muestra.

En la figura 3.8 se muestra el esquema simplificado de un microscopio electrónico de barrido. Estos pueden tener un factor de amplificación de hasta seis órdenes de magnitud, y permite obtener imágenes de objetos de tamaño nano métricos.

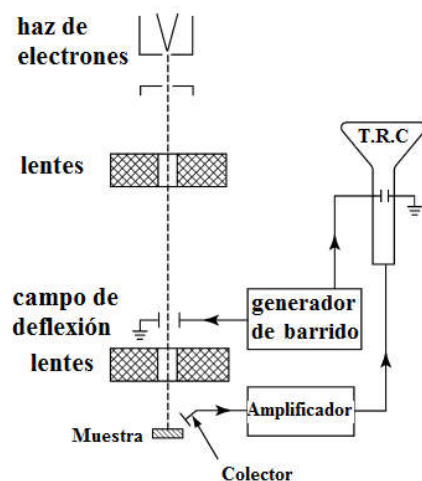


Figura 3.8. Esquema de un microscopio electrónico de barrido [3.8].

3.5. Preparación de las Muestras

Para la preparación de las muestras se tienen dos momentos, en el primero, se toman polvos comerciales de NdFeB y se separan de acuerdo al tamaño de partícula promedio, con la ayuda de 4 tamices de mallas 100, 200, 325 y 400 mesh (149, 74, 44 y 37 μm , respectivamente), se obtienen cinco muestras por este procedimiento. Para estas y las demás muestras se proponen realizar Microscopia electrónica de barrido, difracción de rayos X, espectroscopia Mössbauer de transmisión y magnetometría de muestra vibrante.

Después obtener las muestras tamizadas, se toman los polvos y se preparan para realizar molienda mecánica asistida por surfactante. Para esto se dispone por gramo de muestra de 3,0 ml de n-hexano y 2,5 ml de ácido oleico (éste como surfactante). La molienda mecánica se lleva a cabo en un molino planetario de bolas con una relación masa de bolas: masa de muestra, de 20:1. Se hace molienda mecánica asistida por surfactante para tiempos de 20, 40, 60 y 80 minutos, 2, 3, 4, 5, 10, 15, y 20 horas, para un total de 16 muestras (incluyendo las muestras tamizadas).

Después de realizar el proceso de molienda mecánica, se procede a lavar las muestras con etanol y separar los polvos molidos de cualquier residuo de ácido oleico. Quedando listas las muestras para realizaras las medidas de caracterización estructural y magnética arriba mencionadas.

REFERENCIAS

- [3.1] Cullity, B. D., C. D. (1972). Elements of X-Ray diffraction. Addison Wesley, Publishing Company Inc.
- [3.2] Ibach, H., & Lüth, H. (2003). Solid-state physics: an introduction to principles of material science. *Advanced Texts in Physics, Springer-Verlag berlin Heidelberg New York*.
- [3.3] Foner, S. (1959). Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. *Review of Scientific Instruments*, 30(7), 548-557.
- [3.4] Ashcroft, N. W., & Mermin, N. D. (2005). Solid State Physics (Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976).
- [3.5] O'Handley, R. C. (2000). *Modern magnetic materials: principles and applications*. Wiley.
- [3.6] Cullity, B. D., & Graham, C. D. (2011). *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons.
- [3.7] Gütlich, P., Bill, E., & Trautwein, A. X. (2010). *Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry: fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media.
- [3.8] Hawkes, P. W. (2004). *Sir Charles Oatley and the scanning electron microscope*. Elsevier.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

A continuación, se muestran los resultados y los respectivos análisis realizados a todas las muestras, tanto las tamizadas como a las que se les realizó molienda mecánica asistida por surfactante. Las mediciones que se hicieron a las muestras van desde la microscopía electrónica de barrido SEM, por sus siglas en inglés, Difracción de Rayos X (DRX), pasando por la espectrometría Mössbauer de transmisión (EMT) y finalmente magnetometría de muestra vibrante VSM, por sus siglas en inglés.

4.1 Microscopía electrónica de Barrido SEM

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido realizadas a las muestras permiten determinar el tamaño y la morfología de las partículas. En esta sección se determina el tamaño medio de las partículas y sus respectivos histogramas, esto para todas las muestras, tanto las tamizadas como a las que se les realizó molienda mecánica asistida por surfactante. En la figura 4.1 se muestra la imagen SEM y el histograma de las partículas que quedan arriba del tamiz de 100 mesh (equivalente a 149 μm).

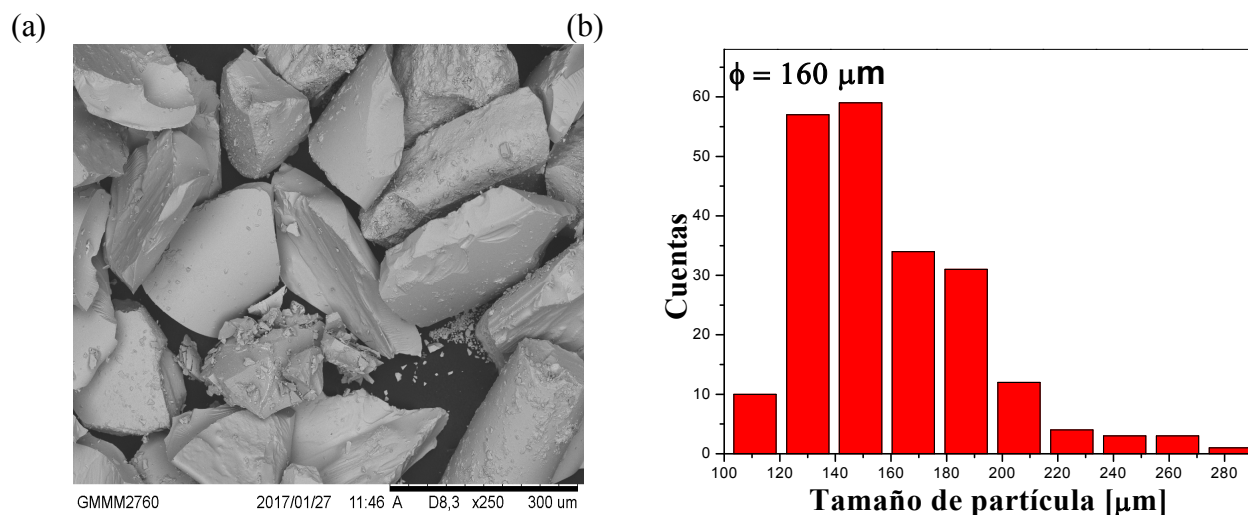


Figura. 4.1. (a) Micrografía SEM de polvos de NdFeB que no pasan el tamiz de 100 mesh (149 μm) (b) Histograma del tamaño de partícula para los polvos mostrados en la micrografía (a).

Se encuentra un tamaño medio de partícula de 160 μm , con una desviación estándar de 32 μm . Este tamaño medio de partícula está en concordancia con el valor del tamiz utilizado, en este caso, las partículas que no pasan el tamiz de 100 mesh deben ser en promedio de mayor tamaño

que 149 μm . En la figura 4.2 se muestran las micrografías SEM de las otras cuatro muestras que resultan del proceso de tamizado. Además, frente a cada una de estas micrografías se encuentran los histogramas respectivos, que dan cuenta del tamaño medio de partícula.

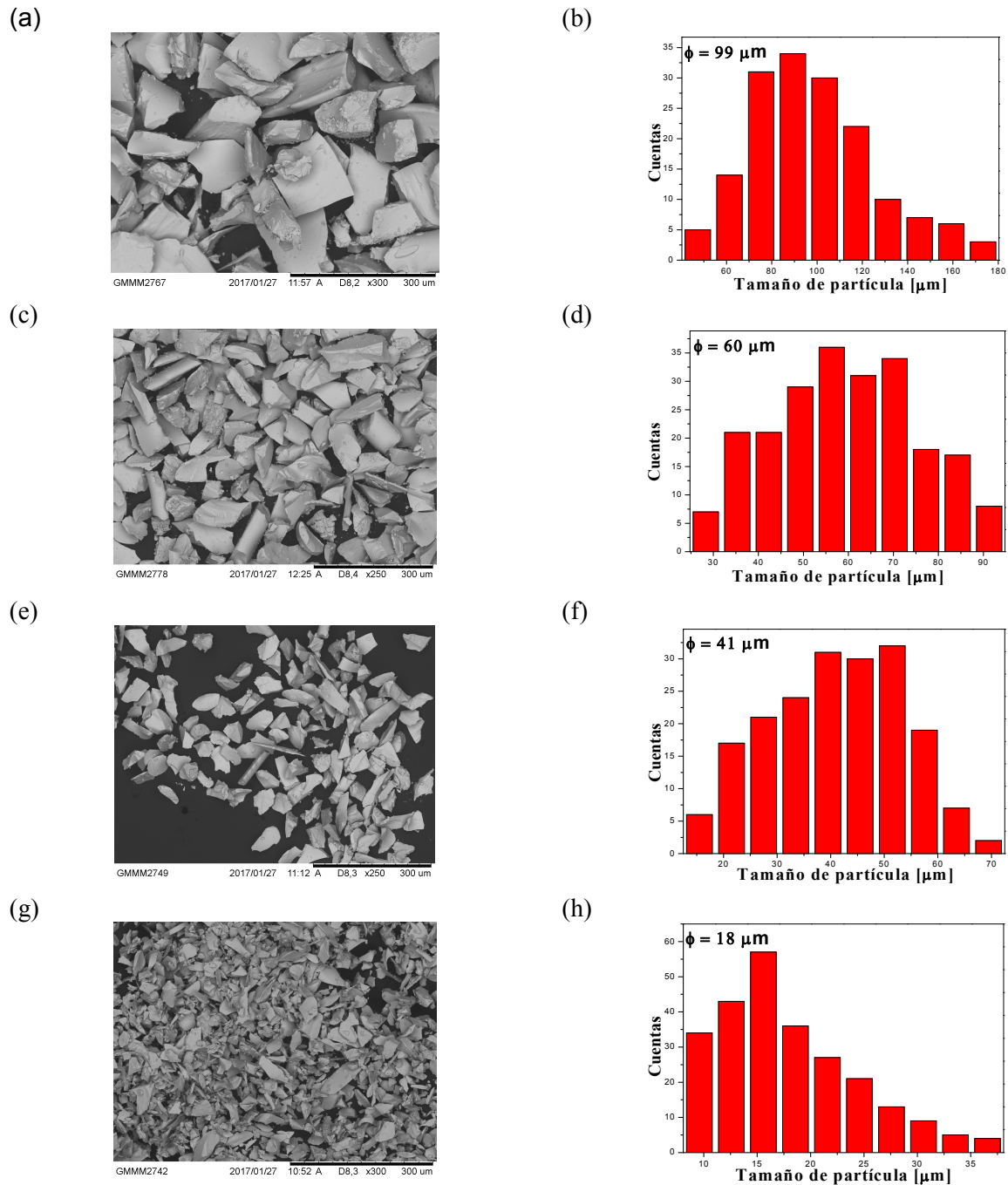


Figura. 4.2. Micrografías SEM e histogramas del tamaño de partícula para polvos de NdFeB: (a-b) tamaños entre 100 y 200 mesh (149-74 μm). (c-d) tamaños entre 200 y 325 mesh (74-44 μm). (e-f) tamaños entre 325-400 mesh (44-37 μm). (g-h) tamaños de partículas menores a 400 mesh (menor que 37 μm).

En la tabla 4.1 se resumen los resultados del tamaño medio de partícula con su respectiva desviación estándar para las muestras tamizadas. En la primera columna se tiene el tamaño en el que se deberían encontrar las partículas de acuerdo al tamiz usado; por ejemplo, para el tamiz de 100 mesh las partículas deberán tener un tamaño medio que sea superior a 149 μm , y es efectivamente lo que se obtiene (160 μm). De igual modo, para el tamiz de 200 mesh, cuyas partículas deberían tener un tamaño entre 100-200 mesh (74-149 μm), se encuentra un valor medio de 99 μm , con una desviación estándar de 28 μm , y así sucesivamente para los demás tamaños de partículas.

Tabla 4.1.

Valores obtenidos para el tamaño medio y la desviación estándar de las muestras tamizadas.

Tamaño Φ (mesh)	Tamaño Φ (μm)	Tamaño Φ_{medio} encontrado (μm)	Desviación estándar (μm)
$\Phi < 100$	$\Phi > 149$	160	32
$100 < \Phi < 200$	$74 < \Phi < 149$	99	28
$200 < \Phi < 325$	$44 < \Phi < 74$	60	16
$325 < \Phi < 400$	$37 < \Phi < 44$	41	13
$\Phi > 400$	$\Phi < 37$	18	7

En la figura 4.3 se muestran las microfotografías y los histogramas del tamaño de partícula de las muestras molidas por 20, 40, 60 y 80 minutos. Se encuentra un tamaño medio para la muestra molidas por 20 minutos de 1150 nm con una desviación estándar de 665 nm, análogamente se encuentran el tamaño medio y la desviación estándar para las demás muestras molidas. Hay que aclarar, que para las muestras molidas se tomaron los polvos sin realizar ningún tamizado, es decir, en estas muestras molidas se parten de polvos cuyas partículas pueden tener tamaños medios desde los 160 μm hasta los 18 μm , que corresponden al mayor y menor tamaño medio encontrado al utilizar los tamices. En las figuras 4.4 y 4.5 se tienen las microfotografías SEM de las muestras molidas de 2, 3, 4 y 5 horas y de 10, 15 y 20 horas respectivamente. Frente a cada una de estas microfotografías se encuentran los histogramas respectivos, que dan cuenta del tamaño medio de partícula.

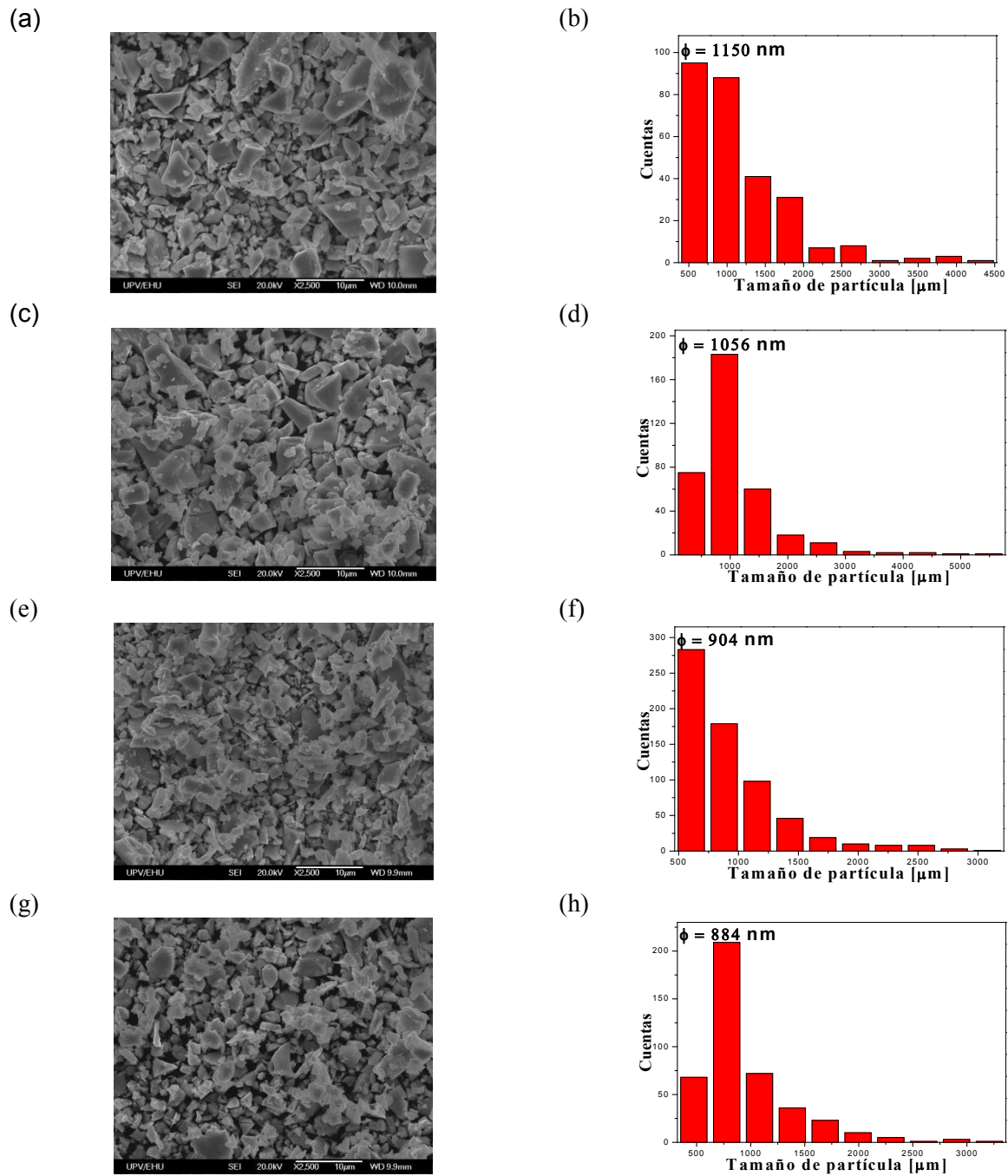


Figura. 4.3. Micrografías SEM e histogramas del tamaño de partícula para polvos de NdFeB: (a-b) muestras molidas por 20 minutos. (c-d) muestras molidas por 40 minutos. (e-f) muestras molidas por 60 minutos. (g-h) muestras molidas por 80 minutos.

Se aprecia que a mayores tiempos de molienda el tamaño de las partículas disminuye, esto se debe al surfactante, que permite la fractura continua de las partículas por acción de la molienda mecánica.

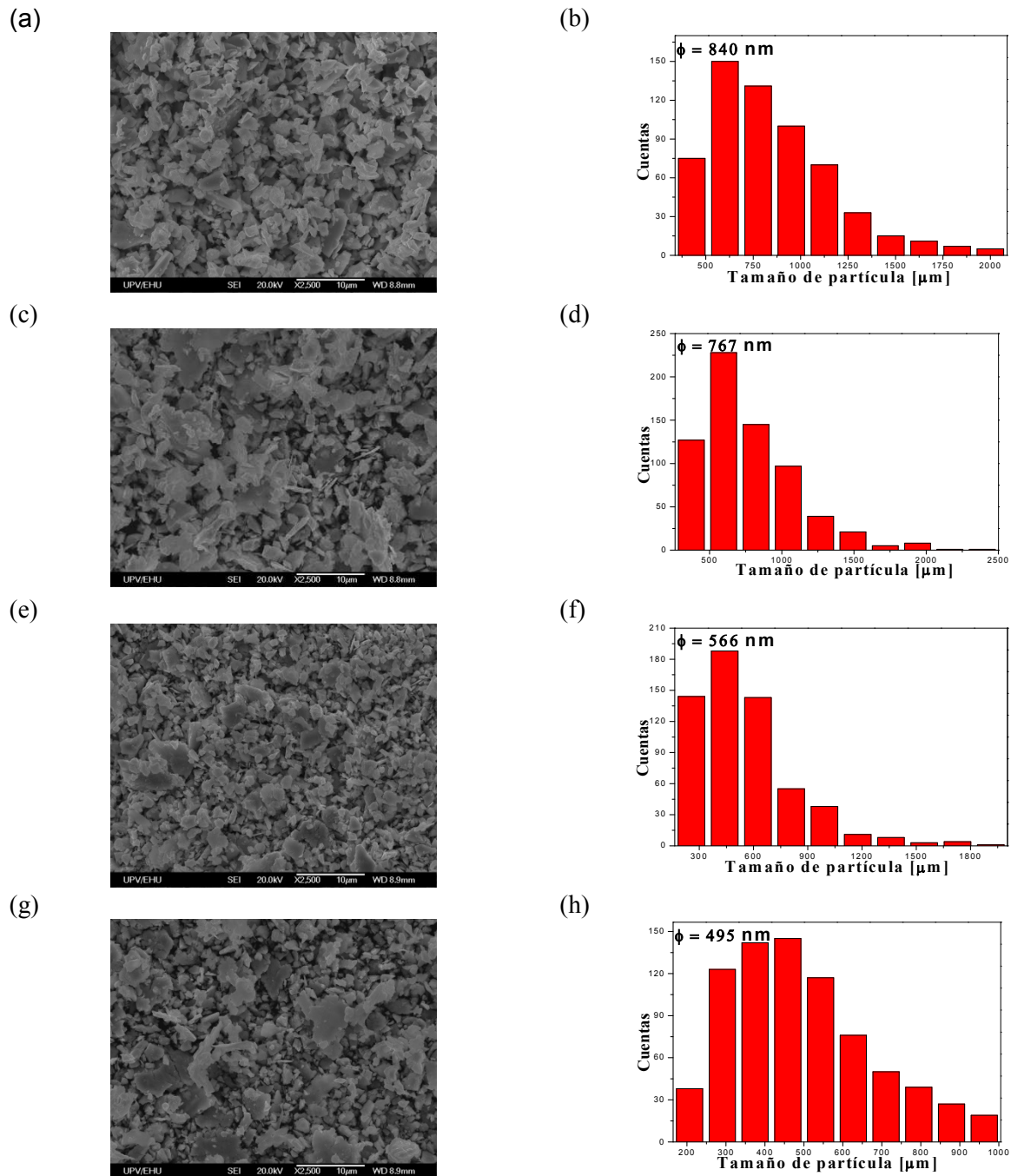


Figura. 4.4. Micrografías SEM e histogramas del tamaño de partícula para polvos de NdFeB: (a-b) muestras molidas por 2 horas. (c-d) muestras molidas por 3 horas. (e-f) muestras molidas por 4 horas. (g-h) muestras molidas por 5 horas.

En la figura 4.6 se muestra la distribución de la cantidad de muestra en función del tamaño de partícula para las muestras tamizadas, se observa que hay mayor cantidad de partículas con tamaño promedio de 41 μm seguido por partículas cuyo tamaño promedio es de 60 μm. Así, el

tamaño promedio de la muestra sin tamizar (los polvos como los entrega el proveedor) es de 85 μm con una desviación estándar de 29 μm .

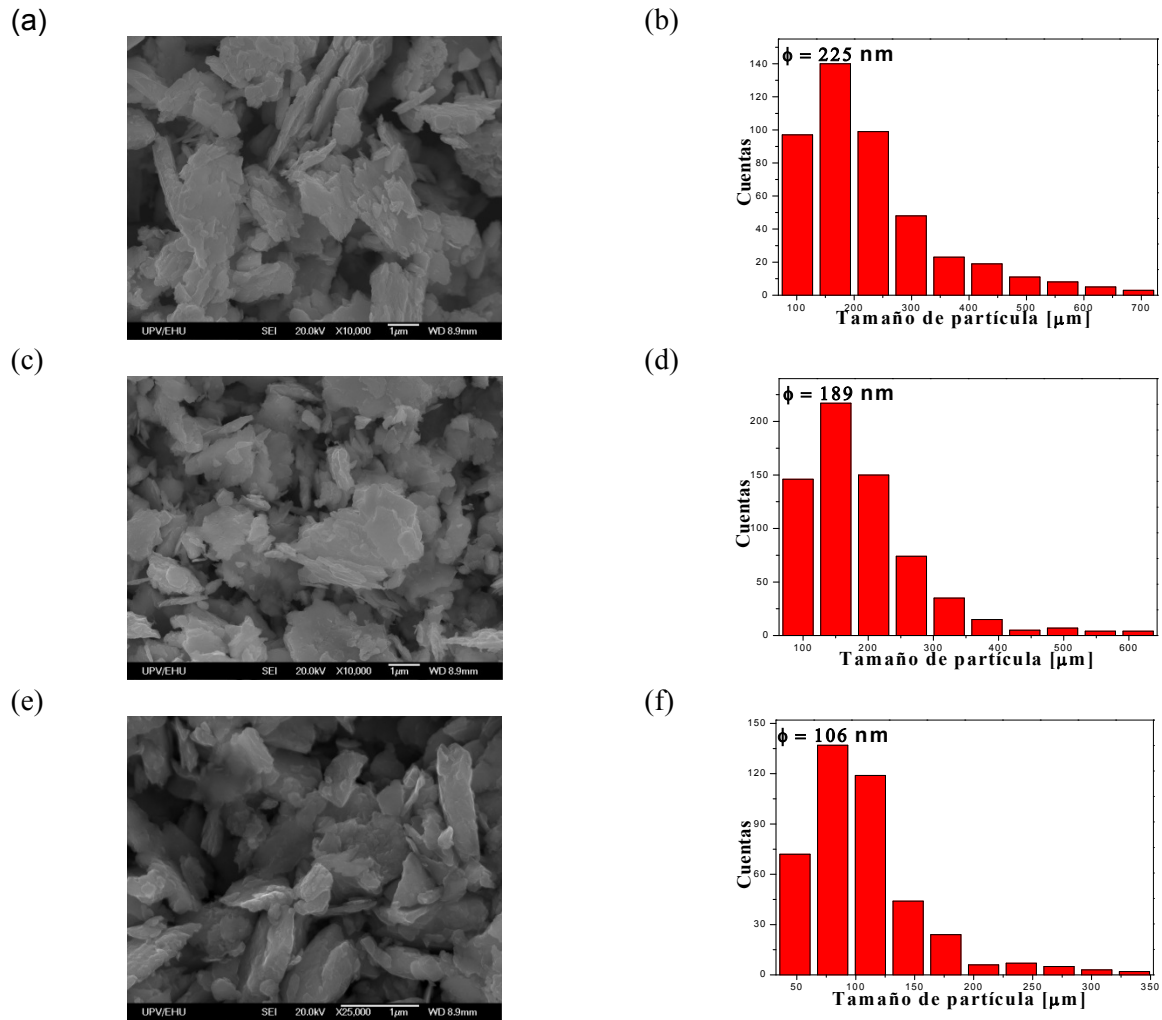


Figura. 4.5. Micrografías SEM e histogramas del tamaño de partícula para polvos de NdFeB: (a-b) muestras molidas por 10 horas. (c-d) muestras molidas por 15 horas. (e-f) muestras molidas por 20 horas.

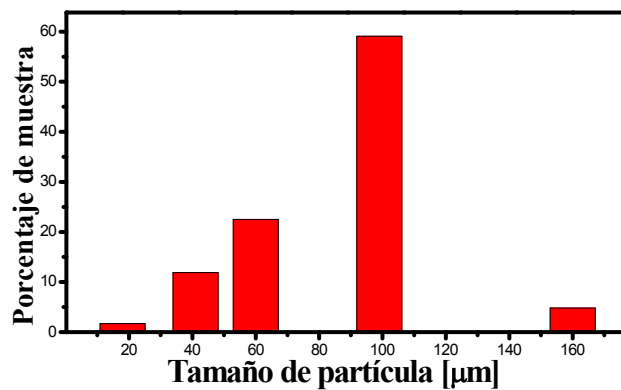


Figura. 4.6. Porcentaje de muestra en función del tamaño medio de partículas.

En la figura 4.7 se grafica el comportamiento del tamaño medio de las partículas en función del tiempo de molienda. Como lo muestra la literatura [4.1-4.2], se observa que a medida que aumenta el tiempo de molienda el tamaño medio de las partículas disminuye y hay una gran caída del tamaño de las partículas cuando comienza la molienda mecánica asistida por surfactante. Las partículas pasaron de tener un tamaño medio sin tamizar de 85000 nm a un tamaño medio de 1150 nm apenas con 20 minutos de molienda. Se ha tomado para el tiempo cero el tamaño promedio de la muestra sin tamizar (85 μm).

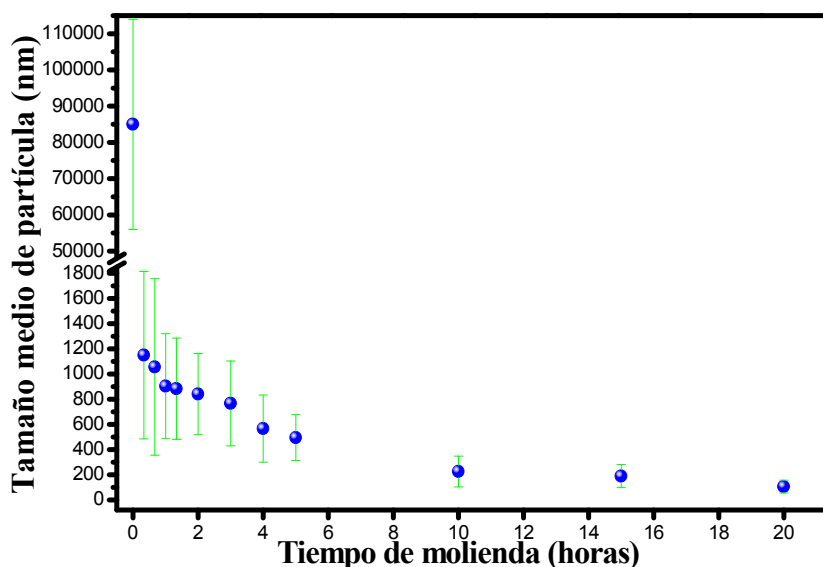


Figura. 4.7. Tamaño medio de partícula en función del tiempo de molienda

Para finalizar el análisis de estos resultados de microscopia electrónica de barrido, se muestra en la Tabla 4.2 los resultados obtenidos para el tamaño medio de las partículas para los diferentes tiempos de molienda, se tienen tres columnas con el tiempo de molienda, el tamaño medio de las partículas y en la última columna de la tabla está la desviación estándar. Se encuentra que el tamaño más pequeño de partículas obtenidas es de 106 ± 51 nm después de un tiempo de molienda de 20 horas, con esto se puede afirmar que se logra uno de los objetivos de este trabajo de investigación, obtener nano partículas de NdFeB por molienda mecánica asistida por surfactante, y es de esperar que al aumentar más allá de las 20 horas el tiempo de molienda las partículas se vuelvan cada vez más pequeñas y por lo tanto el tamaño medio de las partículas sean menores que los obtenidos.

Tabla 4.2.

Valores obtenidos para el tamaño medio y la desviación estándar de las muestras obtenidas por molienda asistida por surfactante de 20 minutos hasta las 20 horas en un molino de bolas planetario.

Tiempo de molienda	Tamaño Φ_{medio} encontrado (nm)	Desviación estándar (nm)
20 minutos	1150	665
40 minutos	1056	701
1 hora	904	417
80 minutos	884	402
2 horas	840	322
3 horas	767	337
4 horas	566	267
5 horas	495	182
10 horas	225	122
15 horas	189	92
20 horas	106	51

4.2 Difracción de Rayos X

En la figura 4.8 se muestran los difractogramas de rayos X a temperatura ambiente de los polvos de NdFeB tamizados, recordando que se obtienen cinco muestras al utilizar los tamices de 100-200-325-400 mesh. De los refinamientos de los patrones de difracción se encuentra que las reflexiones se produjeron sobre los planos característicos correspondientes a la fase mayoritaria $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ que corresponde a una estructura tetragonal con grupo espacial $P4_2/mnm$, con 68 átomos por celda unitaria [4.3-4.4] y a la fase minoritaria $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ que corresponde a una estructura tetragonal y grupo espacial $Pccn$ ortorrómbica [4.5]. Esta última fase no se identifica directamente mediante el refinamiento Rietveld ya que su porcentaje de área relativo a la fase mayoritaria es menor del 1 por ciento, tal como fue reportado en un trabajo realizado previamente en el grupo GMTF [4.6]. La caracterización de esta fase se realiza a través de los resultados de Espectroscopía Mössbauer de transmisión, como se mostrará más adelante. Para el refinamiento Rietveld se utilizan los programas GSAS y MAUD.

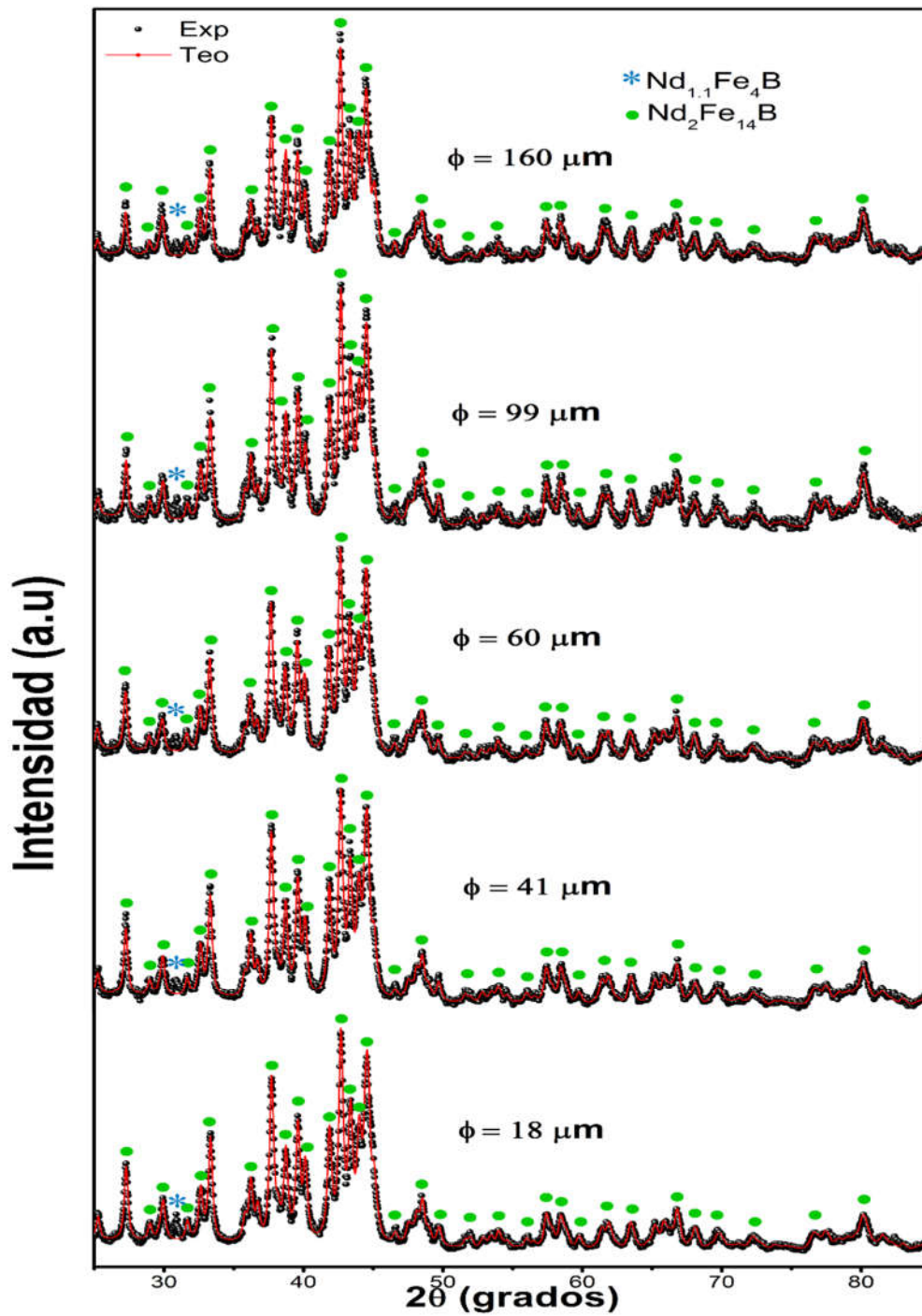


Figura. 4.8. Difractogramas de rayos X de las muestras tamizadas de polvos de NdFeB. El tamaño de las partículas disminuye de arriba hacia abajo, correspondiendo con los tamices de 100-200-325-400 mesh y el último difractograma es de las partículas que pasan el tamiz de 400 mesh (menores de 37 μm).

En la Tabla 4.3 se muestran los resultados del refinamiento para las muestras tamizadas, están los parámetros de red (a, b y c), el tamaño de cristalito promedio en la dirección perpendicular a

las reflexiones. Estos tamaños de cristalitos están de acuerdo a los reportados en otros trabajos [4.6, 4.7].

Tabla 4.3.
Parámetros estructurales obtenidos del refinamiento de los patrones de rayos X de los polvos de NdFeB tamizados.

Fase	Nd ₂ Fe ₁₄ B				
$\Phi_{Particula}(\mu m)$	$a[\text{Å}]$ ± 0.001	$b[\text{Å}]$ ± 0.001	$c[\text{Å}]$ ± 0.001	$Vol[\text{Å}^3]$ ± 0.3	$\Phi_{cristalito}$ [nm] ± 0.3
160	8.777	8.777	12.116	933.0	28.9
99	8.778	8.778	12.124	934.2	28.3
60	8.777	8.777	12.125	934.1	27.2
41	8.773	8.773	12.119	932.8	27.7
18	8.777	8.777	12.126	934.2	27.2

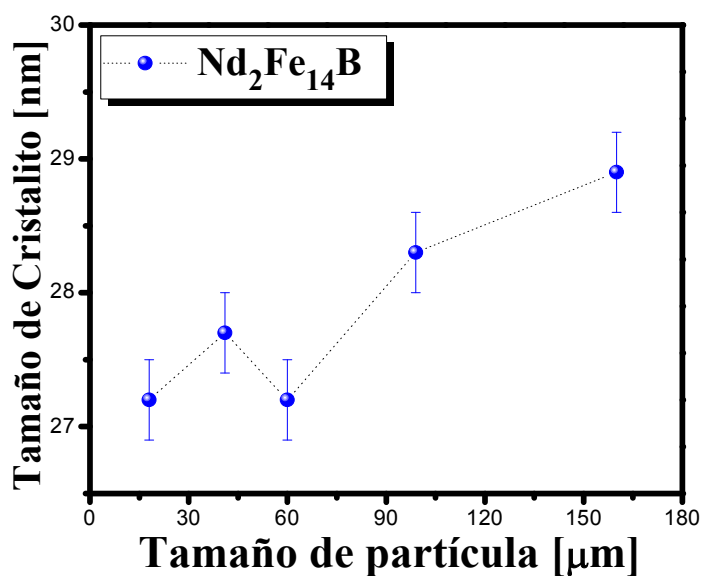


Figura. 4.9. Tamaño de cristalito en función del tamaño de partícula para las muestras tamizadas.

En la figura 4.9 se muestra el tamaño de cristalito en función del tamaño medio de partícula para las muestras tamizadas. Se observa de la figura que a medida que disminuye el tamaño de las partículas, el tamaño de cristalito también se reduce. En la figura 4.10 se muestran los parámetros de red a y c en función del tamaño de partícula, y se observa que en general no parece existir una tendencia para estos dos parámetros. De la Tabla 4.3 se observa que el

volumen de la celda unitaria de la estructura cristalina no cambia al modificarse el tamaño de las partículas ni al cambiar el tamaño de cristalito.

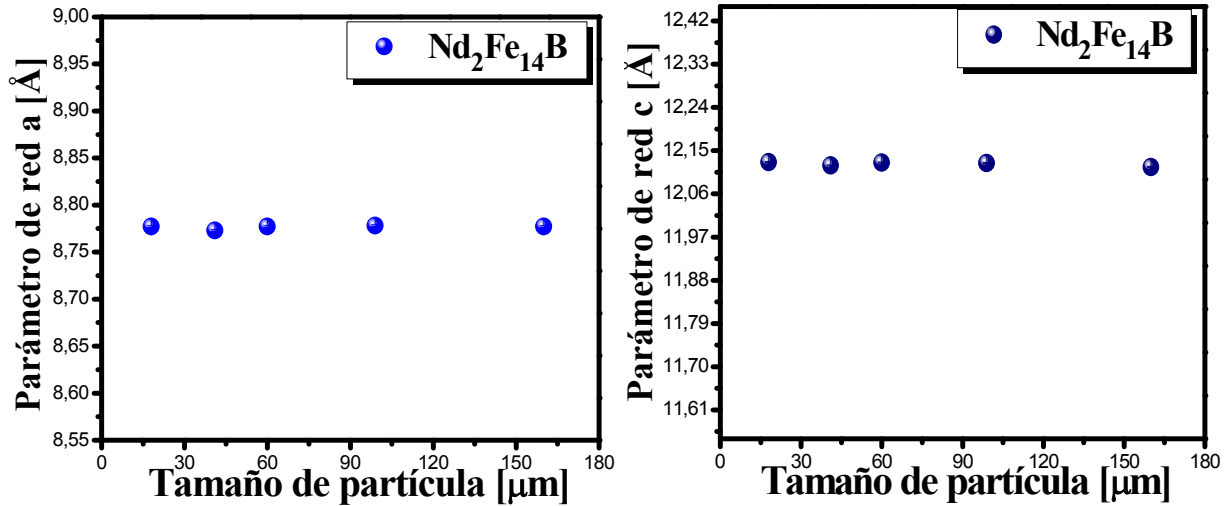


Figura. 4.10. Parámetros de red a y c en función del tamaño de partícula para las muestras tamizadas.

Para el caso de las muestras que se obtuvieron por molienda mecánica asistida por surfactante, se tienen las figuras 4.11 y 4.12. En la primera se muestran los difractogramas de las muestras molidas por tiempos de 20, 40 60, y 80 minutos, 2 y 3 horas. En la segunda se tienen los difractogramas de las muestras molidas por tiempos de 4, 5, 10, 15 y 20 horas. En los difractogramas los picos corresponden a la fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, como en el caso de las muestras obtenidas por tamizado, la fase $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ no se obtiene directamente por esta técnica de caracterización, sino por espectroscopia Mössbauer de transmisión EMT como se verá más adelante. De los difractogramas se observa que existe un ensanchamiento de los picos de difracción, esto se debe a la disminución del tamaño de cristalito, el aumento de las microtensiones generadas por la molienda, además de posibles imperfecciones y desorden introducidos a la red cristalina por la molienda mecánica. Este ensanchamiento de los picos es más notorio para grandes tiempos de molienda en donde se aprecia un solapamiento de los picos de difracción.

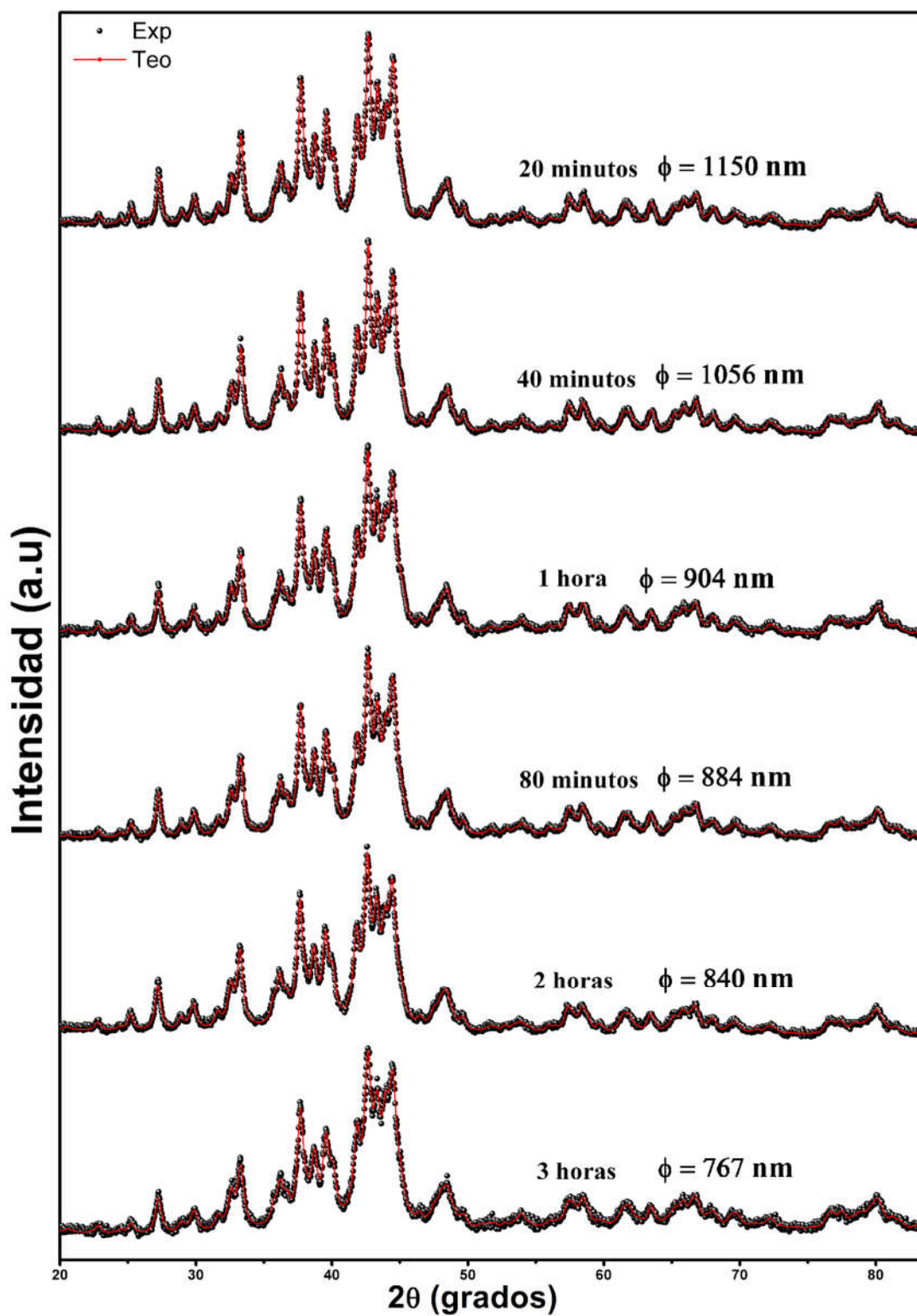


Figura. 4.11. Difractogramas de rayos X de las muestras obtenidas por molienda mecánica asistida por surfactante a partir de polvos de NdFeB. El tiempo de molienda aumenta de arriba hacia abajo, correspondiendo a 20 y 40 minutos para los dos primeros, 1 hora para el tercero, 80 minutos para el cuarto, 2 y 3 horas para los últimos.

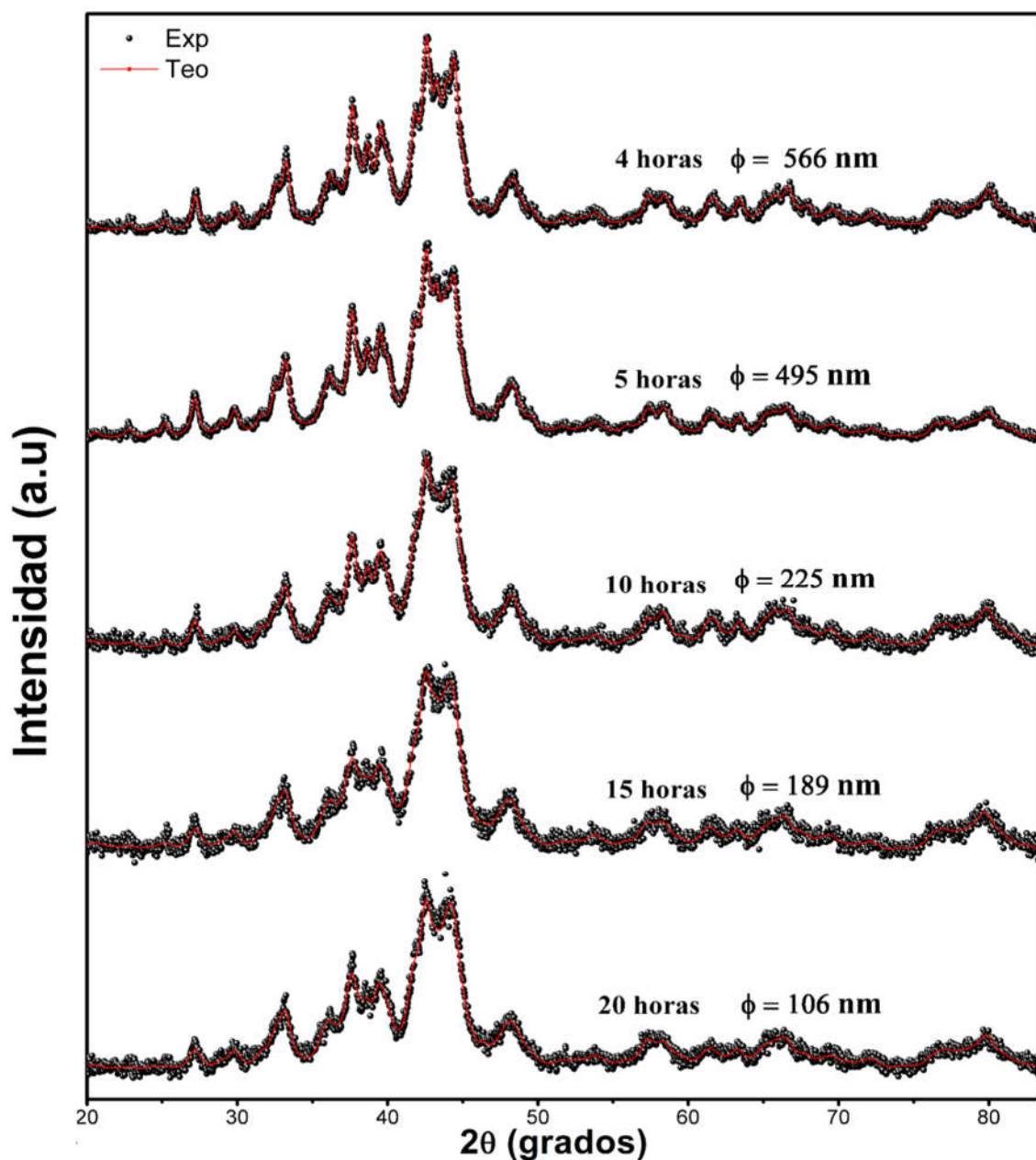


Figura. 4.12. Difractogramas de rayos X de las muestras obtenidas por molienda mecánica asistida por surfactante a partir de polvos de NdFeB. El tiempo de molienda aumenta de arriba hacia abajo, correspondiendo a 4, 5, 10, 15 y 20 horas.

En la Tabla 4.4 se consignan los parámetros estructurales (a , b y c) obtenidos del refinamiento Rietveld de los polvos de NdFeB producidos por molienda asistida por surfactante. También se consigna el volumen de la celda unitaria, así como el tamaño de cristalito perpendicular a la dirección de la radiación y el valor cuadrático medio de las microtensiones $\langle \varepsilon^2 \rangle$.

Tabla 4.4.

Parámetros estructurales obtenidos del refinamiento de los patrones de rayos X de los polvos de NdFeB obtenidos por molienda asistida por surfactante.

Fase	Nd ₂ Fe ₁₄ B					
$\Phi_{\text{Partícula}}(\text{nm})$	$a[\text{Å}]$ ± 0.005	$b[\text{Å}]$ ± 0.005	$c[\text{Å}]$ ± 0.005	$Vol[\text{Å}^3]$ ± 0.6	$\Phi_{\text{cristalito}}(\text{nm})$ ± 0.3	$\langle \epsilon^2 \rangle$ $\pm 1.0 \times 10^{-4}$
1150	8.777	8.777	12.119	933.6	24.0	1.7×10^{-4}
1056	8.776	8.776	12.119	933.4	24.2	1.5×10^{-4}
904	8.778	8.778	12.117	933.8	20.9	1.1×10^{-4}
884	8.780	8.780	12.123	934.5	20.7	7.4×10^{-5}
840	8.782	8.782	12.120	934.8	19.5	9.9×10^{-5}
767	8.782	8.782	12.124	935.1	16.7	1.0×10^{-5}
566	8.794	8.794	12.133	938.2	16.0	7.0×10^{-5}
495	8.793	8.793	12.134	938.2	15.9	2.6×10^{-5}
225	8.798	8.798	12.139	939.6	13.1	7.6×10^{-4}
189	8.801	8.801	12.155	941.5	11.6	9.8×10^{-4}
106	8.812	8.812	12.171	945.1	11.3	2.4×10^{-3}

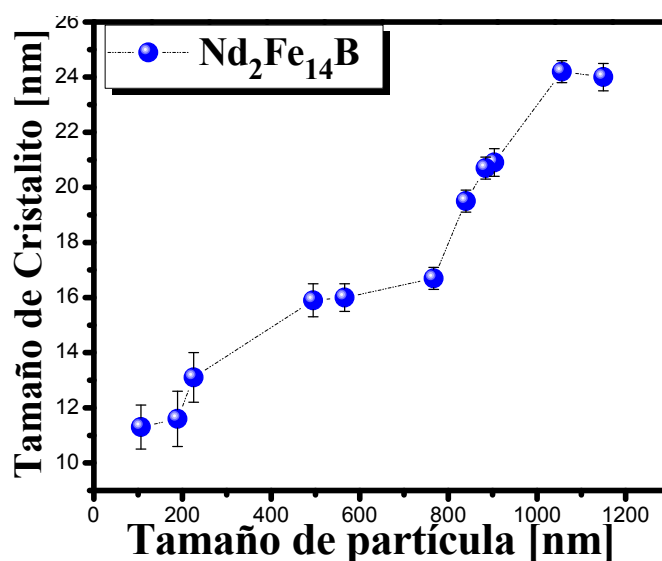


Figura. 4.13. Tamaño de cristalito en función del tamaño de partícula para las muestras molidas.

En la figura 4.13 se aprecia la relación existente entre el tamaño de cristalito en función del tamaño medio de las partículas. Al igual que las muestras tamizadas, se aprecia que, al disminuir

el tamaño medio de las partículas, el tamaño de los cristalitas también disminuye, esto también es reportado en la literatura [4.8-4.11].

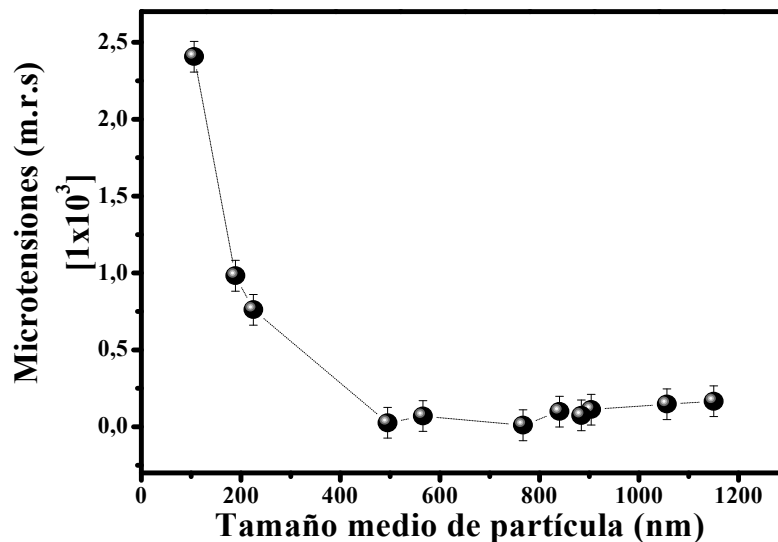


Figura. 4.14. Microtensiones en función del tamaño medio de partícula para las muestras molidas.

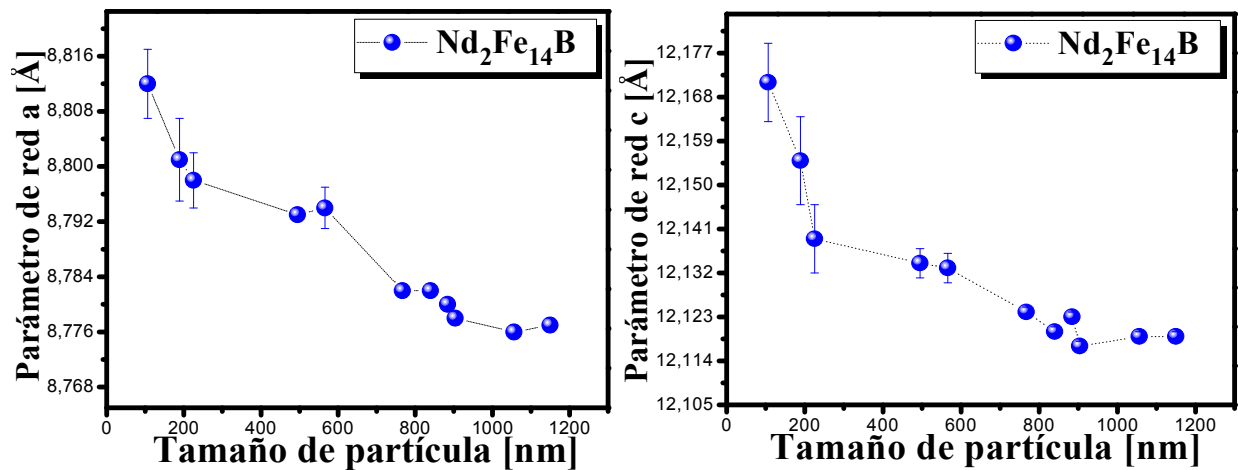


Figura. 4.15. Parámetros de red a y c en función del tamaño de partícula para las muestras molidas.

Se observa en la figura 4.14 los porcentajes de microtensiones en función del tamaño medio de las partículas, en este caso al disminuir el tamaño de las partículas (al aumentar el tiempo de molienda) se observa que el valor eficaz r.m.s (root mean square) por sus siglas en inglés, se mantiene estable hasta que el tiempo de molienda de cinco horas produce una tamaño medio de partícula de 495 nm, a partir de allí, hay un aumento en las microtensiones que afectan la estructura cristalina, este comportamiento también fue observado en [4.11]. En la figura 4.15 se aprecia que los parámetros de red a y c aumentan al disminuir el tamaño medio de las partículas

de las muestras molidas. Este comportamiento, en donde los parámetros de red aumentan con el tiempo de molienda, también se ha visto en otros trabajos [4.12-4.14]. Esto puede ser el resultado de la molienda mecánica asistida en este caso por surfactante, ésta puede producir un incremento de los defectos de la red cristalina, entre más tiempo de molienda, mayor es el número de defectos, haciendo que tanto las microtensiones como los parámetros de red aumenten, esto es reportando en otras investigaciones [4.12-4.14]. Se ha evidenciado en otros trabajos de investigación que esta tendencia de aumentar los parámetros de la red cristalina se encuentra relacionada con el incremento del desorden provocado por la molienda mecánica. En la figura 4.16 se aprecia una rápida disminución del parámetro de orden de largo alcance S reportado en [4.11], mientras que para tiempos grandes este parámetro de orden tiende a disminuir hacia un valor límite (cuando S toma el valor uno la red está completamente ordenada y cuando es cero se tiene desorden completo). También se observa que el parámetro de red sufre un incremento con el tiempo de molienda (eje vertical derecho de la figura 4.16) como el obtenido en este trabajo.

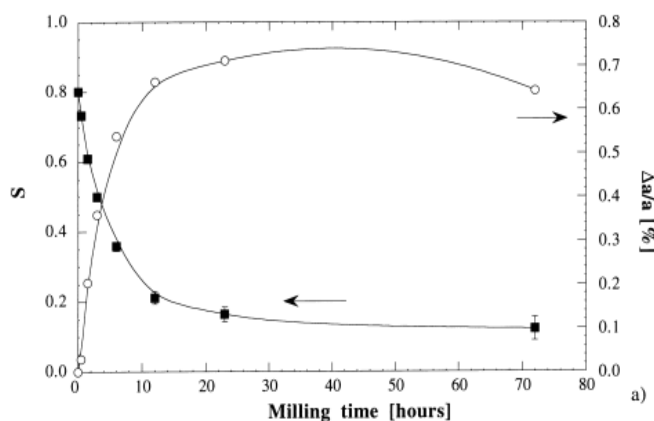


Figura. 4.16. Parámetro de orden de largo alcance S e incremento del parámetro de red a en función del tiempo de molienda [4.11].

4.3 Espectrometría Mössbauer de Transmisión EMT

En los espectros Mössbauer pudieron ser identificadas dos fases, la fase magnéticamente dura $Nd_2Fe_{14}B$, que fue ajustada con seis sitios magnéticos (sextetos) [4.15], que corresponden a los seis sitios cristalográficos no equivalentes del hierro (16k1, 16k2, 8j1, 8j2, 4e y 4c) [4.16], mientras la fase $Nd_{1.1}Fe_4B_4$ se ajustó con un doblete. En la figura 4.17 se muestran los espectros Mössbauer característicos de las muestras tamizadas. Se representan con esferas negras los datos

experimentales, la línea verde es el ajuste teórico, la línea azul y roja la contribución de un doblete y los seis sextetos respectivamente.

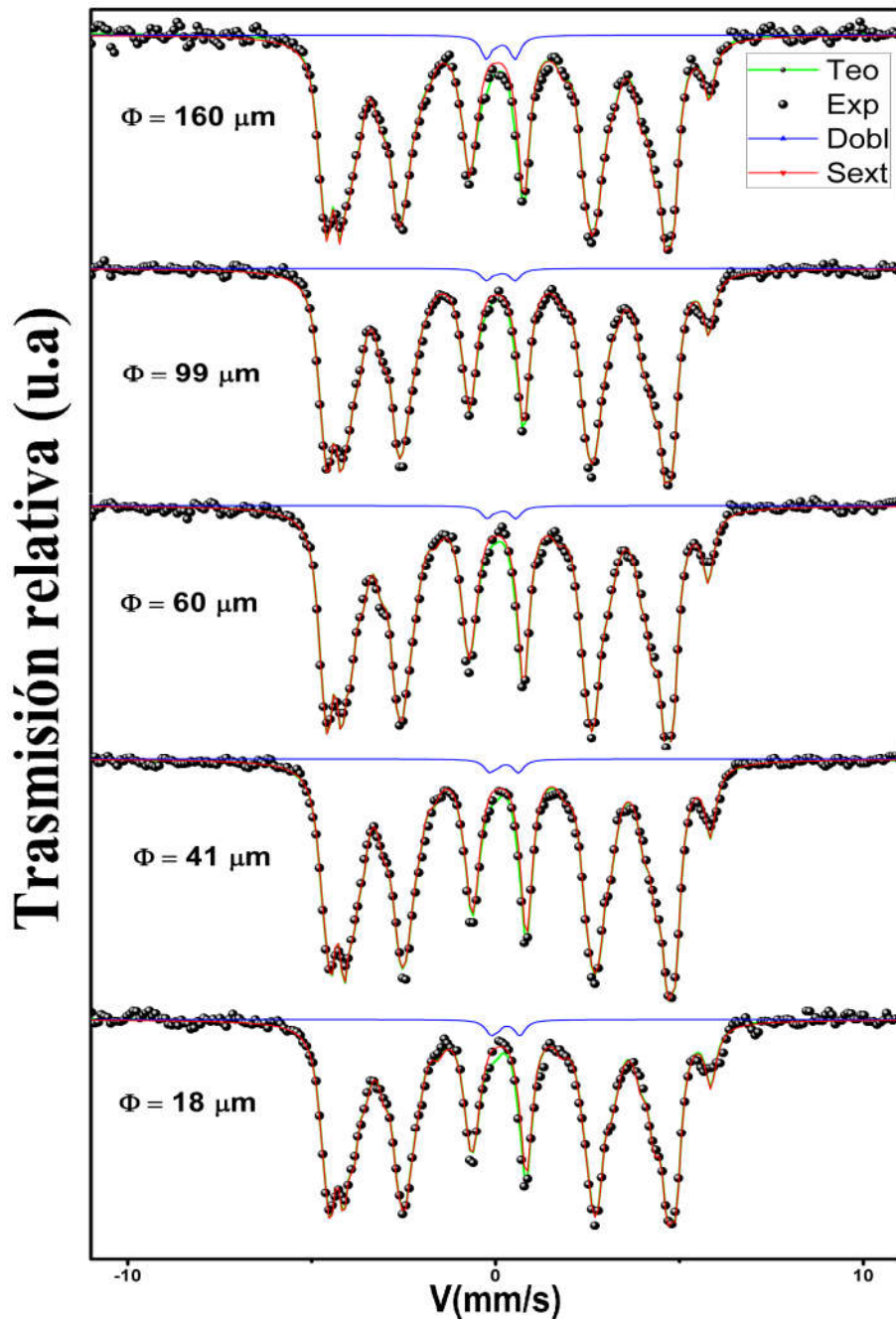


Figura. 4.17 Espectros Mössbauer de los polvos de NdFeB tamizados. La línea verde corresponde al ajuste teórico, la roja es la contribución de los seis sextetos, y en azul el doblete.

Tabla 4.4.

Valores de los parámetros hiperfinos obtenidos del ajuste Mössbauer para los polvos de NdFeB tamizados. Desvío isomérico (IS), desdoblamiento cuadrupolar (QS) y campo hiperfino (H_{hf}) y porcentaje de área.

$\Phi_{Particula}(\mu m)$	sitio	IS (mm/s) ± 0.05	QS(mm/s) ± 0.05	Área (%) ± 0.01	$H_{hf}(T)$ ± 0.1
160	16k1	-0,12	0,17	29,09	26,8
	16k2	-0,15	0,11	29,09	28,8
	8j1	-0,13	0,10	12,64	24,9
	8j2	-0,02	0,63	12,64	32,5
	4c	-0,11	-0,02	7,18	23,4
	4e	-0,15	0,14	7,18	19,0
	doblete	-0,09	0,69	2,19	0,0
99	16k1	-0,12	0,17	29,74	26,7
	16k2	-0,15	0,11	29,74	28,7
	8j1	-0,14	0,09	12,78	24,8
	8j2	-0,01	0,62	12,78	32,4
	4c	-0,11	0,07	6,96	23,6
	4e	-0,15	0,24	6,96	19,3
	doblete	-0,09	0,69	1,02	0,0
60	16k1	-0,12	0,19	28,95	26,8
	16k2	-0,16	0,14	28,95	28,8
	8j1	-0,11	0,09	13,63	24,9
	8j2	0,00	0,58	13,63	32,4
	4c	-0,09	0,10	6,99	23,3
	4e	-0,01	0,36	6,99	17,6
	doblete	-0,09	0,69	0,86	0,0
41	16k1	-0,03	0,18	29,21	26,8
	16k2	-0,07	0,11	29,21	28,7
	8j1	-0,04	0,12	12,97	24,9
	8j2	0,06	0,60	12,97	32,5
	4c	-0,04	0,05	7,32	23,4
	4e	-0,17	0,27	7,32	18,5
	doblete	-0,08	0,69	1,01	0,0
18	16k1	-0,03	0,17	28,18	27,0
	16k2	-0,08	0,15	28,18	28,9
	8j1	-0,03	0,11	13,35	25,0
	8j2	0,08	0,57	13,35	32,4
	4c	-0,02	0,09	7,91	23,5
	4e	0,07	0,29	7,91	17,7
	doblete	-0,08	0,69	1,12	0,0

Es aceptado que las áreas relativas de los seis sextetos en los respectivos sitios cristalográficos no equivalentes del hierro en la celda unitaria del compuesto de Nd₂Fe₁₄B, cumplan la relación 4:4:2:2:1:1 para los sitios 16k1, 16k2, 8j1, 8j2, 4c, 4e [4.17-4.19] y para diferenciar entre sitios

de área relativa equivalente (por ejemplo diferenciar entre 16K1 y 16k2) se utiliza el valor del campo hiperfino (H_{hf}), para el cual es aceptado que decrece en el orden $H_{hf}(8j_2) > H_{hf}(16k_2) > H_{hf}(4c) > H_{hf}(16k_1) > H_{hf}(8j_1) > H_{hf}(4e)$ [4.17-4.19]. De este modo, el sitio con campo hiperfino más grande ($8j_2$) debe tener la mitad del área del segundo sitio con campo hiperfino de mayor valor ($16k_2$). La espectroscopia Mössbauer se realiza en el modo de transmisión, en un espectrómetro AMCBM del GMTF de la Universidad del Valle. Se utiliza una fuente de ^{57}Co de 25 mCi (mili curios), inmersa en una matriz de rodio (símbolo químico Rh). El ancho de línea tanto para los sextetos como para el doblete es de 3,6 mm/s. En la tabla 4.4 se consignan los valores de los parámetros hiperfinos del ajuste Mössbauer de las muestras tamizadas.

Hay que recordar que los sitios no equivalentes del hierro en la fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ están relacionados con los seis sitios en los que se encuentran distribuidos los átomos de hierro en la celda unitaria (ver figura 2.3). De este modo hay posiciones en las que un átomo de hierro tiene más vecinos que en otras y por lo tanto los hierros están en seis ambientes magnéticos diferentes, este cambio de ambiente se explica por la diferencia en distancia y número de coordinación para los átomos de hierro respecto a sus vecinos. Así, se requieren de seis sextetos para poder ajustar estos seis sitios cristalográficos, cada uno tiene valor de campo hiperfino diferente y la forma como se pueden identificar es con la relación de áreas relativas y con la desigualdad planteada anteriormente.

En la figura 4.18 y en la tabla 4.5 se muestran los espectros Mössbauer característicos y los valores de los parámetros Mössbauer de los polvos a los que se les realiza molienda mecánica asistida por surfactantes por 20, 40 y 60 minutos respectivamente. Como se advirtió, al realizar el ajuste de los difractogramas de rayos X, la molienda mecánica produce una dilatación de la red cristalina, así, que la relación de intensidades de los seis sitios magnéticamente no equivalentes ya no será 4:4:2:2:1:1, sino que debe variar un poco, como se aprecia en la Tabla 4.5.

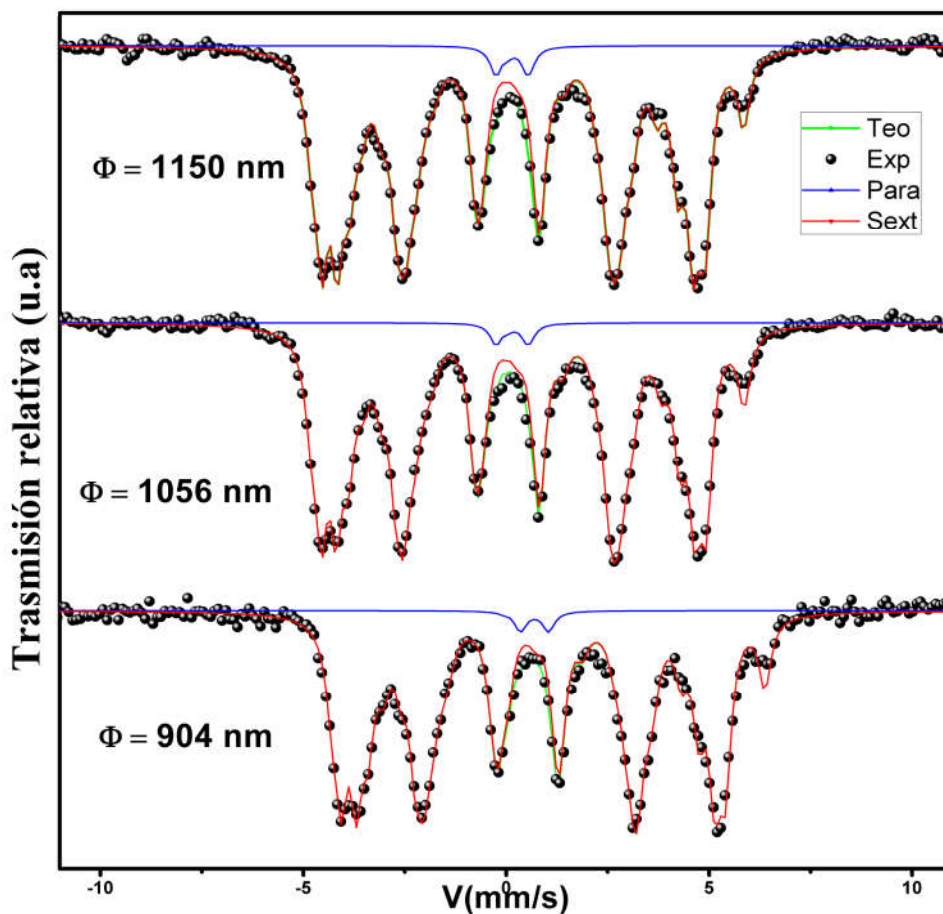


Figura. 4.18 Espectros Mössbauer de los polvos de NdFeB a los que se les realizó molienda mecánica asistida por surfactante, para 20, 40 y 60 minutos. La línea verde corresponde al ajuste teórico, la roja es la contribución de los seis sextetos, y en azul el doblete.

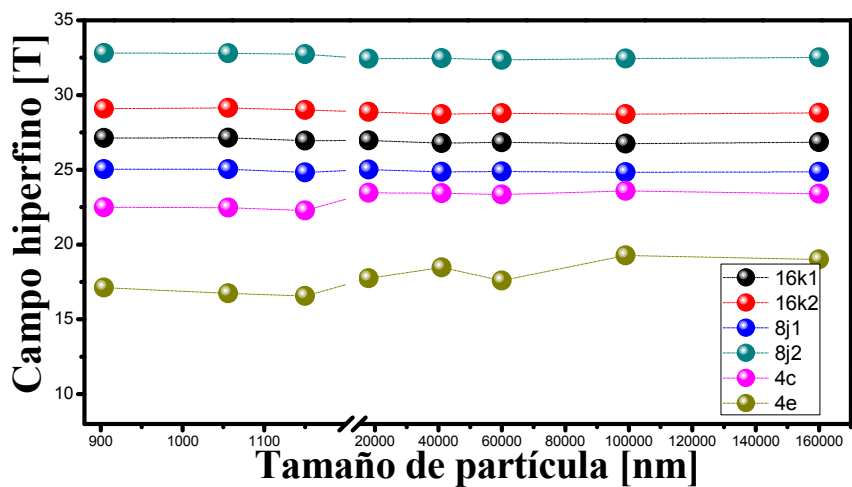


Figura. 4.19. Campo hiperfino de los seis sitios cristalográficos no equivalentes del hierro en función del tamaño de partícula para las muestras tamizadas y las muestras a las que se les realizó molienda mecánica asistida por surfactante por 20, 40 y 60 minutos.

Tabla 4.5.

Valores de los parámetros hiperfinos obtenidos del ajuste Mössbauer para los polvos de NdFeB a los que se les realizó molienda mecánica asistida por surfactante para 20, 40 y 60 minutos. Desvío isomérico (IS), desdoblamiento cuadrupolar (QS) y campo hiperfino (H_{hf})

$\Phi_{Particula}(nm)$	sitio	IS (mm/s) ± 0.05	QS(mm/s) ± 0.05	Área (%) ± 0.01	$H_{hf}(T)$ ± 0.1
1150	16k1	-0,09	0,17	27,54	27,0
	16k2	-0,12	0,14	27,98	29,0
	8j1	-0,08	0,08	17,84	24,8
	8j2	0,05	0,51	11,72	32,7
	4c	-0,14	-0,01	7,29	22,3
	4e	-0,18	0,47	5,30	16,6
	doblete	-0,08	0,69	2,34	0,0
1056	16k1	-0,09	0,18	26,28	27,1
	16k2	-0,12	0,16	27,68	29,1
	8j1	-0,07	0,08	18,03	25,0
	8j2	0,05	0,51	12,15	32,8
	4c	-0,10	0,06	7,02	22,5
	4e	-0,22	0,46	7,06	16,7
	doblete	-0,08	0,69	1,78	0,0
904	16k1	-0,09	0,16	26,61	27,1
	16k2	-0,14	0,17	26,34	29,1
	8j1	-0,11	0,11	17,37	25,0
	8j2	0,05	0,53	12,48	32,8
	4c	-0,13	0,10	8,62	22,5
	4e	-0,27	0,45	6,76	17,1
	doblete	-0,08	0,69	1,83	0,0

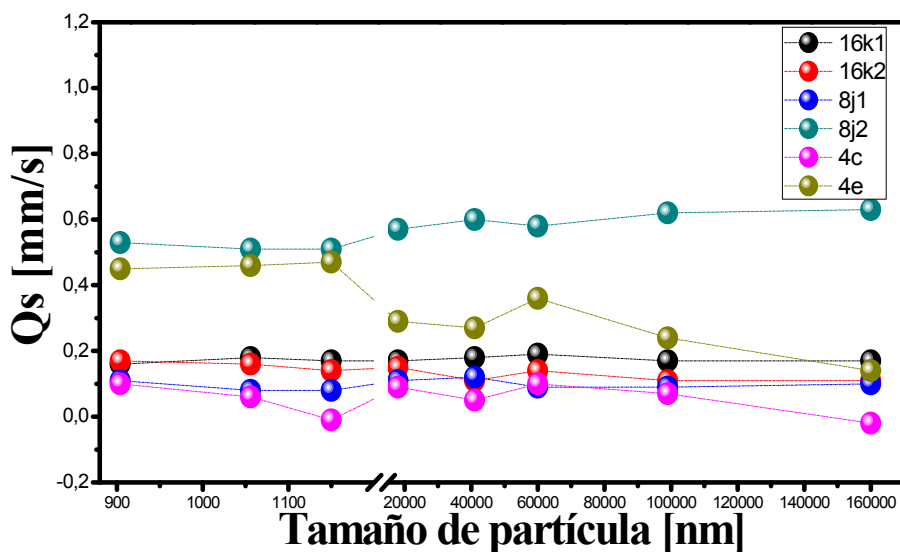


Figura. 4.20. Desdoblamiento cuadrupolar de los seis sitios cristalográficos no equivalentes del hierro en función del tamaño de partícula para las muestras tamizadas y las muestras a las que se les realizó molienda mecánica asistida por surfactante por 20, 40 y 60 minutos.

En las figuras 4.19 y 4.20 se muestran los valores del campo hiperfino y desdoblamiento cuadrupolar de los sitios cristalográficamente no equivalentes de las muestras tamizadas y a las que se les hace molienda mecánica asistida por surfactante por 20, 40 y 60 minutos, en función del tamaño de las partículas. Al comparar las muestras molidas con las tamizadas, no se observa cambios considerables en los valores de los campos hiperfinos de estos los seis sitios, ni en los valores del desdoblamiento cuadrupolar (las diferencias se encuentran dentro del intervalo de incertidumbre).

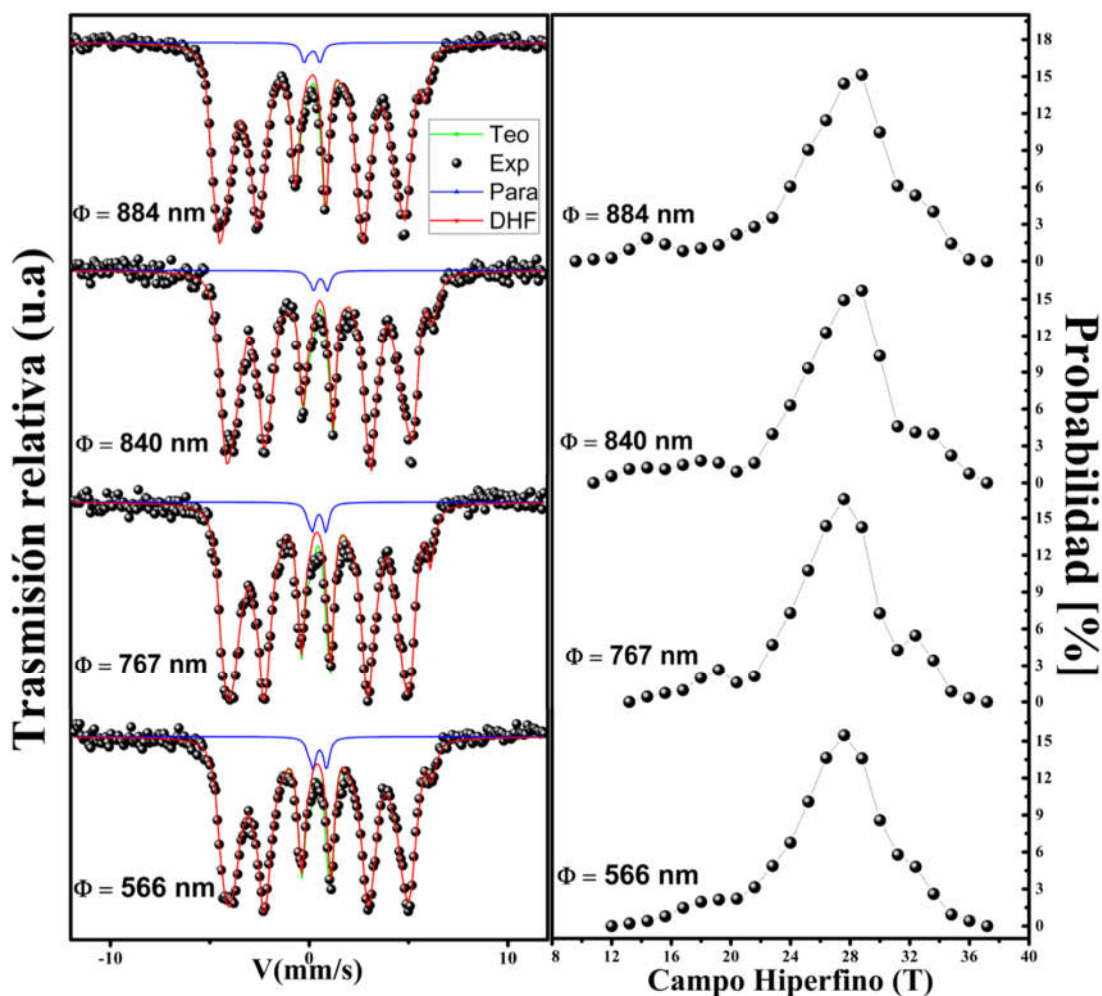


Figura. 4.21. Espectros Mössbauer de los polvos de NdFeB a los que se les realizó molienda mecánica asistida por surfactante, para 80 minutos, 2, 3 y 4 horas (lado izquierdo). La línea verde corresponde al ajuste teórico, la roja es la contribución de una distribución de campo hiperfino (DHF), y en azul el doblete. A la derecha se muestra la probabilidad en función de campo hiperfino para la DHF.

Al aumentar el tiempo de molienda mecánica asistida por surfactante (más allá de los 60 minutos), el tamaño de la red sigue aumentando y también hay un aumento del desorden (como

se estableció anteriormente en los resultados reportados de difracción de rayos X), por lo tanto, aparece un ensanchamiento del espectro Mössbauer. A este ensanchamiento se le puede asociar la aparición de nuevos ambientes magnéticos que están sintiendo los átomos de Fe debido al aumento del desorden y al cambio en los parámetros de red, se hace necesario, la utilización de una distribución de campo hiperfino (DHF) en lugar de los seis sextetos que ajustaban la fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Este ensanchamiento de los espectros Mössbauer y la utilización de distribuciones de campo hiperfinos debido a la molienda mecánica, también se ha realizado en otro trabajo [4.20]. En la figura 4.21 se muestran los espectros Mössbauer de las muestras molidas por 80 minutos, 2, 3 y 4 horas, frente a cada espectro aparece la distribución de campo hiperfino.

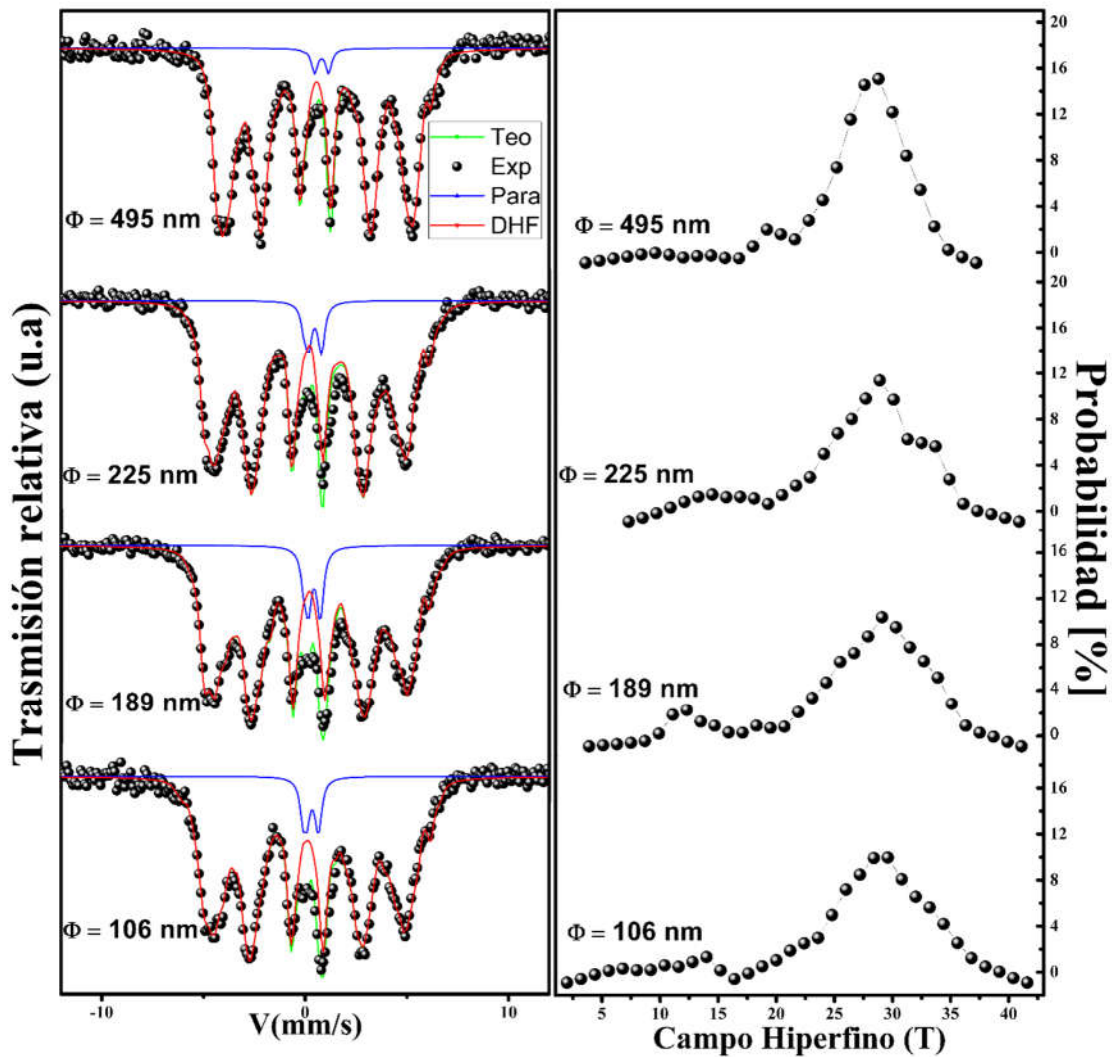


Figura. 4.22. Espectros Mössbauer de los polvos de NdFeB a los que se les realizó molienda mecánica asistida por surfactante, para 5, 10, 15 y 20 horas (lado izquierdo). La línea verde corresponde al ajuste teórico, la roja es la contribución de una distribución de campo hiperfino (DHF), y en azul el doblete. A la derecha se muestra la probabilidad en función de campo hiperfino para la DHF.

Asimismo, en la figura 4.22 se grafican los espectros y las respectivas distribuciones de campo hiperfino de las muestras a las que se les realiza molienda asistida por surfactante para tiempos de 5, 10, 15 y 20 horas. En la tabla 4.5 se consignan los valores (promedio en el caso de la distribución de campo hiperfino) de los parámetros hiperfinos para las muestras molidas por tiempos de 80 minutos, 2, 3, 4, 5, 10, 15 y 20 horas. Los campos hiperfinos a los que corresponden los valores más probables en la DHF se encuentran entre 27,6 y 29,6 Teslas, estos valores son cercanos a los reportados para los sitios 16K1 y 16k2 (26,8 y 28,8 T respectivamente).

Tabla 4.5.

Valores de los parámetros hiperfinos obtenidos del ajuste Mössbauer para los polvos de NdFeB a los que se les realizó molienda mecánica asistida por surfactante para 80 minutos, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20 horas. Desvío isomérico (IS), desdoblamiento cuadrupolar (QS) y campo hiperfino (H_{hf})

$\Phi_{Particula}(nm)$	sitio	IS (mm/s) ± 0.05	QS(mm/s) ± 0.05	Área (%) ± 0.01	$H_{hf}(T)$ ± 0.01
884	Distribución	-0,09	0,10	98,19	26,88
	doblete	-0,08	0,69	1,81	0,0
840	Distribución	0,01	0,11	98,11	26,87
	doblete	0,03	0,69	1,89	0,0
767	Distribución	-0,06	0,21	97,63	26,82
	doblete	-0,04	0,69	2,67	0,0
566	Distribución	-0,05	0,19	96,77	26,73
	doblete	-0,02	0,69	3,23	0,0
495	Distribución	-0,15	0,16	97,75	26,76
	doblete	0,03	0,69	2,25c	0,0
225	Distribución	0,04	0,19	95,56	26,63
	doblete	0,19	0,65	4,44	0,0
189	Distribución	0,06	0,15	93,86	26,62
	doblete	0,16	0,60	6,14	0,0
106	Distribución	0,13	-0,02	95,46	26,55
	doblete	0,07	0,60	4,54	0,0

En la figura 4.23 se muestra el comportamiento del campo hiperfino medio para todas las muestras (tanto las tamizadas como a las que se les realiza molienda mecánica asistida por surfactante) en función del tamaño de partícula. Se aprecia de esta figura que a medida que el tamaño de las partículas disminuye (con el tiempo de molienda) el campo hiperfino promedio

disminuye, esta tendencia puede explicarse como consecuencia de la interacción dipolar magnética entre el momento magnético de las partículas, que es mayor para partículas grandes, aumentando así el campo magnético medio que actúa sobre cada átomo de Fe dentro de las partículas. Este comportamiento también fue detectado para los polvos de Fe-Mn-Al [4.21].

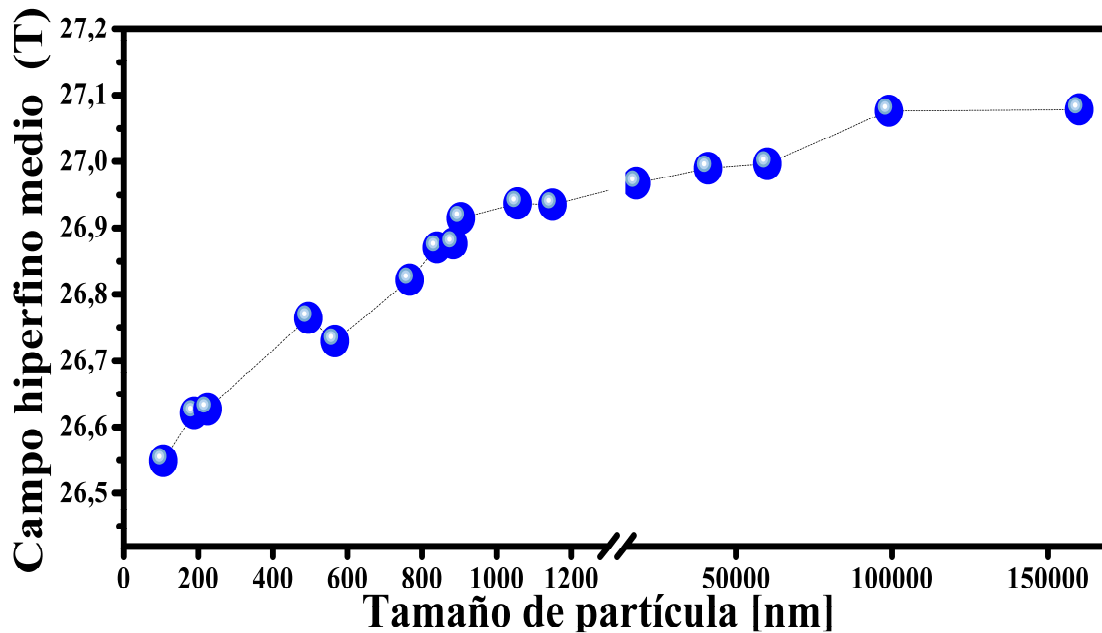


Figura. 4.23 Campo hiperfino promedio en función del tamaño de partícula.

4.4 Magnetometría de Muestra Vibrante VSM

En la figura 4.24 y 4.25 se muestran respectivamente los ciclos de histéresis tomados a temperatura ambiente para las cinco muestras tamizadas y las 11 muestras a las que se les realizó molienda mecánica asistida por surfactante. Se grafica la magnetización en función del campo magnético aplicado, cuyo valor máximo es de 120 kOe.

En la tabla 4.6 se muestran, tanto para las muestras tamizadas como a las que se les realizó molienda mecánica asistida por surfactante, el campo coercitivo intrínseco (H_{ci}), la magnetización de saturación ($4\pi M_s$), la magnetización de remanencia ($4\pi M_r$) y el producto $(BH)_{\text{máx}}$. Se escoge para reportar los resultados las unidades Gaussianas (sistema cgs) [4.22-4.23].

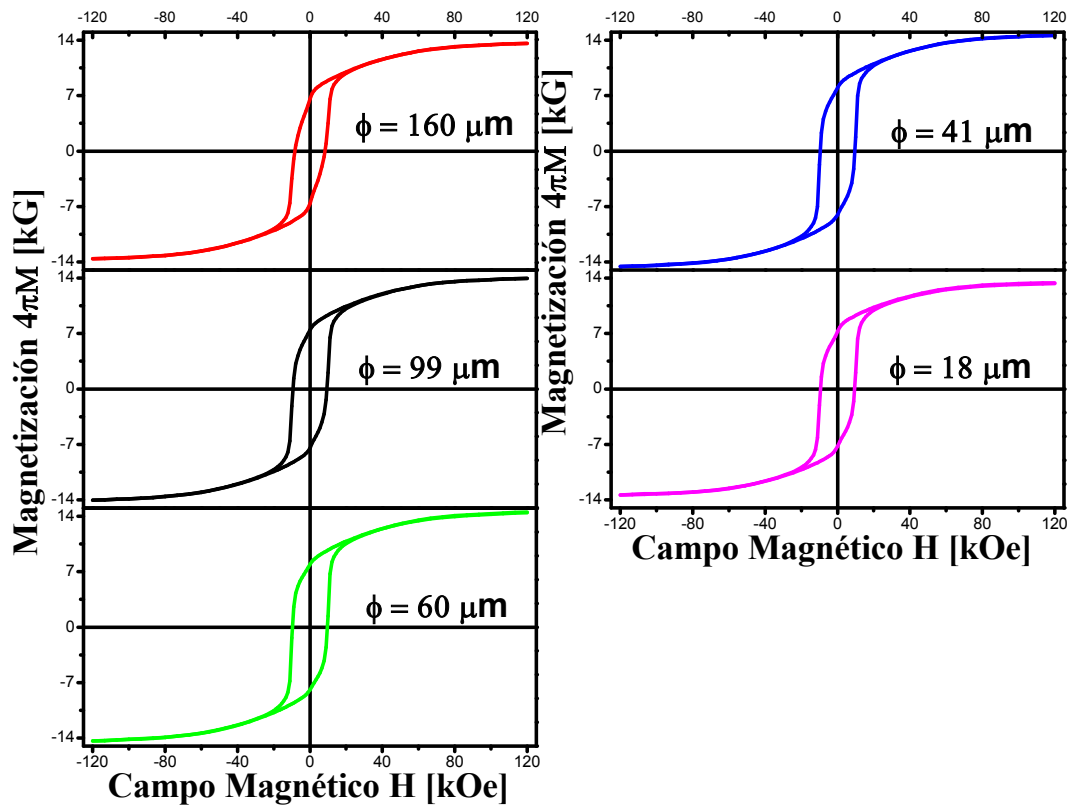


Figura. 4.24 Ciclos de histéresis para los polvos de NdFeB tamizados. El tamaño de partícula medio desciende de arriba hacia abajo y de izquierda a derecha.

Tabla 4.6.

Valores del campo coercitivo, magnetización de saturación, magnetización de remanencia y producto $(B.H)_{\max}$ para las muestras tamizadas y a las que se les realizó molienda mecánica asistida por surfactante.

$\Phi_{\text{Partícula}}$	$H_{ci}[\text{kOe}]$ $\pm 0,001$	$4\pi M_s [\text{kG}]$ $\pm 0,001$	$4\pi M_r [\text{kG}]$ $\pm 0,001$	$(B.H)_{\max}(\text{MGoe})$ $\pm 0,02$
160 μm	8,240	13,591	6,601	16,39
99 μm	9,313	13,949	7,449	28,07
60 μm	9,611	14,512	7,942	34,45
41 μm	9,524	14,580	8,013	33,45
18 μm	9,366	13,381	7,289	27,87
1150 nm	8,994	13,905	7,653	26,92
1056 nm	8,505	13,912	7,573	22,57
904 nm	7,534	12,673	6,910	16,90
884 nm	7,665	12,980	7,019	18,00
840 nm	6,404	13,134	7,133	13,80
767 nm	5,850	12,685	6,829	11,07
566 nm	5,283	12,775	6,834	10,18
495 nm	4,687	12,463	6,723	8,93
225 nm	3,937	12,321	6,398	7,22
189 nm	2,974	12,162	6,173	5,03
106 nm	3,252	11,782	5,856	4,83

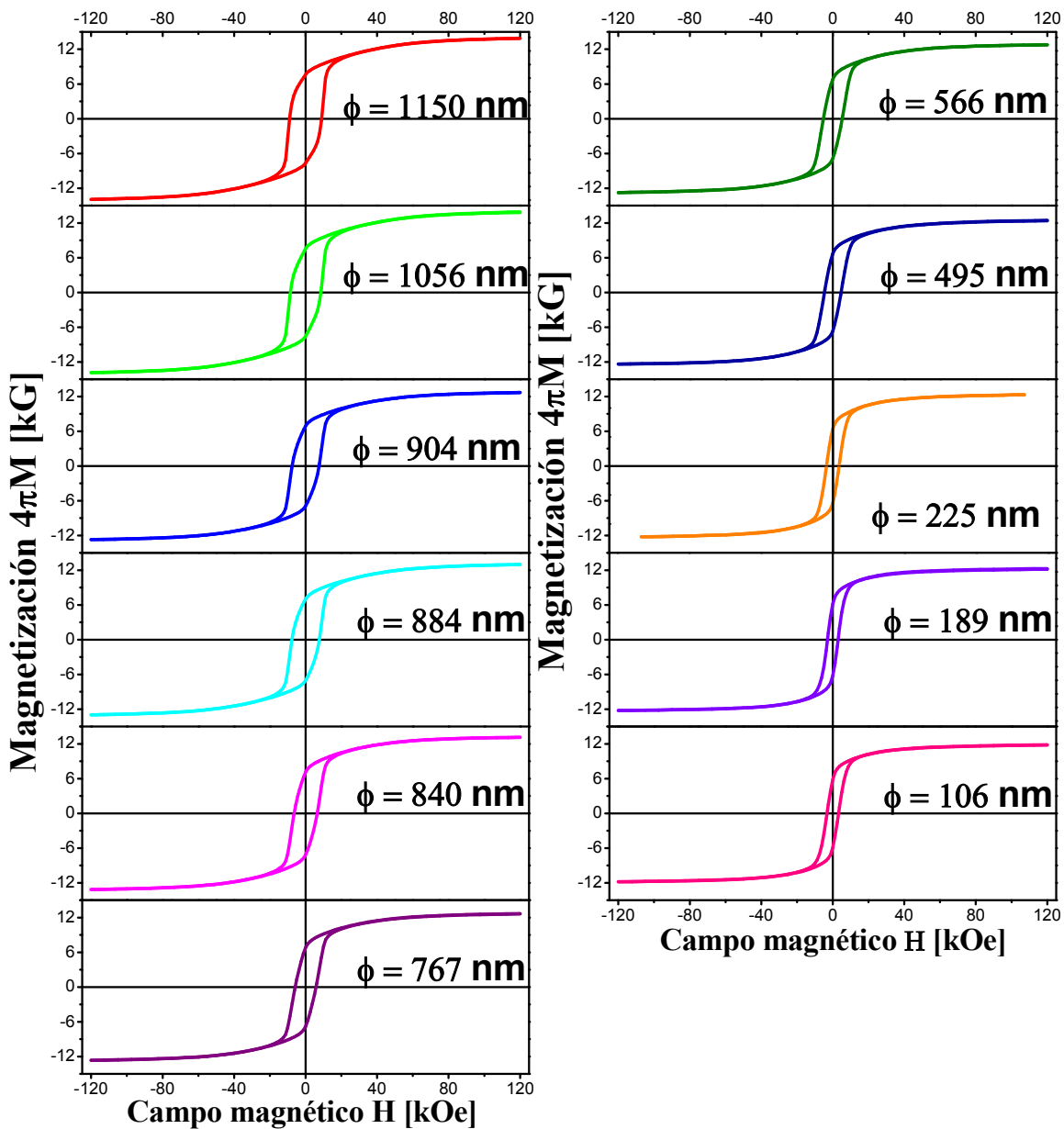


Figura. 4.25 Ciclos de histéresis para los polvos de NdFeB a los que se les realizó molienda mecánica asistida por surfactante. El tamaño de partícula medio desciende de arriba hacia abajo y de izquierda a derecha.

Para la muestra que tiene el tamaño medio de partícula de $60 \mu\text{m}$, es decir, la que corresponde a las partículas que pasan por el tamiz de 200 mesh pero no por el tamiz de 325 mesh, se obtiene el campo coercitivo intrínseco más grande, al igual que el producto $(B.H)_{\text{máx}}$ (Para estas dos magnitudes, valores típicos para imanes de NdFeB sinterizados son mayores de 8 kOe y entre 25 y 60 MGOe respectivamente [4.24-4.27]). Estos valores están dentro de los reportados para los imanes de NdFeB y que corresponde a un material magnéticamente duro. Se observa que

(después de este máximo en las propiedades magnéticas para la muestra de 60 μm) al disminuir el tamaño medio de las partículas las propiedades magnéticas desmejoran.

En la figura 4.26 se presentan las gráficas de H_{ci} , $4\pi M_s$, $4\pi M_r$ y el producto $(B.H)_{\text{máx}}$ en función del tamaño medio de partícula. En estas graficas se observa lo que se ha dicho anteriormente, después del máximo en las propiedades magnéticas (para las muestras con tamaño medio de partícula de 60 μm), las propiedades magnéticas desmejoran al disminuir el tamaño medio de partícula.

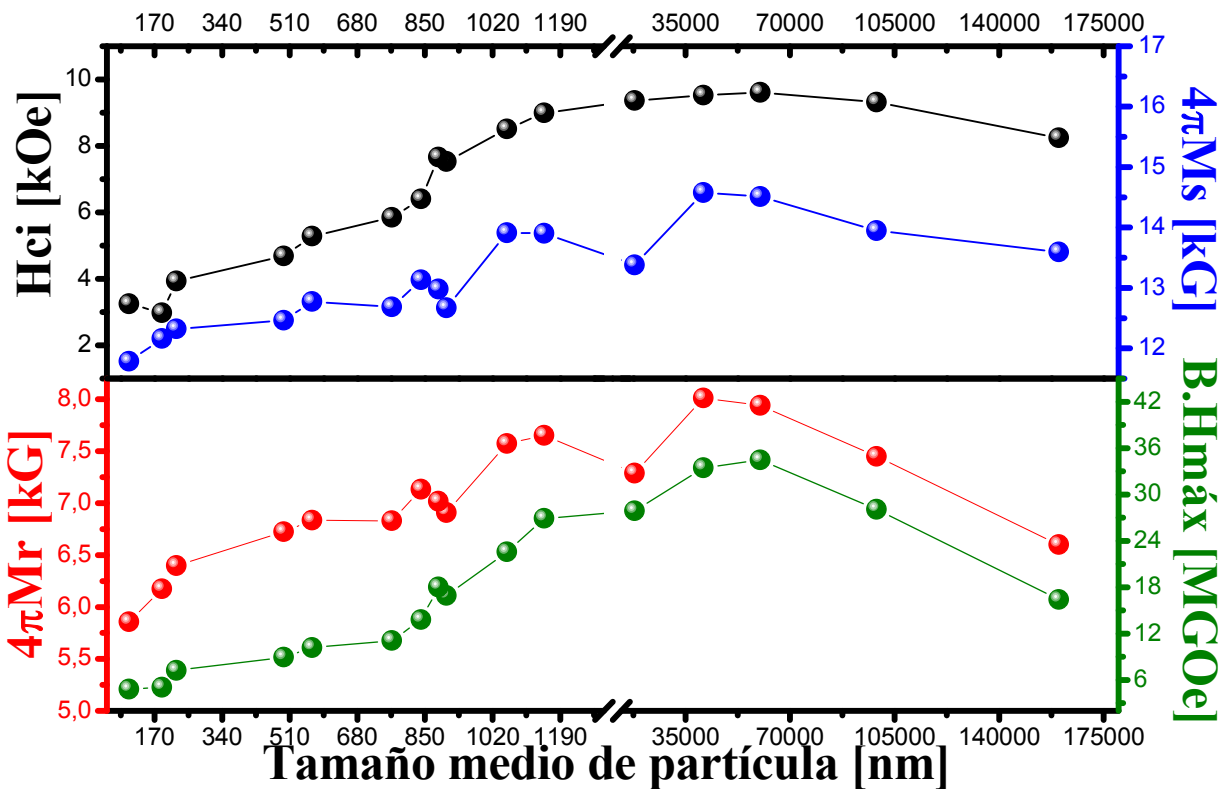


Figura. 4.26 valores del campo coercitivo intrínseco (H_{ci}), magnetización de saturación (M_s) y magnetización remanente (M_r) en función del tamaño de partícula.

REFERENCIAS

- [4.1] Xu, M. L., Wu, Q., Li, Y. Q., Liu, W. Q., Lu, Q. M., & Yue, M. (2015). Crystallographic alignment evolution and magnetic properties of anisotropic $\text{Sm}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Co}_5$ nanoflakes prepared by surfactant-assisted ball milling. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 387, 62-66.

- [4.2] Simeonidis, K., Sarafidis, C., Papastergiadis, E., Angelakeris, M., Tsiaoussis, I., & Kalogirou, O. (2011). Evolution of Nd₂Fe₁₄B nanoparticles magnetism during surfactant-assisted ball milling. *Intermetallics*, 19(4), 589-595.
- [4.3] Herbst, J. F., Croat, J. J., Pinkerton, F. E., & Yelon, W. B. (1984). Relationships between crystal structure and magnetic properties in Nd₂Fe₁₄B. *Physical Review B*, 29(7), 4176.
- [4.4] Yu, L. Q., Liu, R. S., Dong, K. T., & Zhang, Y. P. (2012). Key techniques for ultrahigh performance sintered Nd–Fe–B magnets preparation. *Transworld Research Network*. Retrieved February, 10, 2014.
- [4.5] Malfliet, A., Cacciamani, G., Lebrun, N., & Rogl, P. (2008). Boron–iron–neodymium. In *Iron Systems, Part 1* (pp. 482-511). Springer Berlin Heidelberg.
- [4.6] Ruiz, E. (2013). Efecto de altas concentraciones de níquel en las propiedades magnéticas y estructurales de la aleación Nd₁₆Fe₇₆B₈ (Tesis de pregrado). Universidad del Valle, Valle del Cauca, Colombia.
- [4.7] Jiménez, J. M., Vélez, G. Y., Zamora, L. E., & Pérez, G. A. (2012) Structural and magnetic properties study of Nd₁₆Fe_{76-x}Ni_xB₈ alloys with low Ni contents. *Revista Momento*, Universidad Nacional de Colombia.; núm. 44; 11-21
- [4.8] Yang, M., Guo, Z., Xiong, J., Liu, F., & Qi, K. (2017). Microstructural changes of (Ti, W) C solid solution induced by ball milling. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 66, 83-87.
- [4.9] Canakci, A., Erdemir, F., Varol, T., & Patir, A. (2013). Determining the effect of process parameters on particle size in mechanical milling using the Taguchi method: measurement and analysis. *Measurement*, 46(9), 3532-3540.
- [4.10] Zuhailawati, H., & Mahani, Y. (2009). Effects of milling time on hardness and electrical conductivity of in situ Cu–NbC composite produced by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 476(1), 142-146
- [4.11] Gialanella, S., Amils, X., Baro, M. D., Delcroix, P., Le Caër, G., Lutterotti, L., & Suriñach, S. (1998). Microstructural and kinetic aspects of the transformations induced in a FeAl alloy by ball-milling and thermal treatments. *Acta materialia*, 46(9), 3305-3316.
- [4.12] Shashanka, R., & Chaira, D. (2015). Optimization of milling parameters for the synthesis of nano-structured duplex and ferritic stainless steel powders by high-energy planetary milling. *Powder Technology*, 278, 35-45.

- [4.13] Sharma, P., Biswas, K., Mondal, A. K., & Chattopadhyay, K. (2009). Size effect on the lattice parameter of KCl during mechanical milling. *Scripta Materialia*, 61(6), 600-603.
- [4.14] Bid, S., & Pradhan, S. K. (2003). Preparation of zinc ferrite by high-energy ball milling and microstructure characterization by Rietveld's analysis. *Materials Chemistry and Physics*, 82(1), 27-37.
- [4.15] Budzyński, M., Constantin, V. C., Popescu, A. M. J., Surowiec, Z., Tkachenka, T. M., & Yanushkevich, K. I. (2015). Mössbauer study of treated Nd₂Fe₁₄B. *Nukleonika*, 60(1), 7-10.
- [4.16] Herbst, J. F., Croat, J. J., Pinkerton, F. E., & Yelon, W. B. (1984). Relationships between crystal structure and magnetic properties in Nd₂Fe₁₄B. *Physical Review B*, 29(7), 4176.
- [4.17] Cadogan, J. M. (1996). Mössbauer spectroscopy and rare earth permanent magnets. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 29(9), 2246.
- [4.18] Valcanover, J. A., Paduani, C., Ardisson, J. D., Pérez, C. S., & Yoshida, M. I. (2005). Mössbauer effect and magnetization studies of Nd₁₆Fe_{76-x}Ru_xB₈ alloys. *Acta materialia*, 53(9), 2815-2821.
- [4.19] Long, G. J., & Grandjean, F. (1991). The Mössbauer effect and its application to hard permanent magnetic materials. In *Supermagnets, Hard Magnetic Materials* (pp. 355-389). Springer Netherlands.
- [4.20] Slimi, M., Saurina, J., Suñol, J. J., Escoda, L., Farid, M., Greneche, J. M., & Khitouni, M. (2016). Mössbauer and X-ray studies of mechanically alloyed Fe₆₀Ni₃₀Cr₁₀ prepared by high-energy ball milling. *Advanced Powder Technology*, 27(4), 1618-1624.
- [4.21] Pérez Alcázar, G. P., Zamora, L. E., Tabares, J. A., Piamba, J. F., González, J. M., Greneche, J. M., & Marco, J. F. (2013). Evidence of magnetic dipolar interaction in micrometric powders of the Fe 50 Mn 10 Al 40 system: Melted alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 327, 137-145.
- [4.22] Moskowitz, B. M. (1995). Fundamental physical constants and conversion factors. *Global Earth Physics*, 346-355.
- [4.23] Shive, P. N. (1986). Suggestions for the use of SI units in magnetism. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 67(3), 25-25.

- [4.24] Sagawa, M., Hirosawa, S., Yamamoto, H., Fujimura, S., & Matsuura, Y. (1987). Nd-Fe-B permanent magnet materials. *Japanese journal of applied physics*, 26(6R), 785.
- [4.25] Matsuura, Y. (2006). Recent development of Nd-Fe-B sintered magnets and their applications. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 303(2), 344-347.
- [4.26] Zakotnik, M., Tudor, C. O., Peiró, L. T., Afiuny, P., Skomski, R., & Hatch, G. P. (2016). Analysis of energy usage in Nd-Fe-B magnet to magnet recycling. *Environmental Technology & Innovation*, 5, 117-126.
- [4.27] Herbst, J. F., & Croat, J. J. (1991). Neodymium-iron-boron permanent magnets. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 100(1-3), 57-78.

5. CONCLUSIONES Y PROYECCIONES

Se hace una caracterización estructural y magnética por medio de microscopia electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (DRX), espectrometría Mössbauer de transmisión (EMT) y magnetometría de muestra vibrante (VSM) a polvos comerciales de NdFeB que fueron separados por tamaño de partícula (a través de cuatro tamices que dan cinco muestras iniciales) y con los que posteriormente se hace molienda mecánica asistida por surfactante (para un total de dieciséis muestras). Entre las conclusiones que recoge este trabajo de investigación están:

- Al hacer el análisis de las micrográficas obtenidas por microscopia electrónica de barrido (SEM) se determina el tamaño medio de las partículas, tanto a las muestras tamizadas como a las que se les realiza molienda mecánica asistida por surfactante. En este caso, se observa que los tamaños medios de las partículas tamizadas están de acuerdo a los valores de las mallas utilizadas. Además, al aumentar el tiempo de molienda el tamaño de las partículas disminuye, obteniéndose un tamaño medio de 106 nm con una desviación estándar de 51 nm, a partir de las 20 horas de molienda, con este tamaño medio encontrado se cumple uno de los objetivos iniciales del trabajo, concerniente a obtener nano partículas, las cuales por definición deben tener un tamaño menor a los 100 nm.
- Por medio de DRX se identifica la fase magnéticamente dura $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ que presenta una estructura tetragonal con grupo espacial $P4_2/mnm$, con 68 átomos por celda unitaria, los parámetros reportados en el refinamiento Rietveld (con el programa GSAS y verificados con el programa MAUD) son similares a los que se encuentran en la literatura para las muestras tamizadas.
- Se observa que el tamaño de cristalito decrece al disminuir el tamaño de las partículas y en el caso de las muestras a las que se les realiza la molienda mecánica asistida por surfactante, existe una deformación de la red cristalina, esto se observa en el aumento de los parámetros de red y por tanto del volumen de la celda unitaria. Esta deformación de la red es debida al desorden que introduce la molienda mecánica, en particular se observa a partir de las cinco horas de molienda

un aumento en las microtensiones, así como un ensanchamiento de los picos. Este último hecho se puede explicar por la contribución que realizan tanto las microtensiones como la disminución del tamaño de cristalito, en este último, los efectos asociados a la superficie en donde se pierde la cristalinidad tienen mayor contribución.

- El ajuste de los espectros Mössbauer corrobora la presencia de la fase magnéticamente dura $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (se ajusta esta con seis sextetos, correspondiente a los seis sitios cristalográficamente no equivalentes del átomo de hierro en la celda unitaria de esta fase), así como de la fase paramagnética $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (que se ajusta con un doblete). Esta última fase presenta una estructura tetragonal de grupo espacial Pccn ortorrómbica y sólo fue posible identificarla con esta técnica, ya que para el caso de la difracción de rayos X hay picos que se superponen y la contribución de área de esta fase a los difractogramas es pequeña, así que no es posible identificarla claramente.

- En el caso de las muestras tamizadas, los parámetros Mössbauer presentan una buena concordancia con lo reportado por la literatura, los espectros se ajustan como se dijo anteriormente, con seis sextetos, que corresponden a los seis sitios cristalográficamente no equivalentes del átomo de hierro, presentes en la celda unitaria de la fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, catalogados como 16k1, 16k2, 8j1, 8j2, 4e y 4c, y que satisfacen la relación de áreas relativas 4:4:2:2:1:1, además, los campos hiperfinos de estos seis sitios están relacionados por la desigualdad $H_{\text{hf}}(8j_2) > H_{\text{hf}}(16k_2) > H_{\text{hf}}(4c) > H_{\text{hf}}(16k_1) > H_{\text{hf}}(8j_1) > H_{\text{hf}}(4e)$. Adicionalmente a estos seis sextetos se requiere de un doblete que corresponde a la fase paramagnética $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$, no se encuentran fases adicionales a estas dos para los espectros Mössbauer de las muestras tamizadas.

- Cuando se analizan las muestras por molienda mecánica asistida por surfactantes para tiempos de 20, 40 y 60 minutos, se siguen ajustando con los seis sextetos más un doblete, aunque la relación de áreas relativas cambia un poco. Esto es debido al aumento de las imperfecciones en la red cristalina y su deformación, como se explicó en el caso de la difracción de rayos X. Se aprecia que los parámetros Mössbauer para los primeros tres tiempos de molienda no cambian significativamente a los obtenidos de las muestras tamizadas. Para tiempos de molienda superiores (80 minutos, 2, 3, 4, 5, 10, 15 y 20 horas), se hace necesario utilizar una distribución

de campo hiperfino, sustituyendo con esta distribución los seis sextetos, manteniéndose el sitio doblete en el ajuste.

- Al analizar el campo hiperfino medio que se obtiene del ajuste Mössbauer, se aprecia que, al disminuir el tamaño de las partículas, este parámetro Mössbauer disminuye, esta tendencia puede explicarse como consecuencia de la interacción dipolar magnética entre el momento magnético de las partículas, que es mayor entre partículas grandes, aumentando así el campo magnético medio que actúa sobre cada átomo de Fe dentro de las partículas.

- Finalmente, al analizar los resultados de la magnetometría de muestra vibrante, se aprecia de los ciclos de histéresis que las muestras se pueden clasificar como magnéticamente duras, como es evidente para este tipo de sistema. Se encuentra las mejores propiedades magnéticas de todas las dieciséis muestras para las que tienen valores de tamaño medio de partícula de 60 μm (que corresponde a una de las muestras tamizadas), con un campo coercitivo y una densidad de energía magnética máximos de 9,611 kOe y 34,45 MGOe respectivamente, estos valores son ideales para un imán permanente.

Con esta investigación se quiso dar solución a una problemática que tienen los imanes permanentes de NdFeB, y es el problema de optimizar las cantidades de tierras raras, en este caso, se encuentra un tamaño de partícula que presenta las mejores propiedades magnéticas y que puede ser muy útil a la hora de la fabricación de un imán permanente, ya que puede brindar el mismo servicio con menores cantidades del sistema NdFeB.

Se hace necesario seguir investigando este sistema, con el fin de mejorar aún más las propiedades de los imanes de NdFeB, se propone, por ejemplo, hacer una combinación de polvos de NdFeB con el tamaño medio que mejores características se han encontrado en nuestro caso, con una sistema que sea magnéticamente blando, con lo cual la combinación de sistemas magnéticamente duro y blando, puedan brindar mejores propiedades magnéticas a los imanes permanentes.

Asimismo, queda abierta la posibilidad de mejorar las propiedades magnéticas de las muestras a las que se les hizo molienda mecánica y que se vieron afectadas por el desorden que impone ese aleamiento mecánico, en este caso, un tratamiento térmico a una temperatura que no sea mayor a la que permite que las partículas se fundan y crezcan, puede hacer que las micro tensiones y el desorden en las muestras mejoren, con lo cual, es posible que mejoren las propiedades magnéticas.