

**EFEECTO DEL Ni Y EL Co EN LAS PROPIEDADES
MAGNETICAS Y ESTRUCTURALES DE IMANES
PERMANENTES NANO-ESTRUCTURADOS DE NdFeB**

JUAN SEBASTIAN TRUJILLO HERNANDEZ

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
SANTIAGO DE CALI
2014

**EFFECTO DEL Ni Y EL Co EN LAS PROPIEDADES
MAGNETICAS Y ESTRUCTURALES DE IMANES
PERMANENTES NANO-ESTRUCTURADOS DE NdFeB**

JUAN SEBASTIAN TRUJILLO HERNANDEZ

**Trabajo presentado como requisito para optar al título de
Magister en Ciencias - Física**

Director: JESUS ANSELMO TABARES, Ph. D.

Codirector: GERMAN PEREZ ALCAZAR, Ph. D.

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
SANTIAGO DE CALI
2014**

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA ACADÉMICO DE MAESTRIA EN CIENCIAS-
FÍSICA

JUAN SEBASTIAN TRUJILLO HERNANDEZ

**EFFECTO DEL Ni Y EL Co EN LAS PROPIEDADES
MAGNETICAS Y ESTRUCTURALES DE IMANES
PERMANENTES NANO-ESTRUCTURADOS DE NdFeB**

Tema y palabras claves

- Imanes permanentes NdFeB
- Fundición en Horno de Arco
- Difracción de Rayos X
- Espectroscopia Mössbauer
- Magnetometría de Muestra Vibrante
- Nuevos Materiales Magnéticos.

SANTIAGO DE CALI
2014

*A Dios, a mi familia y a mi novia Luz.
Por su apoyo incondicional a lo largo de mi carrera.*

AGRADECIMIENTOS

A Dios por permitirme llegar a este momento tan especial en mi vida.

Agradezco de manera muy especial a mi familia por el amor, el apoyo y la confianza incondicional brindada a lo largo de mis estudios.

A mi novia Luz por su amor incondicional y por estar a mi lado apoyándome y aconsejándome siempre.

A mis directores de trabajo de grado los Doctores Jesús A. Tabares y German A. Pérez, quienes creyeron en mi y estuvieron presentes apoyándome en los avances y tropiezos de este trabajo, enseñándome a ser mejor un mejor profesional. Un agradecimiento muy especial a los profesores Ligia Zamora, Richard Aguirre y Hernán Colorado por su amistad y todos los consejos y recomendaciones para entregar este trabajo.

A mis compañeros de grupo de investigación, Jefferson Piamba, Edwin Ríos, Eduardo Ruiz, Faustino Reyes y Ana María por su amistad y aporte que de alguna manera me ayudaron a terminar este trabajo.

A los jurados por haber aceptado ser los evaluadores de este trabajo.

Finalmente agradezco a la Universidad del Valle y al Departamento de Física por todas las cosas que me han dado. A la Vicerrectoría de Investigaciones y al CENM por el apoyo económico parcial a este trabajo.

RESUMEN

Se realizó el estudio de las propiedades estructurales, magnéticas y mecánicas por medio de Difracción de Rayos-X (DRX), Espectrometría Mössbauer (EM), Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM) y Microdureza, del sistema $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ y $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x = 0, 10, 15$ y 20 % at. de Ni y de Co. Las muestras se prepararon mediante fundición en horno de arco y posteriormente se les realizó tratamiento térmico a 700 °C durante 30 min. Los patrones de difracción de rayos X nos permiten identificar que: para todo el rango de dopaje con níquel la fase magnética dura $Nd_2Fe_{14}B$ está presente en mayor cantidad; para $x = 0, 10$ y 20 la fase minoritaria $Nd_{1.1}Fe_4B_4$ (paramagnética) se hace presente; para $x = 10$ y 20 está la fase $NdNi_2$; y para $x = 25$ están las fases Nd_2O y B_6 . Para todo el sistema dopado con cobalto está presente en mayor cantidad la fase magnética dura $Nd_2Fe_{14}B$ y la fase minoritaria $Nd_{1.1}Fe_4B_4$, y para $x = 20$ y 25 se identifica la fase CoO . Además, se encontró que el parámetro de red (8.814 ± 0.001 Å) y el volumen de la celda unitaria (948.7 ± 0.6 Å³) presentan una tendencia general a disminuir con la concentración de níquel y de cobalto, mientras que el tamaño de cristalito paralelo (51.1 ± 1.7 y 37.5 ± 1.0 nm) de las fases $Nd_2Fe_{14}B$ y $Nd_{1.1}Fe_4B_4$ presenta un incremento mayor, en relación con el tamaño de cristalito perpendicular (15.7 ± 1.7 y 80.1 ± 1.0 nm), al aumentar la concentración de Ni y Co; lo cual indica que la forma de los cristalitos no es esférica sino alargados en la dirección paralela. De los valores encontrados se puede establecer que el sistema es nanoestructurado, con tamaños de cristalito entre (5 y 90 nm).

Los resultados magnéticos obtenidos por espectrometría Mössbauer muestran los sitios ($16k_1, 16k_2, 8j_1, 8j_2, 4c, 4e, s^b$ y d) correspondientes a las fases encontradas por DRX. El comportamiento magnético de estos sitios nos muestra cómo el sistema se ve influenciado por la concentración de Ni y Co. Se encontró que el campo magnético hiperfino promedio de estas muestras disminuye con el concentración de Ni y Co, así como el porcentaje de área y el campo magnético hiperfino de los sitios $16k_2, 8j_2$ y $4c$

de la fase $Nd_2Fe_{14}B$ en las muestras dopadas con Ni, y el sitio 4c en las muestras dopadas con Co; atribuible a la preferencia de los átomos de níquel y de cobalto por sustituir átomos de hierro en estos sitios. Los resultados de magnetometría de muestra vibrante indican que todas las muestras presentan un comportamiento de material magnético duro, pero la adición de níquel y de cobalto disminuye el campo coercitivo (de 2007 a 1564 Oe para el níquel y de 2007 a 987 Oe para el cobalto) y la magnetización de remanencia (de 42 a 27 emu/g para el níquel y de 42 a 31 emu/g para el cobalto) mientras que la magnetización de saturación es la única propiedad magnética que se favorece con la adición de cobalto (de 108 a 118 emu/g). Estudios de Thamm-Hesse para las curvas de histéresis muestran la interacción dipolar magnética como la interacción predominante en las muestras.

Los resultados de Microdureza de todas las muestras dopadas con Ni y Co indican que hay una tendencia general de ella a aumentar, siendo más notorio para las muestras con contenido de níquel. Esto es debido a que el níquel reduce con mayor facilidad los parámetros de red y las porosidades presentes en la muestra mejorando su dureza, en relación a las muestras dopadas con cobalto.

En síntesis, la inclusión de Ni o Co en las muestras fundidas del sistema $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ y $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x = 0, 10, 20$ y 25 permite obtener un sistema nanoestructurado con mejores propiedades de dureza, magnéticamente duro con interacción dipolar magnética como mecanismo dominante en el comportamiento magnético del material.

TABLA DE CONTENIDO

	Resumen	
1.	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Breve Historia del Desarrollo de Imanes Permanentes	1
1.2	Defectos y Anclajes de Dominios	3
1.3	Producción de Imanes de Tierras Raras Tipo NdFeB	4
1.4	Propósito del Trabajo	6
2.	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	11
2.1	Introducción al Magnetismo	11
2.2	Formas de Magnetismo	12
2.2.1	Paramagnetismo	12
2.2.2	Ferromagnetismo y Antiferromagnetismo	13
2.2.3	Curva de Bethe-Slater	15
2.3	Respuesta a la Aplicación de un Campo Magnético	17
2.3.1	Ciclo de Histéresis	17
2.3.2	Interacciones Magnéticas y Gráficos de Thamm-Hesse	19
2.3.3	Clasificación de los Materiales Magnéticos	21
2.3.3.1	Materiales Magnéticos Blandos	21
2.3.3.2	Materiales Magnéticos Duros	22
2.4	Características de los Imanes Permanentes de NdFeB	23
2.4.1	Estudios Estructurales y Magnéticos del Nd ₂ Fe ₁₄ B	23
3.	TECNICAS DE CARACTERIZACION ESTRUCTURAL Y MAGNETICA	29
3.1	Difracción de Rayos X	29
3.1.1	Ley de Bragg	29
3.1.2	Difractometro de Polvo	31

3.1.3	Características de la Difracción	32
3.2	Espectrometría Mössbauer	32
3.2.1	Interacciones Hiperfinas	33
3.2.1.1	Interacciones Eléctricas	33
3.2.1.2	Interacciones Magnéticas	38
3.2.2	Espectrómetro Mössbauer	42
3.3	Magnetometría de Muestra Vibrante	43
3.3.1	Magnetómetro de Muestra Vibrante	43
3.3.2	Características de la Magnetometría	45
3.4	Microdureza Vickers (HV)	45
3.5	Proceso Experimental	46
3.5.1	Fundición en Horno de Arco	46
3.5.1.1	Horno de Arco	47
3.5.2	Preparación de las Muestras	48
4.	RESULTADOS Y DISCUSION	51
4.1	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	51
4.1.1	Dependencia del Parámetro de Red, el Porcentaje de Fase, el Volumen de la Celda y el Tamaño de Cristalito con la Concentración de Ni y Co	55
4.2	ESPECTROMETRÍA MÖSSBAUER	60
4.2.1	Dependencia del Campo Hiperfino y el Área Relativa con la Concentración de Ni y Co	65
4.3	MAGNETOMETRÍA DE MUESTRA VIBRANTE	70
4.3.1	Dependencia del Campo Coercitivo, la Magnetización de Saturación y la Magnetización de Remanencia con la Concentración de Ni y Co	72
4.3.2	Análisis de Thamm-Hesse	75
4.4	MICRODUREZA	78
5.	CONCLUSIONES	82

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Breve Historia del Desarrollo de Imanes Permanentes

Desde la nevera de nuestra casa, pasando por motores, generadores, transformadores, relojes, grabadoras, micrófonos, discos duros, etc., todos son objetos con algo en común: imanes.

Los materiales magnéticos se conocen desde hace mucho tiempo. Las primeras referencias científicamente registradas datan de unos cientos de años antes de Cristo, pero el punto de partida de su uso tecnológico es el invento de la brújula. Hoy en día los materiales magnéticos nos resultan absolutamente imprescindibles. Se calcula, por ejemplo, que el motor de un auto tiene entre cincuenta y cien servomecanismos que incluyen imanes.

Por supuesto, los imanes naturales fueron los primeros imanes conocidos. Las primeras evidencias registradas de la observación de fenómenos de atracción magnética datan del año 2500 a.c. aproximadamente. El hierro es el metal más importante entre los imanes permanentes. Sin embargo, una ínfima cantidad de carbono en el hierro hace que el hierro tenga la suficiente coercitividad (1 Oe), dos a cuatro veces el campo magnético terrestre, como para fabricar el imán de una brújula. El médico inglés William Gilbert (1544-1603) ya había observado que el acero retenía su magnetización mejor que el hierro. La saturación del acero (20kG) es mayor que la saturación de la magnetita (4kG), por lo tanto, para una brújula se prefiere una aguja de acero. Pero por otro lado, la coercitividad de la magnetita (200G) es unas 200 veces superior. Es decir, el hierro es mejor imán temporal y la magnetita mejor imán permanente. En 1897 Madame Curie encontró que aceros con W, Cr o Mo tenían coercitividades de 80 Oe [1.1, 1.2].

Entre 1930 y 1960 se desarrollaron mejores imanes, como los **alnicos**. Son metálicos, tienen Al, Ni y Co pero en algunos tipos, más de un 50% de su peso sigue siendo Fe. Con ellos se alcanzan valores para el producto $(BH)_{\max}$ de hasta 8 MGOe. Las **ferritas** son cerámicos desarrollados entre 1950 y 1960 aproximadamente. Aunque tienen menores $(BH)_{\max}$, dominan el 90% del mercado de imanes por ser suficientemente buenos y de reducido costo. En estos mismos años se estaban estudiando aleaciones con tierras raras (RE) y metales de transición, tratando de combinar los altos momentos magnéticos del Fe y Co (subcapa 3d) con los altos momentos magnéticos de las RE (subcapa 4f) [1.1, 1.2].

Los imanes permanentes han evolucionado desde el Alnico hasta los imanes de tierra-rara de SmCo_5 y los recientemente descubiertos superimanes de NdFeB [1.3, 1.4]. Entre 1970 y 1990 aproximadamente, se descubrió y desarrolló una nueva generación de imanes intermetálicos con Tierras Raras (RE), denominados "superimanes" o "imanes permanentes con tierras raras" (REPM). Los principales imanes de esta familia de imanes con tierras raras y cobalto son del tipo RE-M_5 y RE_2M_{17} , donde "RE" corresponde a Samario Sm, Prometio Pr y Neodimio Nd y "M" son mezclas de Co con metales como Fe, Cu, Zr, Ti, Hf y Mn. El primero fue el SmCo_5 , introducido en 1970 por la GE Research Lab, en Schenectady, New York (USA), con una coercitividad y energía enormes: $H_C = 20\text{kOe}$ y $(BH)_{\max} = 25 \text{ MGOe}$. Los altos valores de H_C condujeron a nuevas aplicaciones, debido a que por primera vez fue posible fabricar imanes potentes muy delgados en la dirección de la magnetización. Los altos valores de $(BH)_{\max}$ permitieron reducir sorprendentemente el tamaño de generadores y parlantes. En particular, fue entonces cuando los auriculares de alta fidelidad dejaron de ser grandes, debido a la incorporación de pequeños superimanes.

Hasta el momento, el último superimán sorprendente descubierto es el de "neodimio-hierro-boro", $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, desarrollado en 1983 por la Sumitomo (Japón) y la GM (USA). En laboratorio se han obtenido valores de $(BH)_{\max}$ hasta 50MGOe. Los

superimanes con Tierras Raras son menos resistentes mecánicamente y a la corrosión, que alnicos y ferritas, pero sus propiedades magnéticas son muy superiores.

1.2 Defectos y Anclaje de Dominios.

Para la producción de un imán permanente es necesario una estructura donde la regularidad o el ordenamiento estén interrumpidos por cierto tipo de defectos microestructurales o nanoestructurales. En este último caso se tiene un imán nano compuesto o imán permanente con salto de intercambio, concepto que fue introducido Kneller y Hawig [1.5] para referirse a imanes permanentes constituidos por nanocristales de un material magnéticamente duro con base en tierra rara e íter metálico. Un imán permanente magnetizado está en un estado termodinámicamente metaestable cuya estabilidad es controlada por procesos de no-equilibrio tales como la nucleación de dominios inversos y el anclaje de paredes de dominio. Estos procesos son muy sensibles a la microestructura del material. Por tanto, los imanes permanentes son caracterizados por las propiedades magnéticas extrínsecas como el campo coercitivo H_c , la inducción de remanencia B_r , el producto máximo de energía $(BH)_{\max}$ y la temperatura máxima de trabajo. Las propiedades extrínsecas de un material dependen de la magnetización espontánea (M_s), de la temperatura de Curie (T_c), del campo anisotrópico H_A pero también de detalles químicos y de la microestructura topológica. Si un compuesto ferromagnético tiene una magnetización espontánea (M_s) grande combinada con una temperatura de Curie (T_c) alta y un fuerte campo anisotrópico H_A , se considera un buen candidato para formar un imán permanente.

El compuesto de neodimio-hierro-boro de fórmula aproximada $Nd_2Fe_{14}B$ presentó la mejor combinación de propiedades magnéticas y térmicas. Además el $Nd_2Fe_{14}B$ está rodeado por un material magnéticamente blando, por ejemplo α -Fe ó Fe_3B , mostrando un aumento en la remanencia causado por la interacción de intercambio entre las dos fases [1.6]. Esta interacción de intercambio entre las dos fases se presenta cuando el tamaño de las fases se encuentra en la escala nanométrica, del

orden de 20 nanómetros [1.5]. Estos materiales presentan propiedades inusuales detectadas experimentalmente [1.7, 1.8] y modeladas teóricamente [1.9-1.11]. Su relación de remanencia (M_r/M_s) puede ser igual o mayor que 0.7, muy por encima del valor 0.5 que se espera para un polvo uniaxial isotrópico. Otra propiedad inusual que presenta, es su tendencia a recuperarse de un campo inverso aplicado, dando un salto atrás hacia el valor inicial de la magnetización, aun si el campo inverso es tan intenso que la magnetización se reduce a la mitad. Estos imanes permanentes presentan además grandes valores de campo coercitivo (H_c) y producto de energía máxima $(BH)_{\max}$ dados por ~ 3.5 KOe, y ~ 12 MGOe, respectivamente.

Las anteriores propiedades son sensibles al tipo de elementos que componen tanto el material duro como el blando, a los tamaños de grano del material duro y a las diferentes técnicas que han sido utilizadas en la preparación del material. Para el material duro se puede sustituir el Nd por La, Sm ó Pr [1.12-1.17] y en el blando el Fe por Fe_3B [1.12, 1.18]. Tamaños de grano ideales reportados para el material duro son del orden de 50 nm [1.13, 1.14, 1.19, 1.20], tamaño que es similar o menor al tamaño de dominio. Para estos valores los campos coercitivos son los mayores, mientras que para granos mayores se pueden presentar multidominios y el material compuesto puede convertirse en magnéticamente blando [1.13].

1.3 Producción de Imanes de Tierras Raras Tipo NdFeB.

Clásicamente, para la manufactura de imanes de neodimio hay dos vías principales: a) La metalurgia de polvos, también llamada proceso de imanes sinterizados y b) La solidificación rápida, también llamada proceso de imanes ligados.

Técnicas tales como magnetron sputtering [1.21,1.22], melt-spinning [1.23,1.24], MBE [1.25], fundición inductiva seguida de melt-spinning [1.26] y recocido [1.27], sinterización [1.28,1.29] y aleamiento mecánico [1.30-1.32] son técnicas que han mostrado éxito en la preparación de estos imanes.

Los imanes de neodimio sinterizados se preparan fundiendo las materias primas en un horno, colando el material fundido en moldes y enfriándolo para formar lingotes. Luego se produce un polvo extremadamente fino a partir de estos lingotes. Este polvo es sometido más tarde a un proceso de sinterizado en fase líquida por medio del cual las partículas se alinean magnéticamente y se unen entre sí para formar bloques densos, los cuales son tratados térmicamente, cortados con la forma deseada, sometidos a un tratamiento superficial para prevenir la corrosión, y magnetizados.

Los imanes de neodimio ligados se preparan a partir de una delgada cinta de aleación de Nd-Fe-B obtenida por medio de hilado por fusión (melt spinning). Esta cinta contiene granos de $Nd_2Fe_{14}B$ de escala nanométrica (nanogranos) aleatoriamente orientados. La cinta se pulveriza para producir pequeñas partículas, que son mezcladas con un polímero y la mezcla resultante es luego moldeada por inyección para formar imanes. Los imanes ligados ofrecen un flujo magnético menor que el de los imanes sinterizados, pero presentan la ventaja de que pueden ser moldeados en formas muy intrincadas y debido a que no son conductores de la electricidad, no presentan pérdidas significativas debidas a la formación de corrientes de Foucault.

Adicionalmente, es posible utilizar las partículas nanocristalinas obtenidas del hilado por fusión para obtener imanes isotrópicos de alta densidad utilizando altas presiones y temperaturas, y luego aplicar un nuevo tratamiento térmico sobre estos imanes isotrópicos ya sea por forjado o extrusión para obtener imanes anisotrópicos de alta energía.

Teniendo en cuenta los aspectos anteriores, y dentro de una búsqueda de mejorar las propiedades extrínsecas de los imanes permanentes a base de Nd-Fe-B, en el grupo de Metalurgia Física y Teoría de Transiciones de Fase de la Universidad del Valle, utilizando las técnicas de aleamiento mecánico, fundición a arco y sputtering se prepararon muestras del sistema $Nd_2(Fe_{100-x}Nb_x)_{14}B$ con $x = 0, 2$ y 4 . EL estudio de sus propiedades magnéticas y estructurales se realizó mediante la caracterización por

espectroscopia Mössbauer, difracción de rayos-x y barridos de magnetización. Los mejores resultados se obtuvieron para aleaciones fundidas [1.33]. Con el propósito de mejorar la ductilidad de la aleación, el grupo de Metalurgia Física y Teoría de las Transiciones de Fases (GMTF) realizó estudios preliminares de aleaciones del tipo $Nd_2(Fe_{100-x}Nb_x)_{14}B$, con $x = 0, 2, 4, 6, 8, 10, 20$ y 25 producidas por fundición [1.34, 1.35], obteniéndose la fase dura junto con una fase blanda. De las aleaciones producidas, la que presentó las mejores características magnéticamente duras fue aquella dopada con 10 % at. de Ni.

1.4 Propósito del Trabajo

Los resultados preliminares descritos animan a la realización del trabajo que se presenta, en el cual se busca incluir mayores cantidades de Ni y estudiar el efecto de esta sustitución en la ductilidad del material con ensayos mecánicos. El mismo estudio se pretende llevar a cabo incorporando Co, como sustitución del Fe, en vez del elemento Ni. Así, el presente trabajo es una continuación de los anteriores trabajos y una consecuencia de la experiencia ganada.

Concretamente, la presente propuesta pretende incluir Ni y Co en este sistema con la estequiometría $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ y $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x = 0, 10, 15$ y 20 , teniendo en cuenta que el Ni y el Co son elementos ferromagnéticos y dúctiles. Se espera que con una de las composiciones propuestas y con un tratamiento térmico adecuado, se encuentre un material con mayor temperatura crítica, más dúctil y más resistente a la corrosión, que aquellos que se encuentran en el mercado.

Este documento consta de cinco capítulos, los cuales se encuentran organizados de la siguiente manera: en el primer capítulo se hace la introducción sobre nuestro estudio; en el segundo capítulo, se explican los fundamentos teóricos; en el tercer capítulo se resumen las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización de las muestras y las etapas llevadas a cabo en el proceso experimental; en el cuarto capítulo, se

presentan los análisis de datos y resultados; y finalmente en el quinto capítulo se presentan las conclusiones de este trabajo. Las referencias bibliográficas utilizadas en este trabajo son presentadas al final de cada capítulo del presente documento.

REFERENCIAS

- [1.1] Cullity B. D, Introduction to Magnetic Material, Addison Wesley Publishing Company Inc, (1972).
- [1.2] O' Handley R, Modern Magnetic Materials, Principles and Applications, Wiley Interscience, (2000).
- [1.3] M. Humphries, Rare Earth Elements: The Global Supply Chain, Diane Publishing C, (2010).
- [1.4] S. Sugimoto, J. Phys. D: Appl. Phys. 44, 064001 (2011).
- [1.5] E. F. Kneller and R. Hawig, IEEE Trans. Magn. 27 (1991) 3588
- [1.6] Zhongmin Chen, Yong Zhang, Yuquan Ding, George C. Hadjipanayis, Qun Chen, Baomin Ma., J. Magn. Magn. Mater. 195 (1999) 420.
- [1.7] D. N. Brown, Z. Chen, P. Guschl, P. Campbell, J. Magn. Magn. Mater. 303, (2006) 371.
- [1.8] N. G. Akdogan, G. C. Hadjipanayis, and D. J. Sellmyer, Nanotechnology 21, (2010) 295705.
- [1.9] R. Fisher, T. Schrefl, H. Kronmuller, and J. Fidler, J. Magn. Magn. Mater. 150 (1995) 329.
- [1.10] E. H. Feutrill, P. G. McCormick, and R. Street, J. Appl. Phys. 75 (1994) 5701.
- [1.11] H. Fukunaga and H. Inoue, Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) 1347.
- [1.12] W. C. Chang, S. H. Wu, B. M. Ma and C. O. Bounds, J. Appl. Phys. 81 (1997) 4453.
- [1.13] X. C. Kou, R. Grössinger, and G. Wiesinger, J. Appl. Phys. 81 (1997) 4428.
- [1.14] V. Villas-Boas, S. A. Romero, and F. P. Missell, J. Appl. Phys. 81 (1997) 4438.
- [1.15] Z. C. Wang, S. Z. Zhou, M. C. Zhang, Y. Qiao, J. Appl. Phys 88, 591 (2000)
- [1.16] H. Z. Yan, F. Q. Kong, W. Xiong, B. Q. Li, J. Li, L. Wang, Int. J. Hydrogen Energy 35, 5687-5692 (2010).

- [1.17] B. Y. Hou, Z. Xu, S. Peng, C. Rong, J. P. Lui, S. Sun, *Adv. Mater* 19, (2007) 3349.
- [1.18] I. Betancourt, and H. A. Davies, *Materials Science and Technology* 26, (2010) 5-19.
- [1.19] C. Y. You, Y. K. Takahashi, and K. Hono, *J. Appl. Phys* 108, (2010) 043901.
- [1.20] B. Z. Cui, X. K. Sun, L. Y. Xiong, S. T. Cao, X. X. Zhang, W. Lui, D. Y. Geng, Z. D. Zhang, *J. Alloys and Compounds* 340, (2002) 242-251.
- [1.21] T. Fukagawa, T. Ohkubo, S. Hirosawa, K. Hono, *J. Magn. Magn. Mater* 322, (2010) 3346-3350.
- [1.22] W. B. Cui, Y. K. Takahashi, K. Hono, *Acta Materialia* 59, (2011) 7768-7775.
- [1.23] T. Saito, *J. Alloys and compounds* 505, (2010) 23-28.
- [1.24] Z. Chen, D. Miller, and J. Herchenroeder, *J. Appl. Phys.* 107, (2010) 09A730.
- [1.25] D. J. Keavney, Eric E. Fullerton, J. E. Pearson, and S. D. Bader, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 4441.
- [1.26] T. Nishio, S. Koyama, Y. Kasai and V. Panchanathan, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 4447.
- [1.27] M. R. Corfield, A. J. Williams, I. R. Harris, *J. Alloys and Compounds* 296, (2000) 138-147.
- [1.28] M. Yue, M. Tian, J. X. Zhang, D. T. Zhang, P. L. Niu, F. Yang, *Mater. Science and Engineering B* 131, (2006) 18-21.
- [1.29] S. Pandian and V. Chandrasekaran. *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 6082.
- [1.30] A. Przybył, I. Wnuk, P. Gebara, J. J. Wystocki, *J. Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 49, (2011) 210-214.
- [1.31] V. Pop, S. Gutoiu, E. Dorolti, O. Isnard, I. Chicinas, *J. Alloys and Compounds* 509, (2011) 9964-9969.
- [1.32] V. Neu and Schultz. *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 1540.
- [1.33] D. Oyola Lozano, Ligia E. Zamora, G. A. Pérez Alcázar, H. Bustos, Y. A. Rójas, and J. M. Greneche, *Hyp. Int.* 168 (2006) 1253.

- [1.34] Juana Jiménez, Tesis de pregrado, Efecto del níquel en las propiedades magnéticas y estructurales de la aleación $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, Universidad del Valle, 2011.
- [1.35] Eduardo Saldarriaga, Tesis de pregrado, Efecto de altas concentraciones de níquel en las propiedades magnéticas y estructurales de la aleación $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, Universidad del Valle, 2013.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICO

2.1 Introducción al Magnetismo ^[2.1, 2.2, 2.3]

El magnetismo es una propiedad presente en todo tipo de materiales, pues tiene su origen en los átomos y en sus componentes más elementales. En relación a la contribución de los electrones, el magnetismo se debe a la existencia de momentos magnéticos atómicos, los cuales tienen su origen, para un átomo libre, en tres fuentes principales: la primera es el movimiento orbital del electrón alrededor del núcleo a partir del cual se origina el llamado *momento magnético orbital*, μ_L . Es una consecuencia de la rotación del electrón con carga e , alrededor del núcleo. La rotación del electrón se puede tomar como una circulación de corriente en un circuito cerrado, que genera un momento magnético μ_L perpendicular al plano de la rotación; la segunda fuente de momento magnético electrónico es debida a su propiedad mecano cuántica llamada espín que da origen al surgimiento del llamado *momento magnético de espín electrónico*, μ_S . Una tercera fuente se debe al cambio en el momento orbital inducido por un campo magnético aplicado. Adicionalmente, se reconoce que los núcleos de los átomos pueden presentar un *momento magnético de espín nuclear*, μ_I , cuyo origen es análogo al del momento magnético μ_S , solo que se origina en el núcleo y su magnitud es del orden de 10^{-3} veces más pequeño que el momento magnético del electrón.

En un átomo los momentos magnéticos orbitales de algunos pares de electrones se anulan entre sí. Lo mismo es cierto para los momentos magnéticos de espín. El momento magnético general del átomo es, pues, la suma de todos los momentos magnéticos de los electrones individuales, tomando en cuenta la cancelación de momentos entre electrones apareados adecuadamente. Para el caso de una capa o subcapa de electrones completamente llena los momentos magnéticos se anulan completamente el uno al otro. Por lo tanto sólo átomos con capas de electrones parcialmente llenas tienen un momento magnético neto diferente de cero.

Aunque las propiedades magnéticas de los materiales son en gran parte determinadas por la naturaleza y la magnitud de los momentos magnéticos atómicos, existen algunos parámetros externos tales como temperatura, presión, trabajo mecánico, etc. que pueden hacer variar las propiedades magnéticas de un material. Incluso, una pequeña variación en la concentración de cierto elemento en una aleación, puede variar notablemente sus propiedades magnéticas, ya que se modifican las interacciones atómicas.

2.2 Formas de Magnetismo

Existen diferentes formas de magnetismo; estas son, diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo, antiferromagnetismo, superparamagnetismo, y vidrio de espin. Cada una de estas formas depende fuertemente de la composición y la temperatura, y son caracterizadas por diferentes valores de la permeabilidad magnética μ , la susceptibilidad magnética χ_m y la magnetización \mathbf{M} del material. Por razones del trabajo que se presenta, sólo se discuten el paramagnetismo, ferromagnetismo y antiferromagnetismo. Una discusión más completa puede hallarse en textos de estado sólido como Kittel, Ashcroft, etc.

2.2.1 Paramagnetismo

Este fenómeno se presenta en algunos materiales sólidos donde cada átomo posee un momento magnético permanente en virtud de la cancelación incompleta de los momentos orbitales y de espin. Según la explicación dada por Langevin, en ausencia de un campo magnético los espines se alinean de manera aleatoria causando una magnetización macroscópica nula, pero cuando se le aplica un campo magnético, los momentos magnéticos se orientan de forma preferencial en la misma dirección del campo aplicado originando una magnetización inducida no nula. Una medida de esta respuesta del material a la aplicación de un campo magnético se expresa mediante la

susceptibilidad magnética, definida como $\chi = M/H$, siendo H el campo aplicado y M la magnetización inducida.

La susceptibilidad χ de estos materiales fue medida sistemáticamente por Curie quien encontró que ésta varía de manera inversa con la temperatura absoluta según la ley

$$\chi \equiv C/T \quad (1)$$

sin embargo se demostró más adelante que esta ley era un caso especial de la ley de Curie – Weiss.

$$\chi \equiv C/(T - \theta) \quad (2)$$

donde C es la constante de Curie y θ es una constante con unidades de temperatura absoluta. De esta manera cuando se aplica un campo magnético externo a la muestra con la presencia de agitación térmica hay una competitividad entre éstos dos efectos; el del campo tratando de orientar los espines en su dirección y el de la agitación térmica tratando de orientarlos aleatoriamente, causando una susceptibilidad menor a la esperada para la alineación unidireccional.

2.2.2 Ferromagnetismo y Antiferromagnetismo.

Algunos materiales presentan magnetización incluso cuando no hay campo magnético aplicado, es decir, tienen una magnetización espontánea. Estos materiales reciben el nombre de ferromagnéticos y es un fenómeno que exhiben algunos metales de transición como α -Fe, Ni, Co y algunas tierras raras. Weiss estableció que un material ferromagnético se caracteriza por:

1. Una magnetización espontánea, la cual sugiere que los espines o momentos electrónicos están organizados en una forma regular. Según lo explica su teoría

del campo molecular, esta organización regular, que ocurre por debajo de una temperatura crítica o de Curie, genera un campo que es lo suficientemente fuerte como para producir una magnetización espontánea.

2. División en dominios, donde en el estado paramagnético cada dominio presenta una magnetización de saturación M_s pero la orientación de todos los dominios es aleatoria, produciendo una magnetización neta cero. De esta manera el proceso de magnetización consiste en alinear todos los dominios magnéticos de la muestra en dirección al campo magnético aplicado.

La explicación física del campo molecular la dió Heisenberg quien mostro que era causado por interacciones de origen mecano-cuánticos. Entre dos pares de átomos situados a cierta distancia existen fuerzas de atracción electrostáticas y fuerzas de repulsión, pero adicional a esto también se presenta una interacción no clásica que depende de la orientación de los espines electrónicos: esta es la llamada **interacción de intercambio**. Tal interacción tiene asociada una energía de carácter cuántico la cual depende de la orientación relativa de los espines de dos electrones de átomos diferentes. Es una consecuencia del principio de exclusión de Pauli aplicado a dos átomos como un todo, es decir que dos electrones de dos átomos diferentes podrían estar en un mismo estado energético ocupando casi la misma región espacial solo si ellos tienen espin opuesto. Para dos átomos i y j , la energía de intercambio entre los dos está dada por:

$$E_{ex} = -\sum_{i,j} J_{ex} S_i \cdot S_j \cos \phi \quad (3)$$

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 en ángulo entre los espines (modelo de Heisenberg).

La energía de intercambio juega un papel importante en el ferromagnetismo. Si J_{ex} es positivo la mínima energía se obtiene cuando los espines son paralelos ($\cos \phi = 1$) y da lugar a una fase ferromagnética. En el caso contrario, se logra la mínima energía cuando los espines son antiparalelos. Este ordenamiento antiparalelo de los espines conforma una fase magnética denominada fase antiferromagnética. Tal fase presenta un momento neto igual a cero a temperaturas por debajo de la temperatura de ordenamiento o temperatura de Néel. La curva de susceptibilidad del antiferromagneto muestra un pico, en forma de cúspide, a la temperatura $T = T_N$, correspondiente a una expresión,

$$\chi \equiv \frac{C}{T + \theta} \quad T > T_N \quad (4)$$

La fase antiferromagnética se considera compuesta por dos subredes A y B interpenetradas con iguales valores de magnetización de saturación. Evidentemente, la forma como reacciona la magnetización espontánea de cada subred a medida que la agitación térmica disminuye es diferente, produciendo un valor neto de magnetización hasta hacerse cero a la temperatura θ .

2.2.3 Curva de Bethe-Slater

Otra razón para pensar que la energía de intercambio es la responsable del ferromagnetismo es la curva de Bethe-Slater (Fig. 2.1).

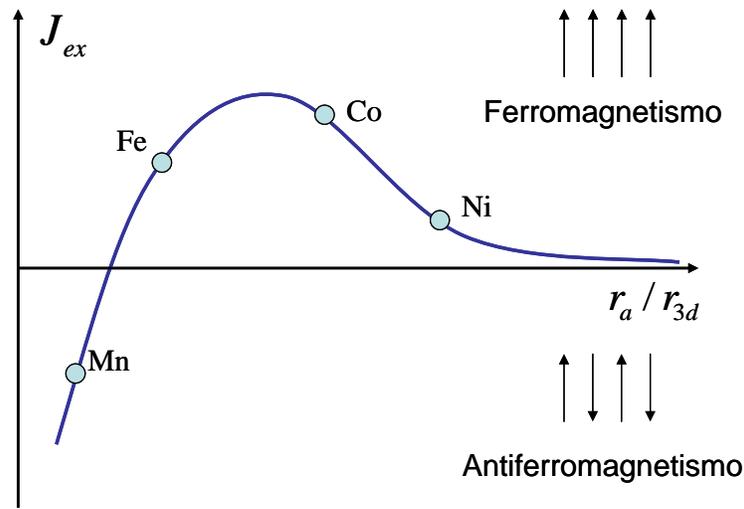


Fig. 2.1. Curva de Bethe-Slater.

En esta curva se relaciona la integral de intercambio con la razón r_a/r_{3d} de diferentes elementos, siendo r_a el radio atómico y r_{3d} el radio del orbital 3d (el alineamiento de los espines electrónicos 3d es el responsable del ferromagnetismo en el Fe, Co y Ni). Para valores grandes de r_a/r_{3d} los orbitales 3d se encuentran separados; por tanto J_{ex} es pequeño y positivo. A medida que r_a/r_{3d} disminuye, los orbitales 3d empiezan a acercarse unos con otros aumentando el alineamiento paralelo de los espines electrónicos 3d, el valor de J_{ex} crece hasta un valor máximo y aumenta la fase ferromagnética. Si r_a/r_{3d} disminuye aún más los orbitales 3d se solapan tanto que dos electrones solo podrán permanecer en determinado lugar si poseen espín opuesto, es decir que J_{ex} cambia a un valor negativo apareciendo una fase antiferromagnética.

El ferromagnetismo se encuentra también en aleaciones binarias y ternarias de Fe, Co y Ni con otros elementos y en elementos como tierras raras.

En síntesis, el magnetismo exhibido por los materiales está relacionado íntimamente con los electrones que forman los átomos. Además, las propiedades magnéticas se ven afectadas por factores externos al material como temperatura, presión, campo magnético aplicado, etc. De igual forma las características magnéticas de un material,

pueden cambiar por aleación con otros elementos, donde se modifican las interacciones atómicas o se modifica la estructura de la red cristalina.

2.3 Respuesta a la Aplicación de un Campo Magnético

Las propiedades magnéticas de un material son caracterizadas no solo por tener un comportamiento *Ferromagnético*, *Ferrimagnético*, *Antiferromagnético* y *Paramagnético*, sino también por la magnitud y el signo de la *magnetización* \mathbf{M} , por la permeabilidad magnética μ , y por la manera como la magnetización varía con el *campo magnético* \mathbf{H} . A continuación se presenta con más detalle el proceso de respuesta magnética de una muestra bajo la aplicación de un campo. Se describirá como son las curvas de magnetización \mathbf{M} Vs. \mathbf{H} .

2.3.1 Ciclo de Histéresis

Una sustancia ferromagnética tiene la característica de magnetizarse cuando experimenta la presencia de un campo magnético externo \mathbf{H} , y de permanecer con esta magnetización (magnetización remanente) aun cuando dicho campo sea retirado. En esta situación parte de la energía del campo externo \mathbf{H} ha sido utilizada para alinear los pequeños dominios magnéticos, cuyos momentos magnéticos, antes de la aplicación del campo, tenían una dirección aleatoria y por consiguiente una magnetización total nula.

Una manera sencilla y muy útil de caracterizar un material ferromagnético es por medio de una curva o ciclo de histéresis magnética. Una curva de histéresis es una gráfica de la magnetización del material, como función del campo externo \mathbf{H} aplicado (Fig. 2.2).

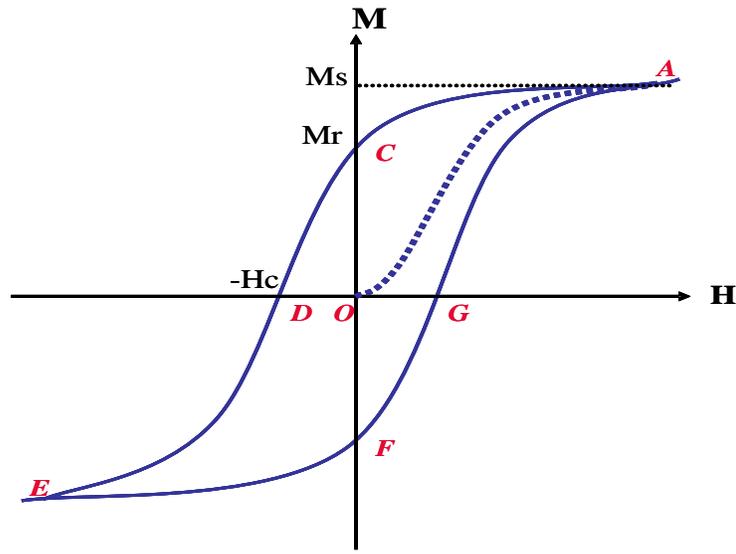


Fig. 2.2. Ciclo de histéresis de una sustancia ferromagnética.

En el instante en que una sustancia ferromagnética es sometida a un campo magnético externo H creciente, la magnetización del material aumenta hasta que todos los momentos magnéticos llegan a alinearse en la dirección del campo H , siguiendo por ejemplo el camino desde O hasta A que se muestra en la Fig. 2.2. Al valor que alcanza M en el punto A se le conoce como magnetización de saturación M_s . Si en este momento el campo externo H se lleva nuevamente a cero, la muestra no se desmagnetiza por completo, queda en C una magnetización M_r , llamada magnetización remanente. Ahora para desmagnetizar el material, es necesario aplicar un campo externo H en dirección contraria al campo inicial. Al campo H necesario para hacer $M=0$ (punto D) se le llama campo coercitivo H_c . El ciclo de histéresis se obtiene finalmente si se repite el proceso anterior en sentido contrario. Se disminuye H hasta conseguir en E una magnetización de saturación $-M_s$, luego se desmagnetiza la sustancia aumentando H hasta el valor H_c siguiendo el camino EFG , y finalmente se aumenta H hasta obtener M_s de nuevo en A . En el ciclo de histéresis de un ferromagneto el campo externo H realiza un trabajo, parte del cual se convierte en energía magnética almacenada en el material en forma de momentos magnéticos

alineados en ángulos privilegiados. El área encerrada en el ciclo es proporcional a la energía suministrada por el campo externo en cada ciclo.

2.3.2 Interacciones Magnética y Gráficos de Thamm-Hesse ^[2.4, 2.5, 2.6]

En los materiales reales, la determinación de las propiedades magnéticas es un problema complejo, pues estas propiedades dependen, de diferentes maneras, de la forma y tamaño de las partículas que lo conforman y de las interacciones entre las mismas. En general, en un material real, no existe una única forma y tamaño, sino distribuciones de estas magnitudes, estando, estas distribuciones, vinculadas directamente con el o los procesos de fabricación del material.

Una manera de encarar el análisis de las interacciones magnéticas son los denominados gráficos ΔM o gráficos de Thamm-Hesse. La magnetización de remanencia $M_r(H)$ resulta de aplicar un campo magnético H a un material en estado desmagnetizado (ac) hasta magnetizarlo a la saturación, reduciendo luego H hasta cero, quedando el material en el estado caracterizado por el valor de la magnetización de remanencia dado por:

$$M_r(H) = \Delta M^+(H) \quad (5)$$

En tanto la magnetización de remanencia desmagnetizante $M_d(H)$, que resulta de llevar el material a saturación (positiva), para luego reducir el campo magnético aplicado hasta el valor $(-H)$ y desde allí apagar el campo, lo que produce un estado de magnetización de remanencia que puede expresarse mediante la siguiente relación:

$$M_d(-H) = M_{rs} - 2\Delta M^-(H) \quad (6)$$

donde M_{rs} es la magnetización que se obtiene luego de haber saturado la muestra y haber removido el campo magnético aplicado. Si se considera que el material está formado por **partículas no interactuantes**, eso implica que la magnetización no

depende del estado de magnetización previa del sistema, sino del campo aplicado. Entonces aplicar y remover un campo $\pm H$ produce el mismo efecto, es decir:

$$\Delta M^+(H) = \Delta M^-(-H) \quad (7)$$

Utilizando estas ecuaciones se obtiene la siguiente expresión que es igual a la relación reportada por Wohlfarth y Henkel [2.5, 2.6]:

$$M_d(-H) = M_{rs} - 2M_r(-H) \quad (8)$$

Para el caso de materiales donde las partículas tienen interacción magnética, $\Delta M^+(H) \neq \Delta M^-(-H)$ y la diferencia entre ΔM^+ y ΔM^- representa el incremento de la magnetización como consecuencia del incremento del volumen en el que la magnetización ha sido orientada por el campo H en el proceso de magnetización con relación al volumen donde se ha invertido la magnetización en el proceso de desmagnetización. Si se denomina a esta diferencia $\delta M^\pm(H)$, la misma puede ser expresada como:

$$\delta M^\pm(H) = M_r(H) - \frac{M_s}{2} + \frac{M_d(-H)}{2} \quad (9)$$

Al graficar δM^\pm vs H se puede visualizar el efecto de las interacciones en el material. Si se trata de **partículas no interactuantes**, entonces se obtiene una línea recta horizontal pues $\delta M^\pm(H) = 0$ para todo H , si se trata de un material donde predominan las **interacciones magnetizantes** (interacción de intercambio), la curva estará en el semiplano superior, mientras que si en el sistema predominan las **interacciones desmagnetizantes** (interacción dipolar), la curva estará en el semiplano inferior del gráfico. Para aquellos materiales donde el tipo de interacción que domina depende del valor del campo magnético aplicado, la curva será positiva mientras dominen las

interacciones magnetizantes y será negativa mientras dominen las interacciones desmagnetizantes. Esta situación está esquematizada en la figura 2.3.

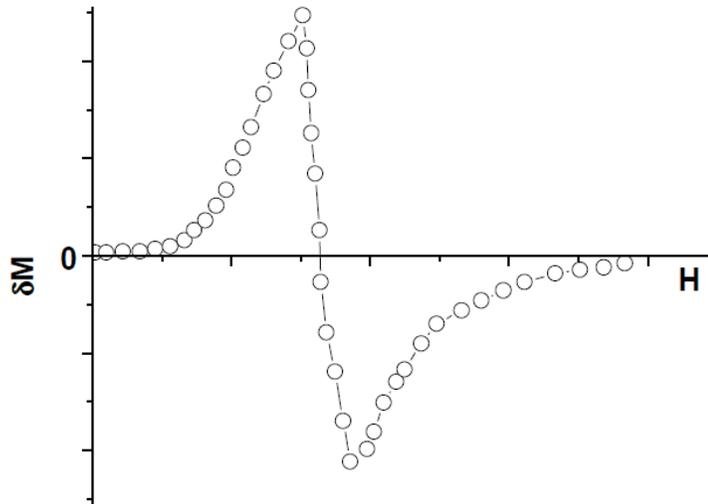


Fig. 2.3. Gráfico de δM^{\pm} representativo de un material donde las interacciones compiten según el valor del campo aplicado

2.3.3 Clasificación de los Materiales Magnéticos

El tamaño y la forma de los ciclos de histéresis definen las propiedades de un material ferromagnético y determinan sus posibles aplicaciones. Entonces de acuerdo a las características de sus ciclos de histéresis los materiales magnéticos se clasifican en **duros** y **blandos**. A continuación se presenta con más detalle la clasificación de estos materiales.

2.3.3.1 Materiales Magnéticos Blandos

Un material magnético blando es aquel que posee una gran facilidad para imanar y desimanar, este tipo de material tiene un ciclo de histéresis estrecho, lo que garantiza poca pérdida de energía por ciclo. Se caracteriza por poseer pequeñas fuerzas coercitivas por lo general menor que 30 Oe y una permeabilidad inicial alta. Un

material con estas características, alcanza la saturación con un campo aplicado relativamente pequeño y aun así tiene pérdidas de energía pequeñas.

Las pérdidas de energía en un material blando se deben a la histéresis y a la acción de corrientes parasitarias. En el primer caso, los valores de susceptibilidad y la coercitividad que determinan la curva de histéresis son sensibles a la estructura del material, de modo tal que los defectos estructurales del material disminuyen el movimiento de las paredes de dominio y aumenta por tanto la coercitividad. De otra parte, las pérdidas de energía debidas a corrientes parasitarias o de Foucault se dan al inducirse corrientes eléctricas en el material magnético, por un campo magnético que varía en magnitud y dirección con el tiempo.

Las características de los materiales magnéticamente blandos hacen que sean de gran utilidad en el campo de la ingeniería. Algunos ejemplos de materiales magnéticos blandos, son las aleaciones Fe-Al, Fe-Ni, y Fe-Si.

2.3.3.2 Materiales Magnéticos Duros

Los materiales magnéticos duros se caracterizan por una alta fuerza coercitiva H_c y una alta inducción magnética remanente B_r ; de este modo, los ciclos de histéresis de estos materiales son anchos y altos. Estos materiales se imanar con un campo magnético lo suficientemente fuerte como para orientar sus dominios magnéticos en la dirección del campo aplicado, así una parte de la energía aplicada del campo se convierte en energía potencial que se almacena en el imán permanente producido. Un imán permanente, por consiguiente, se encuentra en un estado de energía relativamente alto, comparado con un imán que no está imanado, los materiales magnéticos duros son difíciles de desimanar una vez imanados, debido básicamente a sus altas constantes de anisotropía cristalina y a defectos que imposibilitan el movimiento de las paredes de dominio. Para comparar las fuerzas de los imanes permanentes se escoge el cuadrante izquierdo superior de la curva de histéresis, y a partir de ella se calcula el producto de energía máximo, $(BH)_{max}$, que es el máximo

valor del producto de B por H. Este producto es una medida de la energía potencial magnética de un material magnético duro por unidad de volumen y experimentalmente se encuentra que para imanes del tipo NdFeB estos pueden superar el valor de 50 MGOe.

Algunos ejemplos de materiales magnéticos duros, son las aleaciones ALNICO (familia de aleaciones conformada por: Fe, Al, Ni, Co), aleaciones con tierras raras, la ferrita de Bario y más recientemente aleaciones tipo NdFeB.

2.4 Características de los Imanes Permanentes de Nd-Fe-B ^[2.7 – 2.21]

La aleación neodimio-hierro-boro es un material magnético duro que tiene como base el compuesto metálico $Nd_2Fe_{14}B$, el cual presentó la mejor combinación de propiedades magnéticas. Esta aleación presenta ventajas como una alta coercitividad y un campo magnético hiperfino de mayor intensidad, además, posee un alto producto máximo de energía en comparación con otras aleaciones del grupo de los materiales magnéticos duros tales como la aleación $SmCo_5$ o imanes permanentes de la familia del Alnico, que son esencialmente aleaciones de Fe-Co-Ni-Al. Estas ventajas dan lugar a su uso extensivo en la industria moderna y la tecnología electrónica [2.7-2.12]. A continuación se presenta con más detalle las características estructurales y magnéticas del compuesto metálico $Nd_2Fe_{14}B$ cuando es dopado con elementos tales como el Ni y el Co.

2.4.1 Estudios Estructurales y Magnéticos del $Nd_2Fe_{14}B$

Desde el descubrimiento de la fase $Nd_2Fe_{14}B$ en 1983, esta se ha convertido en el prototipo del compuesto $R_2Fe_{14}B$ debido a que los imanes con productos de energía más altos contienen $Nd_2Fe_{14}B$ como su componente principal. La estequiometría precisa y la estructura cristalina detallada del $Nd_2Fe_{14}B$ se establecieron por análisis

de difracción en polvo de neutrones [2.11] y posteriormente confirmadas por dos investigaciones [2.12, 2.13] diferentes de rayos X en monocristales, en donde se aprovechó la diferencia entre las longitudes de dispersión de neutrones coherentes de Ni, Co y Fe para determinar sitios de ocupación preferentes. Sin embargo la sustitución de átomos de Fe por átomos como Mn, Ni y Co permiten encontrar diferentes fases tales como $Nd_{1.1}Fe_4B_4$ u óxidos a un tratamiento térmico inferior a 840 °C y con una estequiometría mayor 12 % at. de Nd [2.13, 2.15, 2.16]. La estructura de la celda unitaria de este material se muestra en la figura 2.4; ésta presenta una simetría tetragonal. El grupo espacial es P42/mnm, y la celda unitaria es compleja y está constituida de 68 átomos. Hay seis sitios cristalográficamente no equivalentes del hierro denominados 16K₁, 16K₂, 8j₁, 8j₂, 4e y 4c, 2 sitios diferentes de Neodimio 4f y 4g y un sitio del Boro 4g.

Las fuerzas coercitivas, así como la temperatura de Curie ($T_c = 585$ K) alcanzables en materiales de $NdFeB$ son relativamente bajas y muchos esfuerzos han sido hechos para mejorar los materiales magnéticamente duros basados en $Nd_2Fe_{14}B$. Estudios sobre $R_2Fe_{14}B$ con tierras raras no magnéticas como Y o La demostraron que el magnetismo de los compuestos de $R_2Fe_{14}B$ se origina principalmente de la subred del Fe [2.14]. Es de esperarse que la sustitución de átomos de Fe con otros elementos como metales de transición en la fase del $Nd_2Fe_{14}B$, incluso si la estructura tetragonal se mantiene, se espera que esta sustitución modifique las propiedades estructurales y magnéticas del sistema. Se ha encontrado que el Ni y el Co es capaz de reemplazar átomos de Fe para un amplio rango de concentración manteniendo íntegra la estructura cristalina y que además esta sustitución incrementa la T_c cuando aumenta la concentración de Ni y de Co [2.15, 2.16].

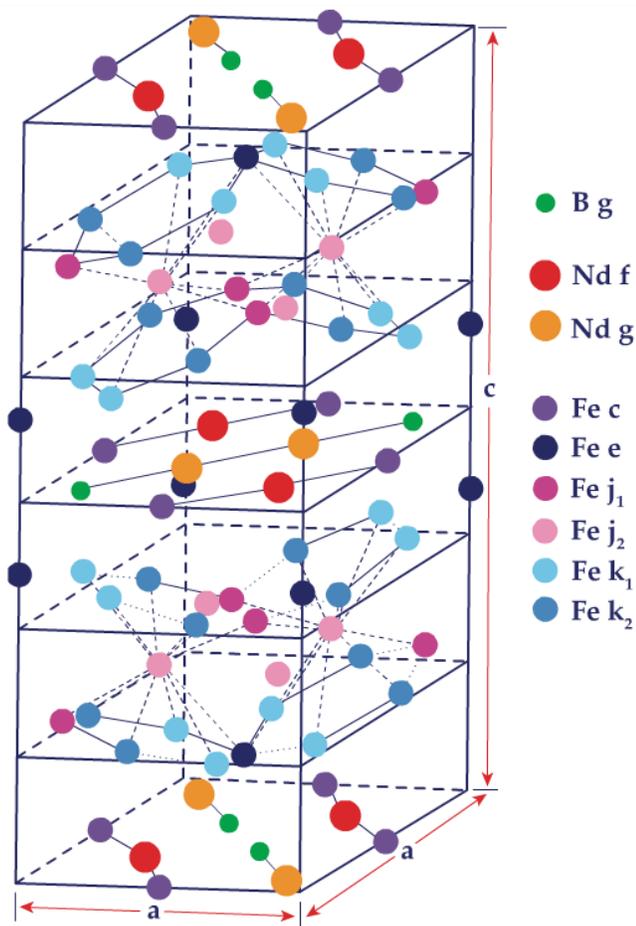


Fig. 2.4. Estructura de la celda unitaria del $Nd_2Fe_{14}B$.

Además resultados de magnetización de saturación a temperatura ambiente mostraron un incremento de este parámetro para compuestos de $Nd_2Fe_{14}B$ dopados con Co, con respecto al compuesto original; en orden de entender estos resultados medidas de difracción de neutrones y espectroscopia Mössbauer de transmisión fueron necesarias para mostrar como el Co es distribuido preferentemente a lo largo de varios sitios cristalográficos inequivalentes de Fe ($16K_2$, $8j_2$ y $4c$), dando lugar a una mayor disminución del campo hiperfino y el área relativa de estos sitios preferentes [2.16, 2.17].

Estudios de materiales magnéticamente duros basados en $Nd_2Fe_{14}B$ dopados con Co mostraron una disminución del campo coercitivo debido a que los átomos de cobalto tienen un momento magnético de $1.71\mu_B/\text{átomo}$ y estos sustituyen átomos de hierro que tiene un momento magnético mayor ($2.22\mu_B/\text{átomo}$) [2.17]. Además análisis de los gráficos de ∂M vs H (gráficos de Henkel) sacados de los ciclos de histéresis mostraron que para aleaciones de $R_2Fe_{14}B$ dopadas con Co y tratadas térmicamente entre 650 y 750 °C el comportamiento magnético predominante para un $T = 650$ °C es la interacción de intercambio y para $T > 700$ °C el comportamiento magnético indica la existencia de un cambio de la interacción de intercambio a la interacción dipolar, dada por una distribución de tamaños de grano entre 5 y 45 nm.

Es por estas razones, que el estudio del comportamiento magnético y estructural del compuesto de $NdFeB$ (en especial la fase $Nd_2Fe_{14}B$), dopados con Ni y con Co, es tan importante para futuras aplicaciones de los imanes permanentes.

REFERENCIAS

- [2.1] Cullity B. D, Introduction to Magnetic Material, Addison Wesley Publishing Company Inc, 1972.
- [2.2] O' Handley R, Modern Magnetic Materials, Principles and Applications, Wiley Interscience, 2000.
- [2.3] Chih-Wen Chen, Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Material, Dover Publications, INC, 1977.
- [2.4] Thamm S. and Hesse J., J. Magn. Magn. Mater., 154, (1996) 254-262.
- [2.5] Stoner E. C. and Wohlfarth E. P., Phil. Trans. R. Soc. A, 240, (1948) 599.
- [2.6] Henkel O., Phys. Stat. Solidi, 7, (1964) 919.
- [2.7] Gao J., Volkmann T., Roth S., Löser W., and Herlach D. M., J. Magn. Magn. Mater., **232** (2001) 313-319.
- [2.8] Wang S. C., Journal of Materials Science, **40**, (2005) 3853-3855.
- [2.9] Gang S., Lianxi H., and Erde W., J. Magn. Magn. Mater., **301** (2006) 319-324.
- [2.10] Shen H., Zeng X., Fu D., and Deng F., Physica B, **405**, (2010) 690-693.
- [2.11] Bolzoni F., Leccabue F., Moze O., Pareti L., and Solzi M., J. Magn. Magn. Mater., **67**, (1987) 373-377.
- [2.12] Sagawa M., Hirosawa S., Yamamoto H., Fujimura S., and Matsuura Y., Japanese Journal of Applied Physics, **26**, (1987) 785-800,.
- [2.13] Rajasenkar M., Akhtar D., Raja M. M., and Ram S., J. Magn. Magn. Mater., **320**, (2008) 1645-1650.
- [2.14] Li Y. H., Lim J. T. and Kim C. S., J. Korean Physical Society, **62**, (2013) 1641-1644,.
- [2.15] Dai S., Morrish H., Zhou X. Z., Hu B. P., and Zhang S. G., J. Applied Physics, **63**, (1988) 3722.
- [2.16] Liao L. X., Altounian Z., and Ryan D. H., Physical Review B, **47**, (1993) 11230-11241.

- [2.17] Herbst J. F. and Yelon W. B., J. Applied Physics, **60**, (1986) 4224.
- [2.18] Lin C., Liu Z. X., Sun Y. X. and Bai C. X., Physical Review B, **39**, (1989) 7273-7276,.
- [2.19] Akiya T., Sasaki T. T., Ohkubo T., Une Y., Sagawa M., Kato H., and Hono K., J. Magn. Magn. Mater., **342**, (2013) 4-10,.
- [2.20] Hu Z., Wang H., Ma D. and Luo C., J. Low Temp. Phys., **170**, (2013) 313-321.
- [2.21] Chen Q. and Ba B. M., Journal of Applied Physics, **85**, (1999) 5917-5919.

3. TECNICAS DE CARACTERIZACION ESTRUCTURAL Y MAGNETICA

3.1 Difracción de Rayos X ^[3.1, 3.2, 3.3, 3.4]

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de alta energía y pequeña longitud de onda. Su origen se debe a transiciones electrónicas en las capas internas del átomo, y juegan un papel importante en el estudio de los sólidos cristalinos.

3.1.1 Ley de Bragg.

La difracción de rayos X se basa en el fenómeno de interferencia constructiva de dichos rayos en una determinada dirección del espacio. La difracción puede existir cuando los rayos X monocromáticos inciden en una sustancia cristalina, ya que en este tipo de sustancias el ordenamiento atómico es tal que los átomos se sitúan en diferentes planos sucesivos los cuales permiten que los rayos se reflejen e interfieran posteriormente en cierta dirección de manera constructiva. La Fig. 3.1 muestra la geometría de tal fenómeno, conocido como *difracción o ley de Bragg*.

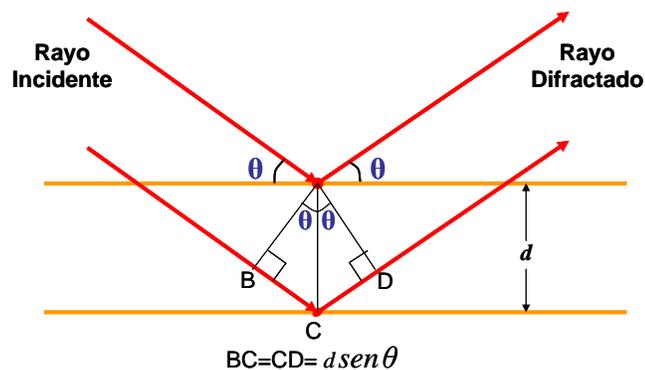


Fig. 3.1. Geometría de la ley de Bragg.

Un haz de rayos x (también puede ser de electrones o neutrones) incide sobre un cristal formando un ángulo θ con alguna de las familias de planos atómicos paralelos, definidos por los índices de Miller (hkl) y separados una distancia d . Muchos de estos planos reflejan parte de la radiación incidente, la cual interfiere de manera constructiva en determinada dirección solo cuando esta radiación está en fase, es decir cuando la diferencia de caminos entre los rayos reflejados por dos de estos planos es igual a un múltiplo entero de su longitud de onda. Para planos adyacentes la diferencia de caminos entre los rayos reflejados es igual a $2d \cdot \text{sen}\theta$.

La ley de Bragg evidencia una interferencia constructiva cuando la diferencia entre la trayectoria de la radiación reflejada por dos de los planos de un cristal es un múltiplo entero de su longitud de onda. Analíticamente esta ley se expresa, para redes cúbicas, como:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta = \frac{2a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \text{sen}\theta \quad (10)$$

donde n es un número entero positivo llamado orden de la reflexión, d es la distancia interplanar que depende de los índices de Miller (hkl) y del parámetro de red a , y λ y θ son la longitud de onda y el ángulo de incidencia del rayo X, respectivamente.

Un patrón de difracción o difractograma de rayos X consiste en hacer un barrido del ángulo θ de incidencia, y detectar la intensidad del rayo reflejado. En términos prácticos es la gráfica de la intensidad (número de cuentas) como función de la variable 2θ , en donde se presentan picos bien definidos en las posiciones angulares donde se cumple la ley de Bragg. Un difractograma de rayos X depende fuertemente de la estructura cristalina del sólido, lo que hace a esta técnica de gran utilidad en la caracterización estructural de materiales. Por ejemplo: con la posición angular de los picos, según la ecuación anterior y las condiciones $s = h^2 + k^2 + l^2$: entero y λ/a :

constante, se obtiene el conjunto de números (*hkl*) que determinan la fase cristalina cúbica (BCC o FCC por ejemplo) y el parámetro de red *a*; la altura del pico, además de ser una medida de la intensidad, puede indicar la cantidad de cierto compuesto en una muestra determinada; con el ancho del pico se puede determinar el grado de desorden en la estructura cristalina del sólido, el tamaño promedio de cristal en dirección perpendicular a las reflexiones, y las tensiones promedio acumuladas en el cristal.

3.1.2 Difractómetro de Polvo

Las características principales de un difractómetro de polvo se ilustran en la Fig. 3.2. Consta básicamente de un tubo de rayos X, un portamuestras, un detector, y dos colimadores. El detector y el portamuestras giran alrededor de un eje perpendicular al plano de la hoja. Mientras el portamuestras gira un ángulo θ , el detector lo hace un ángulo 2θ . Los colimadores controlan la convergencia o divergencia de los rayos.

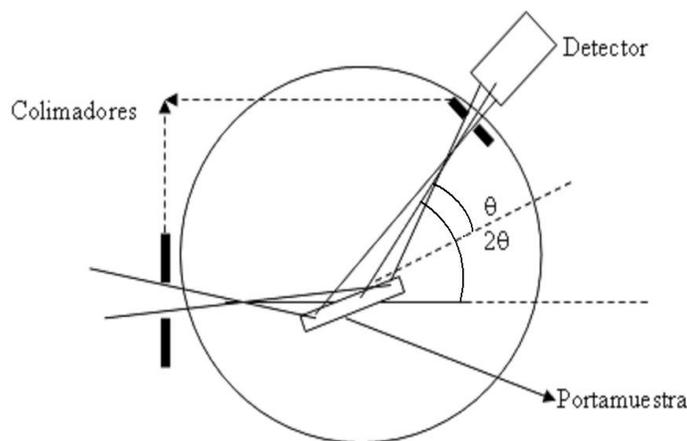


Fig. 3.2. Esquema del difractómetro de polvo.

Los rayos provenientes de la fuente divergen levemente para poder cubrir toda la muestra, la muestra generalmente son polvos muy finos (cristalitos orientados

aleatoriamente) en la que se difractan y convergen al detector los rayos X. El detector se sitúa en un ángulo inicial bajo y se hace un barrido hasta un ángulo 2θ según sea el interés práctico. El barrido angular puede realizarse ya sea de manera discreta o continua.

3.1.3 Características de la Difracción

La difracción se realizó en un difractómetro de polvo marca *PANalytical* de la Universidad del Valle. El difractómetro se calibró con una muestra de Hexaboruro de Lantano B_6La y la radiación usada fue la $K-\alpha$ del Cu. El barrido angular 2θ se realizó de manera discreta en el intervalo $[20.00^\circ, 90.00^\circ]$, en pasos de 0.02° . Los difractogramas se refinaron con el programa GSAS aplicando el método de Rietveld.

3.2 Espectrometría Mössbauer ^[3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 3.10]

El efecto Mössbauer es el fenómeno que consiste en la emisión y absorción resonante de fotones gamma por parte de los núcleos, sin pérdida de energía por retroceso, es decir, que en el momento de la emisión y de la absorción de fotones no se excitan modos fonónicos de las dos redes, lo cual se denomina proceso cero-fonón.

Para que en un proceso exista absorción resonante se debe tener la condición que los núcleos emisores y absorbedores sean idénticos, sin embargo, solo con esta condición no es posible obtener una buena absorción, debido a que en los núcleos absorbedores existen ciertas interacciones que le permiten a estos absorber rayos gammas con diferentes valores de energía. Para remediar este problema y tener una buena medida de la absorción, que es quien da cuenta de las interacciones nucleares, se hace oscilar la fuente (núcleos emisores) unidimensionalmente con una velocidad v que depende del tiempo. Este hecho se vale del efecto Doppler, el cual permite formular la energía

del rayo gamma emitido como función de la velocidad de la fuente, por medio de la siguiente expresión:

$$E = E_0 + \frac{E_0 v}{c} = E_0 + \Delta E \quad (11)$$

Donde E_0 corresponde a la energía del fotón emitido cuando la fuente está en reposo, c es la velocidad de la luz, y v es la velocidad con la que se mueve la fuente, positiva cuando la fuente se mueve en la dirección del rayo gamma, y negativa en el caso contrario. ΔE es el incremento o decremento en la energía según sea el signo en la velocidad de la fuente, así variando v en un rango adecuado se pueden obtener fotones gamma con energías en el intervalo $[E-\Delta E, E+\Delta E]$, capaces de producir cuanta absorción resonante sea permitida en los núcleos absorbedores.

3.2.1 Interacciones Hiperfinas.

La espectrometría Mössbauer es una técnica experimental de alta resolución (10^{-15} eV.), y debido a esto de un espectro Mössbauer se pueden cuantificar ciertos parámetros hiperfinos de la muestra en estudio, más conocidos como parámetros Mössbauer. Estos parámetros son el desvío isomérico (IS ó δ), el desdoblamiento cuadrupolar (ΔQ , ΔE_Q ó QS), y el campo hiperfino medio ($\langle H_{hr} \rangle$). Estos parámetros hiperfinos tienen su origen físico en las interacciones tanto eléctricas como magnéticas entre el núcleo y su entorno químico.

3.2.1.1 Interacciones Eléctricas

La energía de interacción electrostática entre el núcleo y el potencial eléctrico creado por la distribución de carga en su entorno está dada por medio de la siguiente expresión:

$$W = \int_N \rho_N(\vec{r}) \cdot V(\vec{r}) d^3r \quad (12)$$

donde $\rho_N(\mathbf{r})$ es la densidad volumétrica de carga del núcleo en el punto \mathbf{r} , $V(\mathbf{r})$ es el potencial eléctrico debido principalmente a los electrones más cercanos a él, y $d^3\mathbf{r}$ es el diferencial de volumen nuclear.

La interacción electrostática entre el núcleo y el potencial eléctrico $V(\mathbf{r})$ ocasiona corrimientos y desdoblamientos en los niveles energéticos nucleares, estos efectos se pueden apreciar más fácilmente si se expande la expresión anterior en una serie de Taylor alrededor del centro del núcleo, obteniéndose un desarrollo multipolar de W , por tanto:

$$W \cong W_{Mon} + W_{Dip} + W_{Cuad} = W_{Mon} + W_{Cuad} \quad (13)$$

El termino W_{Dip} es cero ya que el núcleo no presenta momento dipolar eléctrico.

1. Interacción Monopolar Eléctrica:

Es la interacción de tipo coulombiano existente entre las cargas nucleares, distribuidas en un espacio finito, y las cargas electrónicas, principalmente de la capa s , que son los que tienen mayor probabilidad de estar dentro del núcleo. Debido a esta interacción se da un cambio en los niveles energéticos de los núcleos emisor y absorbedor, cambio que no es igual ya que en los estudios Mössbauer el entorno de los núcleos emisor y absorbedor es siempre diferente (Fig. 3.3a). A la diferencia entre los niveles energéticos nucleares del emisor y absorbedor, es decir, a la diferencia de energía de los fotones gamma emitidos y absorbidos se le conoce como desvío isomérico (δ). El desvío isomérico es una consecuencia directa del tamaño finito del núcleo, depende de las propiedades atómicas y nucleares del sistema y analíticamente se escribe como:

$$\delta = \frac{4\pi Ze^2}{3} \left(\langle R^2 \rangle_e - \langle R^2 \rangle_f \right) \left(|\psi_s(0)|_E^2 - |\psi_s(0)|_A^2 \right) \quad (14)$$

donde Z es el número atómico, e es la carga eléctrica del electrón, $\langle R^2 \rangle_e$ y $\langle R^2 \rangle_f$ son los radios cuadráticos medios del núcleo en estado excitado y estado fundamental respectivamente, y, $|\psi_s(0)|_E$ y $|\psi_s(0)|_A$ son las probabilidades de encontrar un electrón de la capa “s” dentro del núcleo emisor y absorbedor respectivamente.

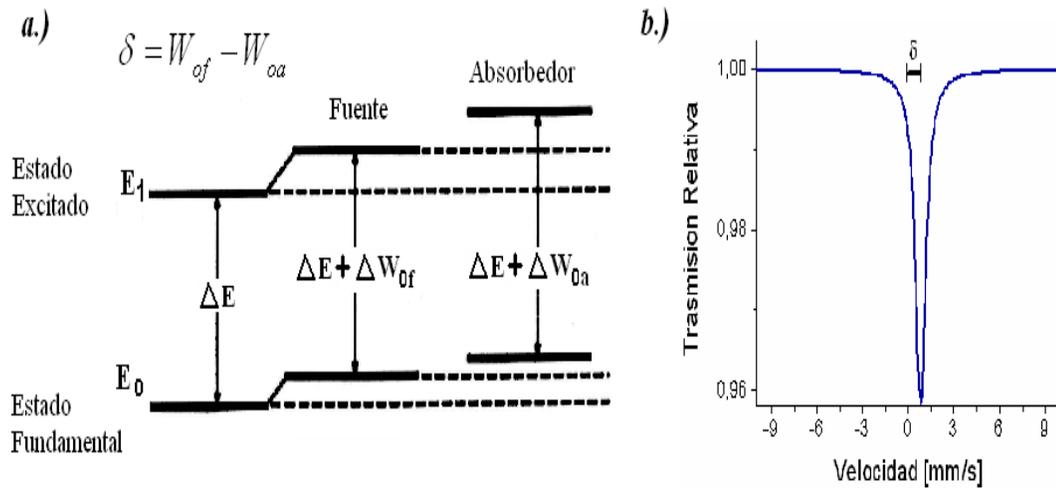


Fig. 3.3. a.) Desdoblamiento en los niveles energéticos nucleares. **b.)** Espectro Mössbauer corrido δ unidades de velocidad con respecto al cero. La forma de singlete que toma el espectro indica que no existe ningún otro tipo de interacción diferente a la monopolar eléctrica.

El desvío isomérico da información del estado de oxidación y del número de coordinación del átomo Mössbauer. El efecto de esta interacción se aprecia en el espectro Mössbauer como un corrimiento (δ) del centro del espectro con relación a la posición de velocidad cero (Fig 3.3b).

2. Interacción Cuadrupolar Eléctrica

Es la interacción entre el momento de cuadrupolo eléctrico del núcleo y el gradiente de campo eléctrico creado por la distribución no simétrica de cargas situadas en el

entorno nuclear (electrones, iones, dipolos eléctricos, etc.). En esta interacción solo se tiene un aporte del potencial debido a las cargas externas al núcleo (ya que los electrones de la capa s se distribuyen esféricamente no contribuyendo a la interacción cuadrupolar, y los electrones de la capa p generan una interacción cuadrupolar muy pequeña), por tanto en el centro del núcleo se cumple la ecuación de Laplace:

$$\sum_i V_{ii} = 0 \quad (15)$$

Además si se escoge z como el eje principal tal que $Q_{zz} = eQ$ es el momento cuadrupolar del núcleo, $V_{zz} = eq$ y $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$, y definiendo el parámetro de asimetría η como

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad 0 \leq \eta \leq 1 \quad (16)$$

El hamiltoniano que describe esta interacción, escrito en la representación de las componentes de los momentos angulares \mathbf{I} es:

$$W_2 = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[\eta(I_x^2 - I_y^2) + 3I_z^2 - I^2 \right] \quad (17)$$

y sus autovalores son:

$$w_2 = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3m_I^2 - I(I+1) \right] \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Con } m_I = -I, -I+1, \dots, I-1, I \quad (18)$$

La expresión anterior muestra que la interacción cuadrupolar rompe parcialmente la degeneración de orden $2I+1$, en los estados energéticos nucleares con espín I , ya que $w_2(m_I) = w_2(-m_I)$.

Los núcleos de ^{57}Fe presentan un estado fundamental con espín $I=1/2$, $m_I=\pm 1/2$ y degeneración de orden 2, y un primer estado excitado con espín $I=3/2$, $m_I=\pm 1/2, \pm 3/2$ con degeneración de orden 4. Donde se nota que en el estado fundamental la degeneración no es removida. En cambio en el primer estado excitado la interacción entre el momento de cuadrupolo eléctrico y el gradiente de campo eléctrico si remueve la degeneración (Fig 3.4a).

La interacción cuadrupolar genera un doblete cuyas energías con respecto al nivel energético cuando no existe esta interacción están dadas por:

$$w_2(\pm 1/2) = -\frac{1}{4} e^2 q Q \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

$$w_2(\pm 3/2) = \frac{1}{4} e^2 q Q \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}}$$

La Fig. 3.4b muestra el efecto que tiene la interacción cuadrupolar en un espectro Mössbauer, en el que la separación entre sus picos dada por $\Delta Q = w_2(\pm 3/2) - w_2(\pm 1/2) = \frac{1}{2} e^2 q Q$ es característica de cada compuesto ya que esta interacción depende del entorno de los átomos Mössbauer.

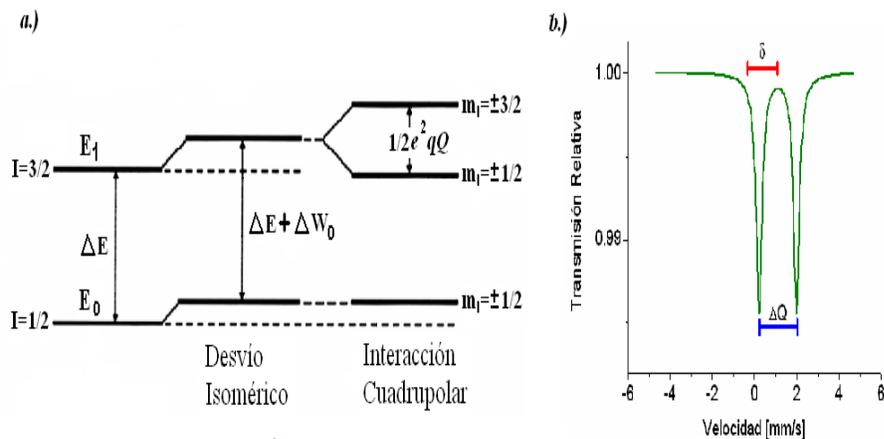


Fig. 3.4. a.) Degeneración parcial en el nivel energético con espín nuclear $\pm 3/2$ en el ^{57}Fe , generada por la interacción cuadrupolar eléctrica. **b.)** Espectro Mössbauer en forma de doblete, consecuencia de la interacción cuadrupolar.

3.2.1.2 Interacción Magnética

La energía de interacción entre el momento magnético nuclear μ_n y el campo magnético total interno H experimentado por el núcleo, llamado campo magnético hiperfino, se expresa cuánticamente por medio del siguiente Hamiltoniano:

$$\hat{M}_I = -\hat{\mu} \cdot \hat{H} = -g_n \mu_n \hat{I} \cdot \hat{H}_n \quad (20)$$

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

$$M_I = -g_n \mu_n H_n m_I \quad (21)$$

Los cuales evidencian el rompimiento total de la degeneración que es de orden $2I+1$ en los diferentes niveles energéticos nucleares con una separación entre subniveles dada por $g_n \mu_n H_n$, diferente para cada estado con espín I debido a que g_n es diferente para cada valor de I . Las posibles transiciones energéticas entre los diferentes subniveles son gobernadas por las reglas de selección, tales que $\Delta m = 0, \pm 1$.

La Fig. 3.5 muestra el desdoblamiento que presentan los niveles energéticos nucleares en el ^{57}Fe debido a la interacción entre μ_n y H_n , y su correspondiente espectro Mössbauer.

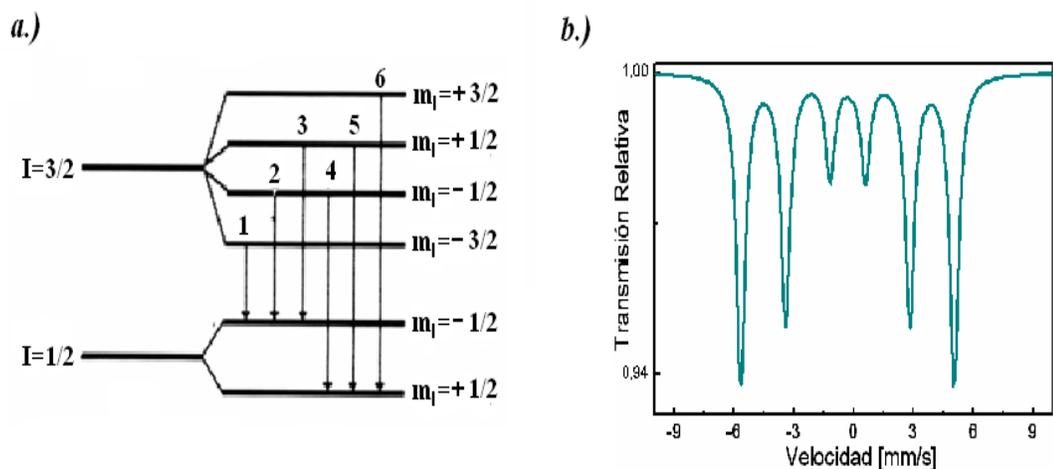


Fig. 3.5 a.) Estructura magnética hiperfina del núcleo de ^{57}Fe , en la que solo es posible seis transiciones entre subniveles energéticos. b.) Espectro Mössbauer en forma de sextete consecuencia de la interacción magnética.

El desdoblamiento magnético (efecto Zeeman) en el espectro Mössbauer es causado por el campo magnético interno (en el caso de sustancias ferromagnéticas, ferrimagnéticas y antiferromagnéticas) producido principalmente por espines electrónicos de los átomos y excepcionalmente por un campo magnético externo. El campo magnético en el núcleo tiene varios términos asociados. Una expresión general es:

$$H = H_0 - DM + \frac{4}{3}\pi M + H_S + H_L + H_D \quad (22)$$

donde H_0 es el valor del campo magnético en el núcleo debido a un campo magnético externo, $-DM$ es el campo de desmagnetización, $4/3\pi M$ es el campo de Lorentz, H_S es el término de contacto de Fermi, H_L es el término magnético orbital y H_D es el término dipolar. El campo de desmagnetización y el campo de Lorentz son generalmente insignificantes en comparación con los otros términos. La componente más importante es el término de contacto de Fermi puesto que surge de la interacción

directa de los núcleos atómicos con el campo magnético H_S , generado por el espín intrínseco de los electrones, el cual viene dado por:

$$H_S = \frac{16}{3} \pi \beta \langle \sum \left\{ |\uparrow \psi_s(0)|^2 - |\downarrow \psi_s(0)|^2 \right\} \rangle \quad (23)$$

donde β es el magnetón de Bohr electrónico y $|\uparrow \psi_s(0)|^2$ y $|\downarrow \psi_s(0)|^2$ son las densidades de electrones en el núcleo con espín hacia arriba y hacia abajo respectivamente. Se puede decir que este campo resulta de la polarización de las capas internas s llenas por las capas exteriores parcialmente llenas y polarizadas en espín, ya que esto origina en el núcleo una densidad de electrones S neto de espín hacia arriba o de espín hacia abajo. La polarización de espín electrónico neto en el núcleo involucra a los electrones de diferentes regiones, pudiendo ser:

a). Electrones de la coraza. En cuanto que muchos metales de transición $3d$ poseen átomos con capas magnéticas parcialmente llenas, originando una polarización de espín neto en el núcleo, vía interacción de intercambio entre los electrones “ $3d$ ” y “ s ”.

b). Electrones de los iones vecinos (principalmente electrones localizados $3d$) mezclados en las capas de valencia del átomo Móssbauer.

c). Electrones de conducción, los cuales tienen comportamiento de electrones tipo s cerca del núcleo.

El término de la contribución H_L , generado por el movimiento orbital de los electrones de valencia con momento angular orbital L .

$$H_L = -2\beta \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \langle \vec{L} \rangle \quad (24)$$

donde $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$ es el valor esperado del inverso de la distancia radial al cubo.

El término de la contribución H_D , surge de la interacción dipolar entre el núcleo y el momento de espín de electrones $3d$ o $4f$.

$$H_D = -2\beta \left\langle \frac{3\vec{r}(\vec{S}\cdot\vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{S}}{r^3} \right\rangle \quad (25)$$

donde \vec{S} es el vector de espín electrónico y \vec{r} es el vector de localización del electrón. De lo anterior se establece que el estudio de la interacción magnética, posibilitada por la espectroscopia Mössbauer es una excelente herramienta en la caracterización de las propiedades magnéticas de los materiales mediante la determinación del campo hiperfino de los diferentes sitios magnéticos, o la distribución de probabilidad de los diferentes campos para un número finito de sitios magnéticos alrededor del núcleo Mössbauer, en virtud de la estructura y composición atómica del vecindario del átomo Mössbauer.

Sin embargo, cuando todas las interacciones (monopolar eléctrica, cuadrupolar eléctrica y dipolar magnética) están presentes, el comportamiento resultante puede ser mucho más complejo y un espectro Mössbauer no siempre toma la forma sencilla mostrada en las Fig. 3.3b, 3.4b y 3.5b. Generalmente suelen ser combinaciones de estas tres, lo cual puede llevar a un espectro de forma compleja, en donde es necesario el uso de programas de ajuste y conocer algunas consideraciones físicas del sistema en estudio para lograr una adecuada interpretación de los resultados arrojados en tales ajustes.

3.2.2 Espectrómetro Mössbauer

La Fig. 3.6 muestra el esquema de un espectrómetro Mössbauer. Generalmente consta de un transductor de velocidades, una fuente de radiación, un portamuestras, un detector de radiación, un preamplificador, un amplificador de señal, un analizador multicanal, y un computador. Entre el analizador multicanal y el movimiento del transductor se establece un sincronismo gobernado por un manejador (driver) tal que

el almacenamiento de la señal registrada en el contador se produce en una memoria cuya ubicación está asociada a un valor específico de velocidad de la fuente.

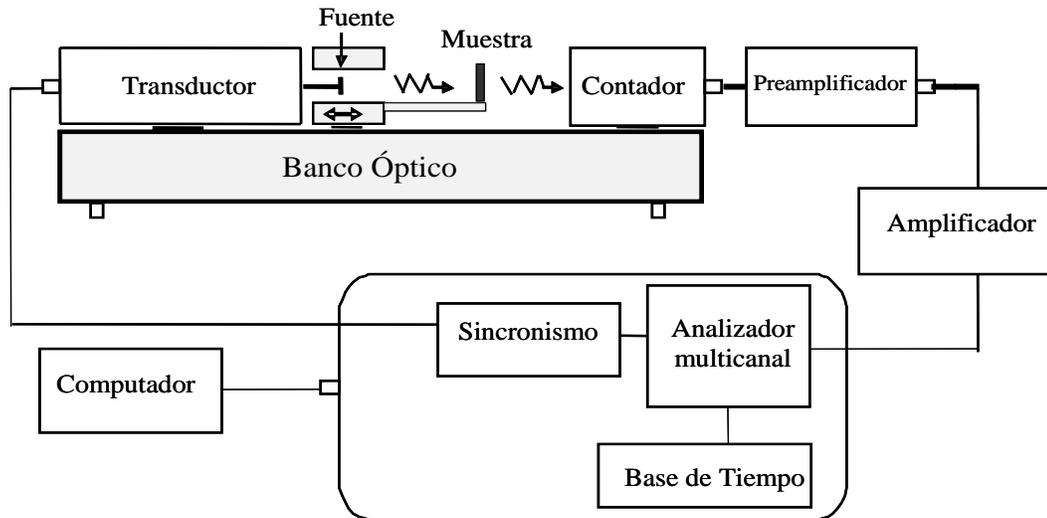


Fig. 3.6. Esquema de un espectrómetro Mössbauer.

La fuente de radiación situada en el transductor de velocidades oscila linealmente en la misma dirección del detector. Algunos de los fotones emitidos por la fuente cuentan con la energía necesaria para ser absorbidos por la muestra, otros la atraviesan, siendo detectados algunos de ellos. Los fotones detectados generan pequeños pulsos discretos de carga, los cuales son preamplificados y amplificados con el fin de convertirlos en pulsos proporcionales de voltaje. Posteriormente se envían al multicanal los pulsos amplificados, en donde se cuentan y se almacena el dato en el canal con energía media correspondiente al intervalo de velocidad en el que se mueve la fuente en ese instante. Los datos almacenados en el multicanal (número de fotones en función de la velocidad de la fuente) son extraídos por medio del computador para obtener finalmente un espectro Mössbauer y realizar su respectivo ajuste. A esta técnica se le conoce como espectrometría Mössbauer de transmisión.

En este trabajo los espectros Mössbauer fueron tomados a temperatura ambiente por uno de los espectrómetros AMCMB96 [3.10], en la modalidad de aceleración constante, pertenecientes al Grupo de Metalurgia Física y Teoría de Transiciones de Fase de la Universidad del Valle. Como espectro de calibración se ha utilizado el espectro Mössbauer del α -Fe

3.3 Magnetometría de Muestra Vibrante ^[3.11, 3.12, 3.13]

A la hora de determinar diferentes propiedades magnéticas tales como la magnetización, la susceptibilidad magnética, el campo coercitivo, entre otras, la curva o ciclo de histéresis refleja especial simplicidad para cumplir tal objetivo. Para obtener dicha curva existen diferentes técnicas experimentales, la mayoría consiste en mediciones de la fem inducida (generalmente en bobinas) producto de la variación en la magnetización, para diferentes valores de campo magnético aplicado a la muestra. En 1959 Foner desarrolló un método en donde el cambio de flujo en las bobinas se debe al movimiento de la muestra cerca de ellas, esta técnica es conocida como Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM), siendo actualmente una de las más implementadas debido a la buena relación señal/ruido durante la medición.

3.3.1 Magnetómetro de Muestra Vibrante

Un esquema general de un magnetómetro de muestra vibrante se aprecia en la Fig. 3.7. La muestra M situada en el extremo de una varilla oscila cerca de un par de bobinas sensoras en dirección perpendicular a un campo magnético estático uniforme. El mecanismo con el cual se producen las vibraciones en la varilla, alcanza aproximadamente una frecuencia de 80 Hz y una amplitud de 0.1 mm. Las oscilaciones en la muestra inducen una fem en las bobinas sensoras como consecuencia de la variación de campo magnético. Del otro extremo de la varilla la muestra de referencia R (en forma de un pequeño imán permanente), también oscilante, generando, al igual que M, otra fem en las bobinas de referencia. Los

voltajes de estos dos conjuntos de bobinas son comparados, y su diferencia es proporcional al momento magnético de la muestra. Posteriormente se repite este proceso para diferentes valores de campo magnético aplicado, y se obtiene finalmente el ciclo de histéresis.

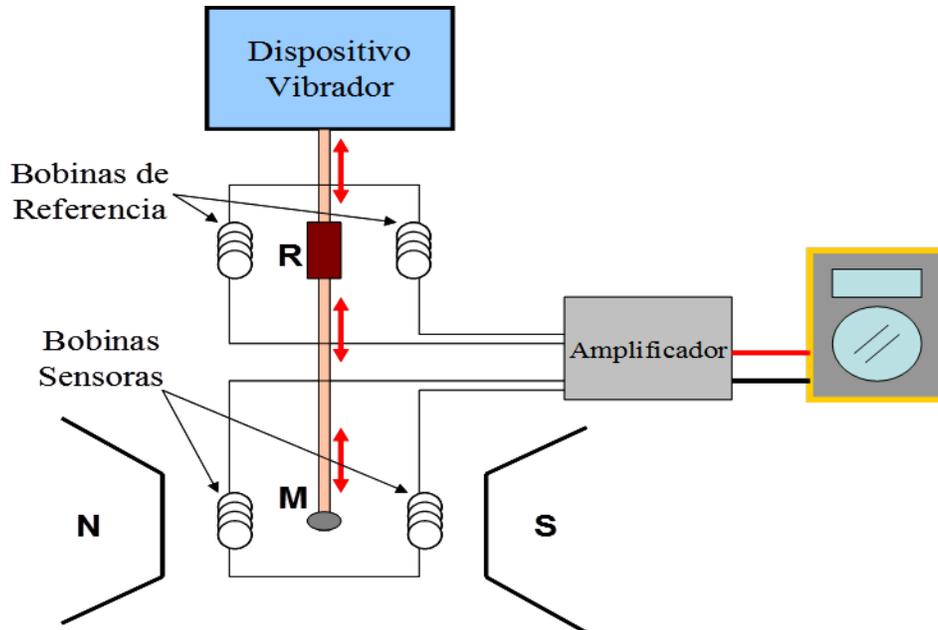


Fig. 3.7. Esquema de un Magnetómetro de Muestra Vibrante.

3.3.2 Características de la Magnetometría

Los ciclos de histéresis se realizaron en el PPMS (Physical Property Measurement System), fabricado por Quantum Design™ en configuración de magnetómetro de muestra vibrante del Centro de Excelencia de Nuevos Materiales (CENM). El campo magnético máximo aplicado fue de -2.5 T a 2.5T.

3.4 Microdureza Vickers (HV) ^[3.13]

Se entiende por dureza la propiedad de la capa superficial de un material de resistir la deformación debido a porosidades presentes dentro del material del tipo: elástica, plástica y destrucción, en presencia de esfuerzos de contacto locales inferidos por otro cuerpo, más duro, el cual no sufre deformaciones residuales (indentador ó penetrador), de determinada forma y dimensiones.

La dureza para nuestras muestras de $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ y $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x=0, 10, 15, 20$ y 25 se midió con el método Vickers. En este caso el equipo de medida consta de un indentador con punta de diamante cuya geometría es una pirámide regular de base cuadrada y 4 caras con una apertura de 136° entre caras opuestas (ver Fig. 3.8), el cual es presionado sobre el material bajo una determinada carga (valores entre 25 y 1000 gramos-fuerza).

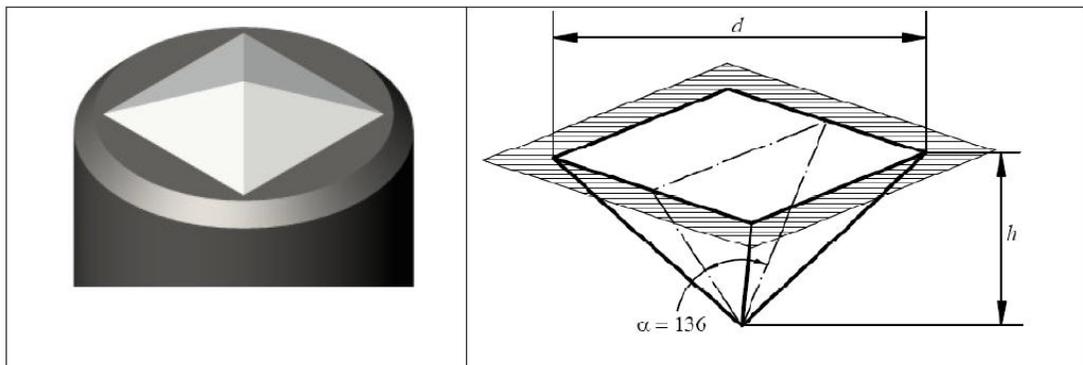


Fig. 3.8. Indentador piramidal de dureza Vickers.

Según la norma DIN 50-133 se define la dureza Vickers como la relación de la carga aplicada con respecto al área superficial de la huella dejada sobre la superficie de la muestra en cuestión, después de liberar la carga. Se expresa por la ecuación

$$HV = 0.1891 * \frac{F}{d^2}$$

F = carga aplicada en (N) y d = diagonal presente en la huella dada en mm.

Basándose entonces en esta norma, el tiempo de aplicación de la carga oscila entre 10 y 15 segundos y la dureza se expresa en Vickers. Los ensayos de dureza Vickers se han realizado sobre las muestras tratadas térmicamente, las cuales se han pulido hasta un acabado especular utilizando paños con alúmina de hasta 0,05 μm de tamaño de partícula. Se realizaron mapas de microdureza en un microdurómetro automatizado AMH43 Leco, sobre diferentes zonas de las muestras, aplicando una carga de 200 g y un tiempo de sostenimiento de 15 s.

3.5 Proceso Experimental

El proceso experimental necesario para lograr la consolidación de las muestras, consistió en varias etapas, a continuación se describirá la técnica utilizada para su consolidación (fundición en horno de arco) y se hará un brevemente recuento del proceso realizado, el cual se realizó con los equipos, e instrumentos del grupo de *Metalurgia Física y Teoría de Transiciones de fase de la Universidad del Valle (GMTF)*.

3.5.1 Fundición en Horno de Arco^[3.14, 3.15]

Se denomina Arco Eléctrico o también Arco Voltaico a la descarga eléctrica que se forma entre dos electrodos sometidos a una diferencia de potencial y colocados en el seno de una atmósfera gaseosa enrarecida. Este es un tipo de conducción eléctrica que se establece en gases caracterizado por producirse sin necesidad de tener grandes diferencias de potencial y dar lugar a corrientes muy altas, desde amperios a miles de amperios. Este fenómeno ocurre cuando se tiene un cuerpo cargado que tiene un vértice muy puntiagudo. Cuando electrones o iones de la atmósfera entran en el intenso campo eléctrico que se crea alrededor de este vértice se aceleran y adquieren grandes velocidades. Estas partículas cargadas chocan con mucha energía con las

moléculas neutras de la atmósfera y tienen capacidad para arrancarles electrones e ionizarlas. El resultado es que aumenta rápidamente la concentración de iones y electrones en las proximidades del cuerpo cargado. Ahora la atmósfera circundante se hace mucho más conductora facilitando la descarga rápida del cuerpo cargado. Durante el tiempo de la descarga se produce una luminosidad muy intensa y un gran desprendimiento de calor el cual es utilizado para fundir materiales y otros procedimientos metalúrgicos.

3.5.1.1 Horno de Arco

En este sistema el arco es alimentado por una fuente de alto voltaje que se encuentra dentro de una cámara provista de un atrapador de titanio, un sistema de refrigeración, un sistema de vacío y de inyección de gas, los cuales permiten producir la atmósfera necesaria según el proceso y material a trabajar en el dispositivo. En este trabajo se utiliza el horno de arco modelo ARCTHERM AN-10000 del Grupo de Metalurgia Física y Teoría de Transiciones de Fase el cual se ilustra en la Figura 3.9

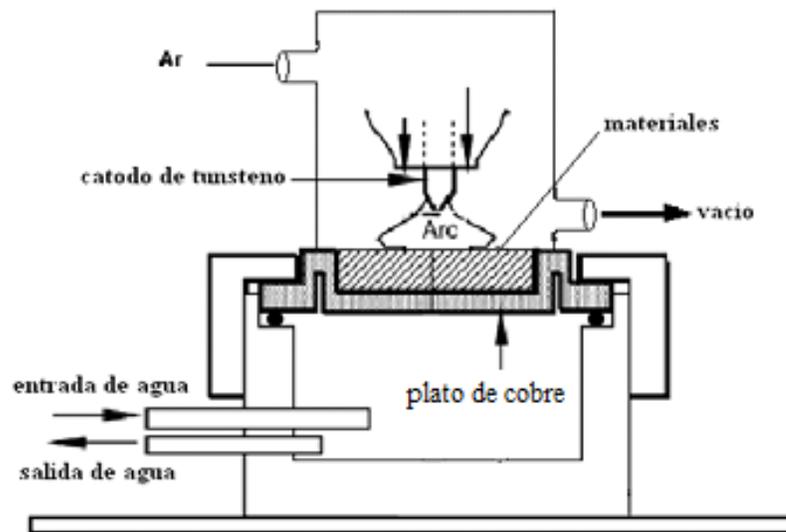


Fig.3.9. Horno de Arco

3.5.2 Preparación de las Muestras

Los materiales usados para la preparación de las diferentes muestras fueron polvos finos de neodimio, hierro, boro y níquel con una pureza del 99.9 %. Todas las muestras se prepararon teniendo en cuenta la estequiometría $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ y $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x=0, 10, 15, 20$ y 25 . De acuerdo a la estequiometría planteada y a fin de determinar el peso de cada uno de los elementos (W_i) necesarios para realizar la mezcla de cada una de las muestras, se utilizó la siguiente ecuación:

$$W_i = \frac{yM_iC_i}{\sum_{j=1}^4 M_jC_j}$$

Donde “y” es el peso total en gramos de la muestra (en el presente trabajo se hicieron muestras de 3.0 gramos) “ C_i ” es la concentración deseada en porcentaje (%) del elemento i -ésimo, “ M_i ” su peso molecular y la sumatoria corre en este caso hasta $j=4$ que representa el número de elementos que constituyen la aleación.

Para obtener la estequiometría deseada se pesaron y mezclaron los polvos de neodimio, hierro, boro, níquel y cobalto. Paso siguiente se compactaron cada una de las muestras a una presión de 2500 psi en una matriz cilíndrica para obtener pastillas de cada una de las estequiometrías. Luego las pastillas se fundieron en un horno de arco con atmósfera de argón, una vez fundidas las muestras se encapsulan al vacío en un tubo de cuarzo con el fin de aislarlas del ambiente y prevenir su oxidación. Posteriormente las muestras se sometieron a tratamiento térmico a 700°C durante 30 minutos en un horno de resistencias con el fin de homogenizarlas. A continuación estas son sometidas a un proceso de enfriamiento rápido al ser llevadas inmediatamente a una vasija con agua helada a 0°C , al tiempo que se rompe la cápsula de cuarzo. Esto se lleva a cabo para retener las fases que se presentan a alta temperatura. La última etapa en la consolidación de la aleación consistió en tomar las muestras en forma de “bolitas” y reducirlas a polvos. Este proceso se realizó con una

lima de diamante, por último se le realizaron medidas de difracción de rayos x, espectrometría Mössbauer, magnetometría de muestra vibrante y microdureza para caracterizar magnética y estructuralmente las muestras. El ajuste de las mediciones se realizó con los programas GSAS para rayos X y Mosfit para Mössbauer.

REFERENCIAS

- [3.1] Cullity B. D., Elements of X-Ray diffraction, Addison Wesley Publishing Company Inc, (1972).
- [3.2] Achcroft. N.W., Solid State Physics, Chapter 6, International edition (1976).
- [3.3] Kittel C., Introducción a la Física del Estado Sólido, Reverté, (1998).
- [3.4] Ordóñez S., Técnicas experimentales en metalurgia. Unidad 9. Departamento de ingeniería metalúrgica, Universidad de Chile.
- [3.5] May L., An Introduction to Mössbauer Spectroscopy, Plenum Press, New Cork, (1971).
- [3.6] Wertheim Gunther K., Mössbauer effect: Principles and applications, Academic Press, (1964).
- [3.7] Ovchinnikov V.V., Mössbauer analysis of the atomic and magnetic structure of alloys, Cambridge International Science Publishing, (2002).
- [3.8] Grupo de Metalurgia Física y Teoría de Transiciones de Fase (GMTF). Segundo curso sobre espectroscopia Mössbauer, Cali, (1996).
- [3.9] Gütlich P., Bill E., and Trautwein A., Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry, Springer, (2011).
- [3.10] Sanchez Asseff A. J., Tesis doctoral, Universidad del Valle, (1997).
- [3.11] Cullity B. D., Introduction to Magnetics Materials, Addison Wesley Publishing Company Inc, (1972).
- [3.12] Saccone F. D., Anales AFA. **17**, (2005) 297-300.
- [3.13] Foner S., The Review of scientific Instruments, **30**, 7 (1959) 548-557.
- [3.14] I. Chung, “wissenschaftliche Berichte FZKA 5644”, Forschungszentrum Karlsruhe, (1985).
- [3.15] C Surnayarayana, Progress in Materials Science, **46**, (2001) 1-184.
- [3.16] Edelstein A. S. and Cammarata R. C., Nanomaterials: synthesis, properties and applications, (1996).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos de la caracterización estructural, magnética y mecánica de los sistemas $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ y $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x = 0, 10, 20$ y 25 . La exposición de los resultados se realizará para las cuatro técnicas utilizadas. Inicialmente se exponen los resultados obtenidos por DRX, luego los resultados de EM, siguiendo con los resultados de VSM y finalizando con las medidas de Microdureza.

4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

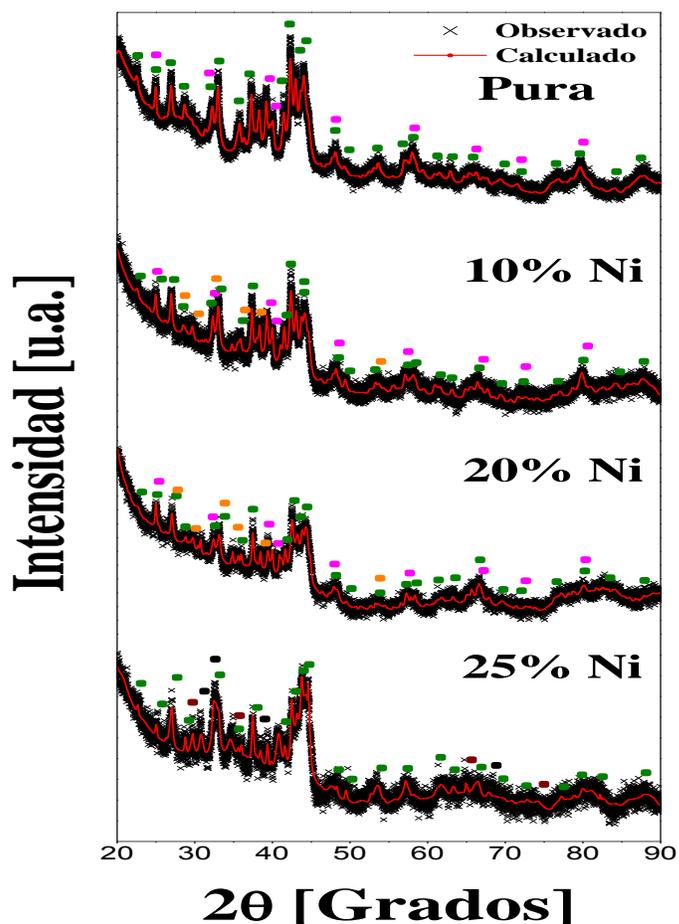


Fig. 4.1. Difractogramas de rayos-x de las aleaciones $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ con $x=0,10,20$ y 25 , donde ● $Nd_2Fe_{14}B$, ● $Nd_{1.1}Fe_4B_4$, ● $NdNi_2$, ● Nd_2O_3 y ● B_6O .

La Fig. 4.1 muestra los difractogramas de rayos X a temperatura ambiente de todas las aleaciones fundidas a diferentes concentraciones de níquel, con la estequiometría $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ con $x = 0, 10, 20$ y 25 . Del refinamiento de los patrones de difracción se determinó que para las muestras con $x = 0$, las reflexiones se realizaron en los planos característicos correspondientes a la fase mayoritaria $Nd_2Fe_{14}B$ (estructura tetragonal y grupo espacial $P42/mnm$), y los planos característicos a la fase minoritaria $Nd_{1,1}Fe_4B_4$ (estructura tetragonal y grupo espacial $Pccn$ *Ortorrómbica*) [4.1-4.4]. Para las muestras con $x = 10$ y 20 , las reflexiones encontradas corresponden a los planos característicos a las fase mayoritaria $Nd_2Fe_{14}B$, además de dos fases minoritarias correspondientes a $Nd_{1,1}Fe_4B_4$ y $NdNi_2$ (estructura FCC y grupo espacial $Fd-3m$). La muestra con $x = 25$, está constituida por la fase mayoritaria $Nd_2Fe_{14}B$ y por dos fases minoritarias: Nd_2O_3 (estructura hexagonal y grupo espacial $P-3m1$), y B_6O (estructura romboédrico y grupo espacial $R-3m$), y desaparecen las fases $Nd_{1,1}Fe_4B_4$ y $NdNi_2$; esto indica que para concentraciones de Ni mayores al 25% la aleación no es estable y hace posible la oxidación.

El refinamiento Rietveld de los difractogramas nos permite afirmar que la intensidad de los picos de la fase $Nd_2Fe_{14}B$ aumenta, mientras que para la fase $Nd_{1,1}Fe_4B_4$ los picos disminuyen considerablemente a medida que se aumenta la concentración de Ni . Adicionalmente para $Ni = 10$ y 20% . *at.*, aparece la fase $NdNi_2$; esto indica que para altas concentraciones de níquel se presenta un cambio en la estructura cristalina de la aleación debido a que los átomos de níquel no se difunden totalmente en la red de hierro.

La Fig. 4.2 muestra los difractogramas de rayos X a temperatura ambiente de todas las aleaciones fundidas a diferentes concentraciones de cobalto, con la estequiometría $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x = 0, 10, 20$ y 25 . Por medio del refinamiento de los patrones de difracción se determinó que para las muestras con $x = 0$ y 10 , aparecen las reflexiones correspondientes a la fase mayoritaria $Nd_2Fe_{14}B$ (estructura tetragonal y grupo espacial $P42/mnm$), así como las reflexiones características de la fase

minoritaria $Nd_{1.1}Fe_4B_4$ (estructura tetragonal y grupo espacial *Pccn Ortorrónica*) [4.1-4.4]. Para las muestras con $x = 20$ y 25 , las reflexiones se realizaron en los planos característicos a las fase mayoritaria $Nd_2Fe_{14}B$, además de dos fases minoritarias correspondientes a $Nd_{1.1}Fe_4B_4$ y CoO (estructura Wurzita y grupo espacial *P63mc*).

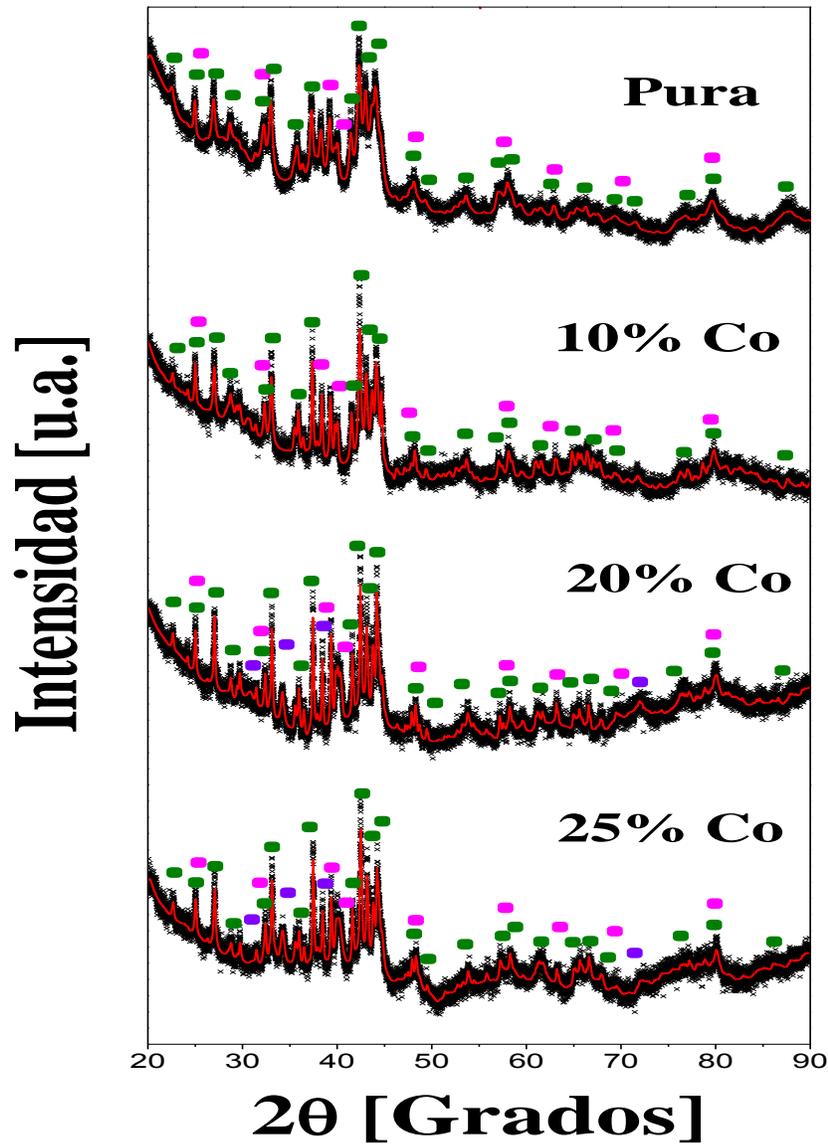


Fig. 4.2. Difractograma de rayos-x de las aleaciones $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x = 0, 10, 20$ y 25 , donde ● $Nd_2Fe_{14}B$, ● $Nd_{1.1}Fe_4B_4$, y ● CoO .

<i>Nd₂Fe₁₄B</i>							
FASE	%Ni	%Fase ± 0.3	<i>a</i> [Å] ± .001	<i>c</i> [Å] ± .001	Vol. [Å ³] ± 0.6	Φ ⊥ [nm] ± 1.7	Φ // [nm] ± 1.7
0		83.8	8.814	12.210	948.7	19.3	25.0
10		75.9	8.792	12.177	941.4	19.7	36.2
20		84.3	8.772	12.147	934.9	15.7	51.1
25		86.2	8.757	12.134	932.4	15.4	54.3
<i>Nd_{1,1}Fe₄B₄</i>							
FASE	%Ni	%Fase ± 0.3	<i>a</i> [Å] ± .001	<i>c</i> [Å] ± .001	Vol. [Å ³] ± 0.6	Φ ⊥ [nm] ± 1.0	Φ // [nm] ± 1.0
0		15.9	7.113	35.632	1802.9	64.7	5.2
10		21.4	7.122	35.256	1786.4	62.6	26.6
20		11.6	7.128	35.209	1791.0	80.1	37.5
25		--	--	--	--	--	--
<i>NdNi₂</i>							
FASE	%Ni	%Fase ± 0.4	<i>a</i> [Å] ± 0.001	Vol. [Å ³] ± 0.2	Φ ⊥ [nm] ± 1.4	Φ // [nm] ± 1.4	
0		--	--	--	--	--	
10		2.67	7.281	386.0	62.6	26.0	
20		3.6	7.271	384.4	57.2	19.9	
25		--	--	--	--	--	
<i>Nd₂O₃</i>							
FASE	%Ni	%Fase ± 0.3	<i>a</i> [Å] ± .001	<i>c</i> [Å] ± .001	Vol. [Å ³] ± 0.6	Φ ⊥ [nm] ± 1.0	Φ // [nm] ± 1.0
0		--	--	--	--	--	--
10		--	--	--	--	--	--
20		--	--	--	--	--	--
25		4,2	3,828	6,015	76,4	39,4	34,1
<i>B₆O</i>							
FASE	%Ni	%Fase ± 0.3	<i>a</i> [Å] ± .001	<i>c</i> [Å] ± .001	Vol. [Å ³] ± 0.6	Φ ⊥ [nm] ± 1.0	Φ // [nm] ± 1.0
0		--	--	--	--	--	--
10		--	--	--	--	--	--
20		--	--	--	--	--	--
25		9,6	5,463	12,335	318,9	20,6	10,3

Tabla 4.1. Parámetros estructurales obtenidos del refinamiento de los patrones de rayos-X de las aleaciones $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ con $x = 0, 10, 20$ y 25 .

El refinamiento Rietveld de los difractogramas nos permite afirmar que la intensidad de los picos de la fase $Nd_2Fe_{14}B$ disminuye, mientras que para la fase $Nd_{1.1}Fe_4B_4$ los picos aumentan considerablemente a medida que se aumenta la concentración de Co . Adicionalmente para $Co = 20$ y 25% *at.*, aparece la fase CoO ; esto indica que para altas concentraciones de cobalto se presenta un cambio en la estructura cristalina de la aleación debido a que los átomos de cobalto no se difunden totalmente en la red de hierro, haciendo que la aleación no sea estable y sea posible la oxidación.

4.1.1 Dependencia del parámetro de red, el porcentaje de fase, el volumen de la celda y el tamaño de cristalito con la concentración de Ni y Co.

Del refinamiento de los difractogramas se determinó, además del tipo de estructuras que presentan estas aleaciones, los valores del porcentaje de fase, volumen de la celda, parámetro de red y el tamaño de cristalito en la dirección perpendicular y paralela a las reflexiones. Los valores de los parámetros para las muestras con estequiometría $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ con $x = 0, 10, 20$ y 25 son los reportados en la Tabla 4.1 para las muestras con estequiometría $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x = 0, 10, 20$ y 25 sus parámetros son los reportados en la Tabla 4.2.

FASE		$Nd_2Fe_{14}B$				
%Co	%Fase ± 0.3	$a[\text{\AA}]$ $\pm .001$	$c[\text{\AA}]$ $\pm .001$	Vol. [\AA^3] ± 0.6	$\Phi \perp$ [nm] ± 1.7	$\Phi //$ [nm] ± 1.7
0	83.8	8.814	12.210	948.7	19.3	25.0
10	68.8	8.799	12.174	942.7	32.4	48.3
20	60.5	8.768	12.138	933.2	55.0	94.8
25	63.5	8.762	12.136	931.9	44.5	81.0
FASE		$Nd_{1.1}Fe_4B_4$				
%Co	%Fase ± 0.3	$a[\text{\AA}]$ $\pm .001$	$c[\text{\AA}]$ $\pm .001$	Vol. [\AA^3] ± 0.6	$\Phi \perp$ [nm] ± 1.0	$\Phi //$ [nm] ± 1.0
0	15.9	7.113	35.632	1802.9	64.7	5.2
10	31.2	7.096	35.090	1769.9	85.7	10.7

20	33.1	7.108	35.126	1761.1	52.6	3.8
25	28.7	7.100	34.993	1764.6	32.3	15.5
FASE	<i>CoO</i>					
%Co	%Fase ± 0.4	$a[\text{Å}]$ ± 0.001	$c[\text{Å}]$ ± .001	Vol. [Å^3] ± 0.2	$\Phi \perp$ [nm] ± 2.0	$\Phi //$ [nm] ± 2.0
0	--	--	--	--	--	--
10	--	--	--	--	--	--
20	6.4	3.185	5.249	46.1	19.0	22.6
25	7.7	3.240	5.234	47.61	38.8	25.3

Tabla 4.2. Parámetros estructurales obtenidos del refinamiento de los patrones de rayos-X de las aleaciones $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x= 0,10,20$ y 25.

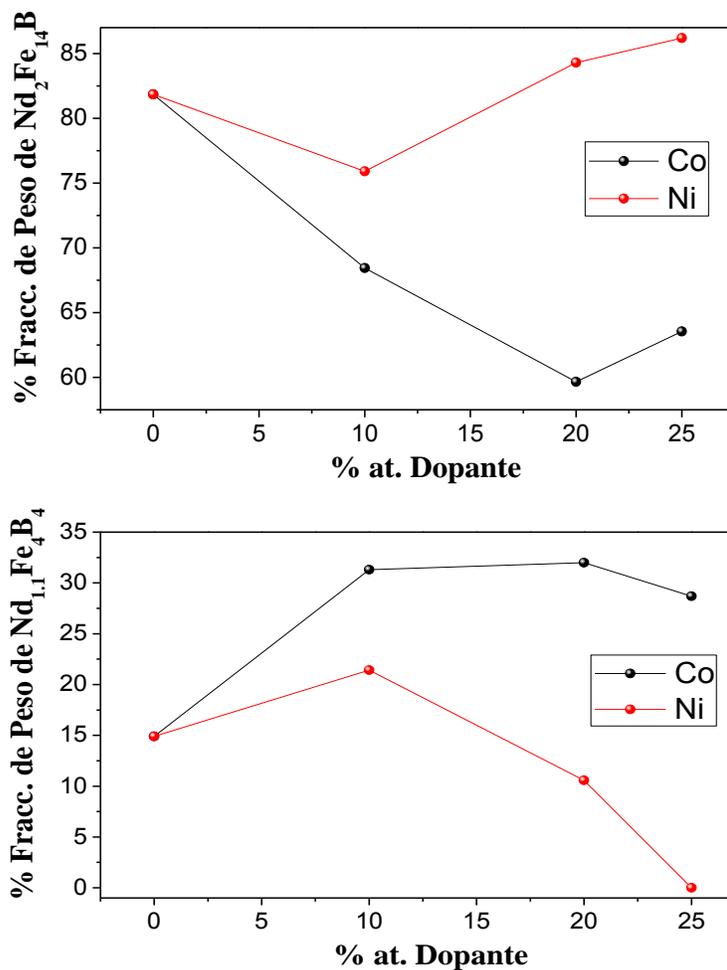
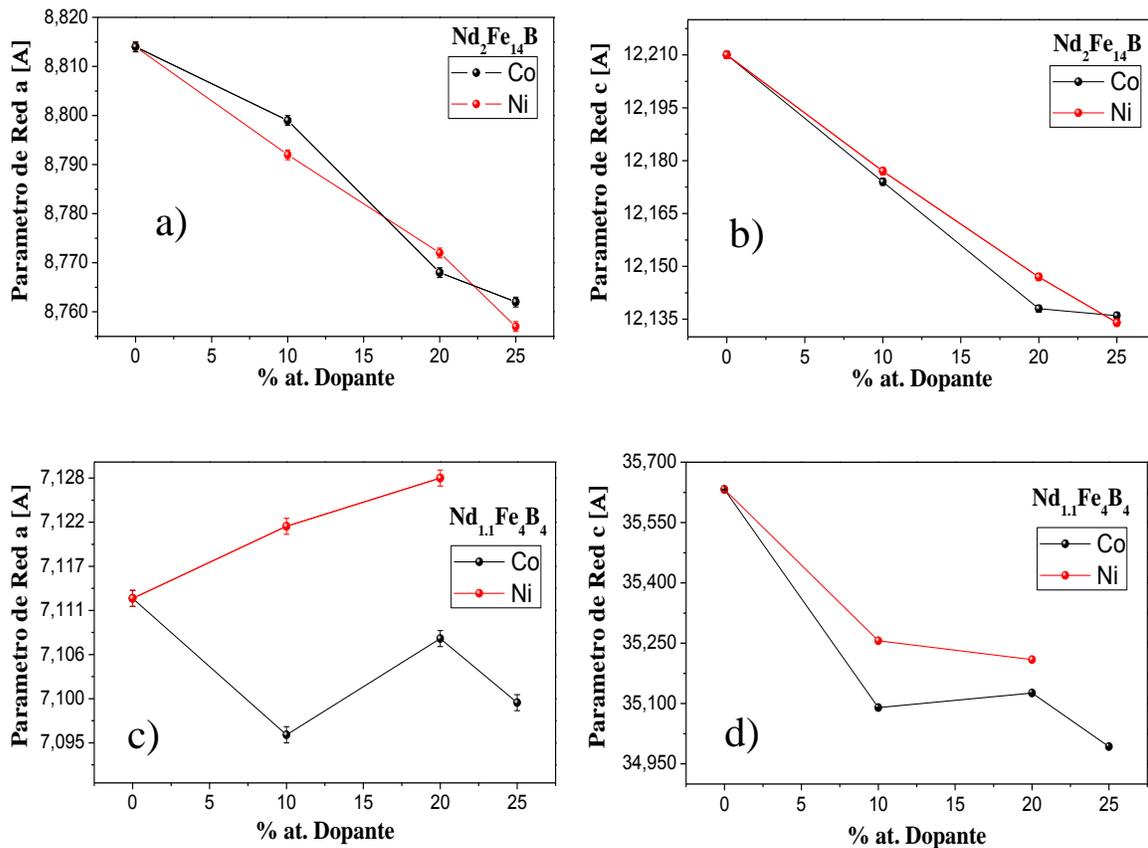


Fig. 4.3. Gráficas de la fracción de peso (%) de las fases $Nd_2Fe_{14}B$ y $Nd_{1.1}Fe_4B_4$ en las Aleaciones de $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ y $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x= 0,10,20$ y 25.

La Fig. 4.3 muestra el comportamiento de las fracciones en peso de las fases $Nd_2Fe_{14}B$, y $Nd_{1.1}Fe_4B_4$ de las aleaciones con estequiometría $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ y $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x= 0, 10, 20$ y 25 , en función de la concentración de níquel y cobalto. Se puede ver que para las aleaciones con níquel la fase $Nd_2Fe_{14}B$ es la mayoritaria, la cual aumenta con la concentración de níquel. Este aumento de la fase $Nd_2Fe_{14}B$, puede ser consecuencia de la desestabilización de la fase $Nd_{1.1}Fe_4B_4$ atribuible al aumento en la concentración de níquel en las aleaciones. Para las aleaciones con cobalto la fase $Nd_2Fe_{14}B$ es la mayoritaria, la cual disminuye drásticamente con el aumento del contenido de cobalto. Este aumento en el porcentaje de peso de la fase $Nd_{1.1}Fe_4B_4$ puede ser consecuencia de la desestabilización de la fase $Nd_2Fe_{14}B$ atribuible al aumento en la concentración de cobalto en las aleaciones.



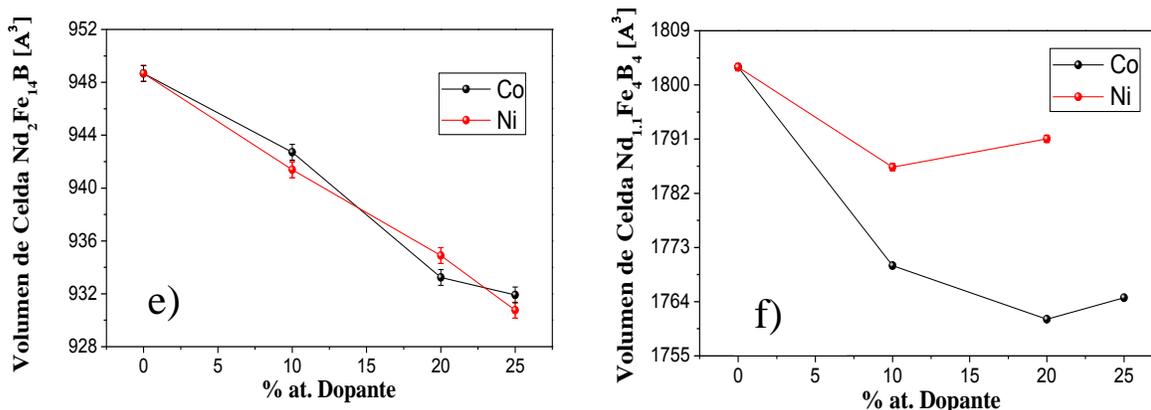


Fig. 4.4. a) Parámetro de red a de la fase $Nd_2Fe_{14}B$, b) Parámetro de red c de la fase $Nd_2Fe_{14}B$, c) Parámetro de red a de la fase $Nd_{1.1}Fe_4B_4$, d) Parámetro de red c de la fase $Nd_{1.1}Fe_4B_4$, e) volumen de la celda de la fase $Nd_2Fe_{14}B$, f) volumen de la celda de la fase $Nd_{1.1}Fe_4B_4$ como función del porcentaje atómico del Níquel y del Cobalto para las muestras de $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ y $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x = 0, 10, 20, 25$.

El comportamiento que tienen los parámetros de red y el volumen de las celdas con respecto a la concentración de níquel y cobalto de las fases $Nd_2Fe_{14}B$ y $Nd_{1.1}Fe_4B_4$ para todas las muestras se puede apreciar en la Fig. 4.4. En estas se observa que para $x = 0, 10, 20$ y 25 , los parámetros de red a y c , y el volumen de las fases de $Nd_2Fe_{14}B$ y $Nd_{1.1}Fe_4B_4$, disminuyen considerablemente con la variación de la concentración de níquel y cobalto. Este comportamiento es una consecuencia de la sustitución de átomos de hierro por átomos de níquel y cobalto, los cuales tienen radios atómicos (1.24 \AA y 1.25 \AA) menores al del hierro (1.26 \AA), y hacen que la red se contraiga. Estos parámetros están en concordancia con los reportados por la literatura [4.5, 4.6]. El parámetro a de la fase $Nd_{1.1}Fe_4B_4$ presenta una tendencia a incrementar su valor en comparación al parámetro c que presenta una tendencia a disminuir con la concentración de níquel; este comportamiento hace que la red se dilate en a y se comprima en c indicando que los átomos de Ni están entrando preferentemente a lo largo de c .

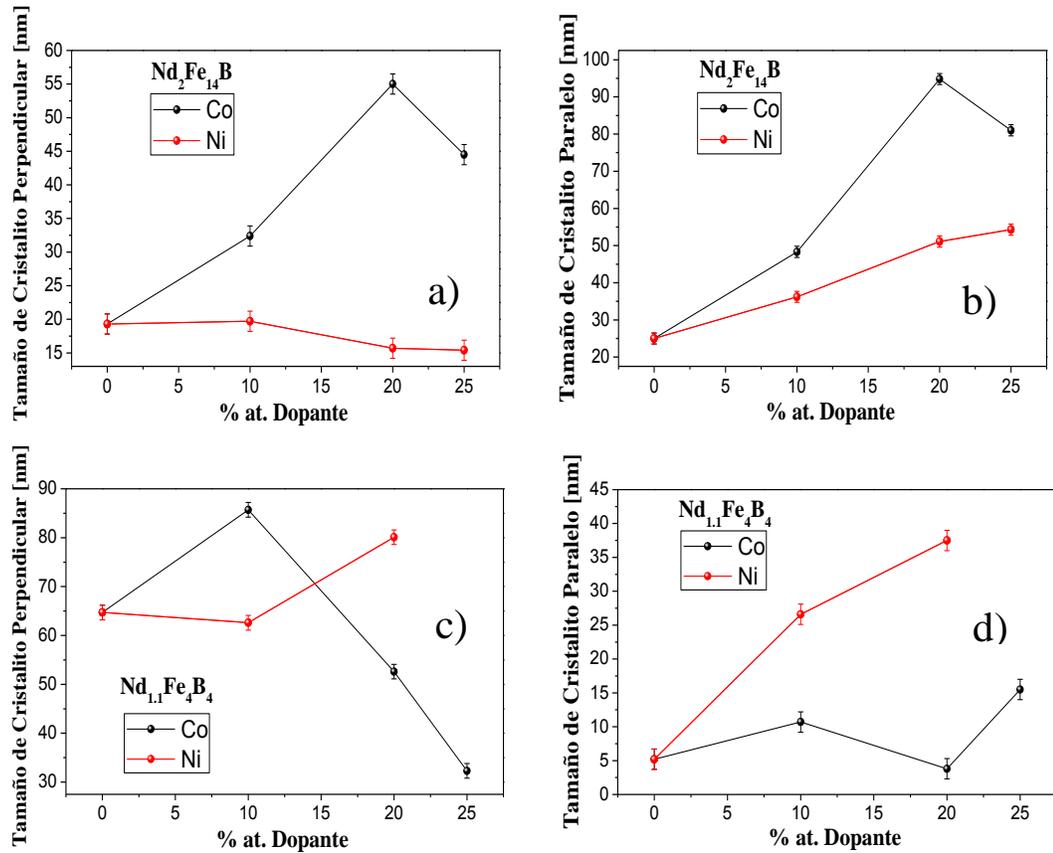


Fig. 4.5. Tamaños de cristalitos perpendicular y paralelo como función del porcentaje atómico del Níquel y Cobalto para las muestras de $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ y $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x=0,10,20,25$. Para las fases **a)** y **b)** $Nd_2Fe_{14}B$ y **c)** y **d)** $Nd_{1.1}Fe_4B_4$

En la Fig. 4.5 se muestra la variación del tamaño de cristalito en la dirección perpendicular y paralela a la reflexión con respecto al contenido de níquel y de cobalto para las fases $Nd_2Fe_{14}B$ y $Nd_{1.1}Fe_4B_4$. Se observa que para la fase $Nd_2Fe_{14}B$ el tamaño de cristalito perpendicular disminuye al aumentar la concentración de níquel. Esto se puede explicar como consecuencia de un aumento en las tensiones internas de esta fase debido al efecto del níquel en el sistema. De igual manera se observa que para la fase $Nd_{1.1}Fe_4B_4$ el tamaño de cristalito perpendicular disminuye al aumentar la concentración de cobalto. Esto se puede explicar como consecuencia de un aumento en las tensiones internas de esta fase debido al efecto del cobalto en el sistema.

Los tamaños de cristalito para las fases $Nd_2Fe_{14}B$ y $Nd_{1,1}Fe_4B_4$ son del orden nanométrico, entre 5 y 90 nm. El tamaño de cristalito paralelo para las fases $Nd_2Fe_{14}B$ y $Nd_{1,1}Fe_4B_4$ incrementa al aumentar la concentración de níquel y de cobalto. Se puede notar que sistemáticamente en las dos fases los tamaños de cristalito paralelo son mayores que los perpendiculares, indicando que la forma de los cristalitos no es esférica pero si alargados en esta dirección.

En resumen las medidas de DRX para todas las muestras dopadas con Ni y Co, indican que los tamaños de cristalito son del orden nanométrico entre 5 y 90 nm, y revelan que la adición de estos elementos no dañan la formación de la fase estructural $Nd_2Fe_{14}B$; sin embargo hacen que el parámetro de red y el volumen de la celda unitaria de estos sistemas presente una tendencia general a disminuir con la concentración de Ni y de Co, debido a que estos sustituyen átomos de hierro el cual tiene un tamaño atómico mayor que el tamaño atómico del níquel o el de cobalto.

4.2 ESPECTROMETRÍA MÖSSBAUER

Se realizó un estudio sobre la evolución magnética del sistema como función del porcentaje atómico del níquel y cobalto para las muestras de $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ y $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x=0, 10, 20$ y 25 .

En las Figuras 4.6 y 4.7 se observan los espectros Mössbauer de las aleaciones de $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ y $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x = 0, 10, 20$ y 25 a temperatura ambiente. Estos se ajustaron con siete sitios magnéticos (sextetes), asociados a los seis sitios de hierro cristalográficamente no equivalentes (denominados $16k_1, 16k_2, 8j_1, 8j_2, 4c$ y $4e$) correspondientes a la fase magnética dura $Nd_2Fe_{14}B$; y un sitio (s^b) correspondiente a la fase magnética blanda α -Fe reportado por M. Rajasekhar *et al.* [4.7-4.9]. Además se agregó un sitio (d) paramagnético (doblete) que corresponde a la fase $Nd_{1,1}Fe_4B_4$ [4.7].

Transmision Relativa

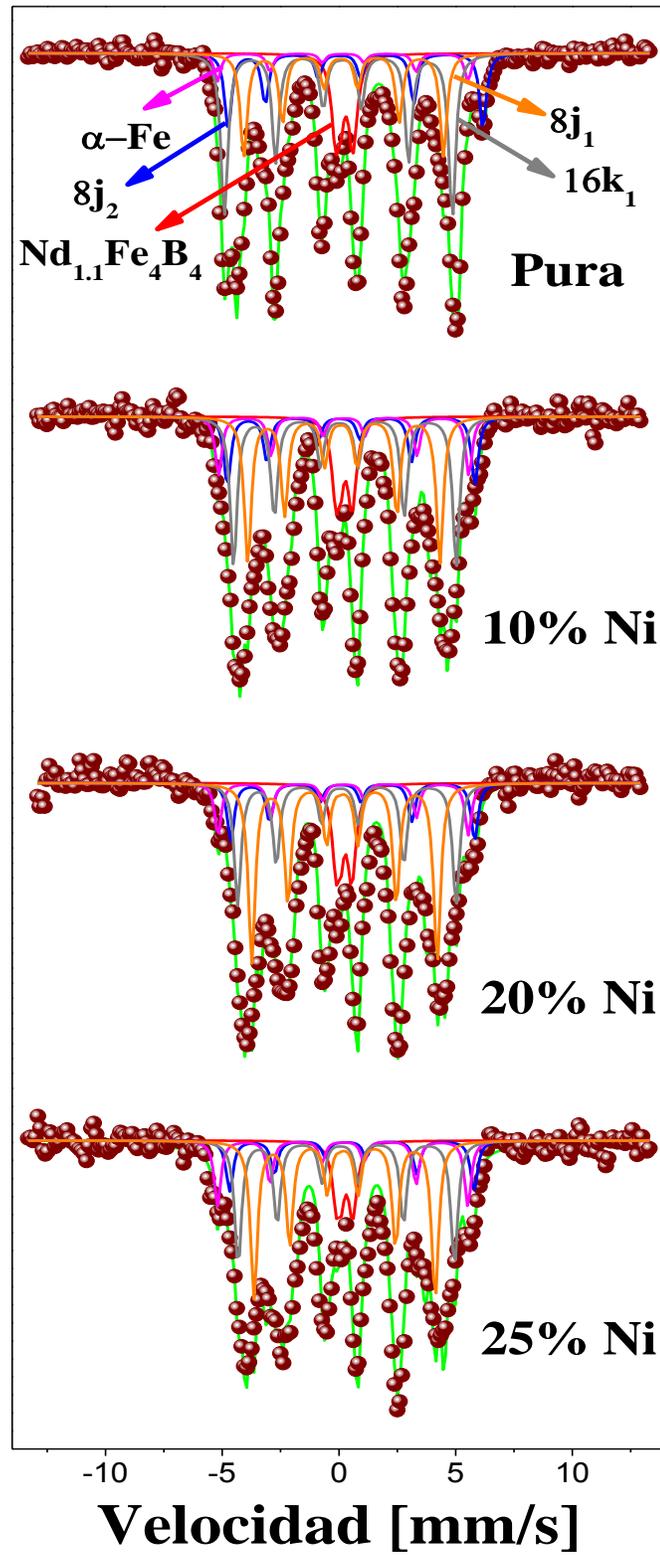


Fig. 4.6. Espectros Mössbauer para las muestras de $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ con $x = 0, 10, 20$ y 25

Transmision Relativa

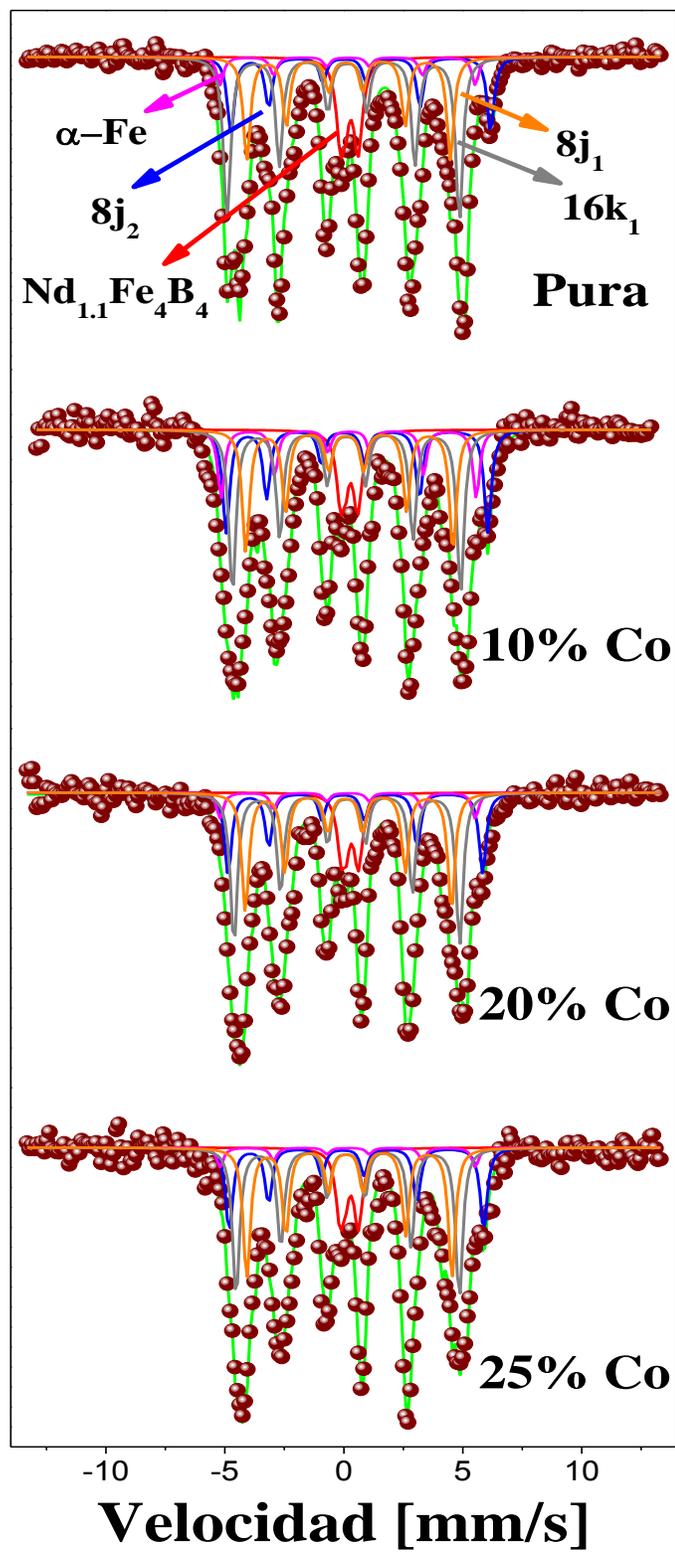


Fig. 4.7. Espectros Mössbauer para las muestras de $\text{Nd}_{16}(\text{Fe}_{76-x}\text{Co}_x)\text{B}_8$ con $x=0, 10, 20$ y 25

Todos los parámetros hiperfinos como: campo magnético hiperfino (H_{hf}), desvío isomérico (IS), desdoblamiento cuadrupolar (QS) y área espectral (% Área) de cada uno de los subespectros obtenidos de los ajustes para las muestras con estequiometría $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ con $x = 0, 10, 20$ y 25 , se reportan en la Tabla 4.3, y en la Tabla 4.4 aquellos parámetros obtenidos para las muestras con estequiometría $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x = 0, 10, 20$ y 25 . El ancho de línea (Γ) toma valores de 0,32 mm/s para todos los sextetes y de 0,44 mm/s para el doblete; atribuibles a cierto grado de desorden o amorficidad de las muestras, aunque en cantidades por debajo del nivel de detección de rayos X que no revelan la ocurrencia de tales anomalías.

% at. Ni	Fase	Sitio	IS[mm/s] ± 0.01	QS[mm/s] ± 0.01	[%] Área ± 0.1	H_{hf} [T] ± 0.1
x= 0 ($N_{16}Fe_{76}B_8$)	$Nd_{1,1}Fe_4B_4$	d	0,06	0,62	8,4	0
	αFe	s^b	0,00	0,00	4,0	330
	$Nd_2Fe_{14}B$	16k ₁	-0,09	-0,05	14,3	292,4
		16k ₂	-0,06	0,09	15,7	310,5
		8j ₁	-0,10	-0,12	13,2	274,7
		8j ₂	0,10	0,55	11,0	344,9
		4c	0,01	0,41	23,9	283,7
		4e	-0,05	0,00	9,4	242,3
% at. Ni	Fase	Sitio	IS[mm/s] ± 0.01	QS[mm/s] ± 0.01	[%] Área ± 0.1	H_{hf} [T] ± 0.1
x= 10 ($N_{16}Fe_{66}Ni_{10}B_8$)	$Nd_{1,1}Fe_4B_4$	d	0,01	0,57	6,9	0
	αFe	s^b	0,00	0,00	7,0	330
	$Nd_2Fe_{14}B$	16k ₁	-0,07	0,24	18,7	291,6
		16k ₂	0,01	0,35	9,4	318,3
		8j ₁	-0,06	0,13	18,4	251,8
		8j ₂	0,10	0,21	4,4	341,9
		4c	-0,07	0,18	21,3	271,9
		4e	-0,04	0,09	13,8	226,9
% at. Ni	Fase	Sitio	IS[mm/s] ± 0.01	QS[mm/s] ± 0.01	[%] Área ± 0.1	H_{hf} [T] ± 0.1
x= 20 ($N_{16}Fe_{56}Ni_{20}B_8$)	$Nd_{1,1}Fe_4B_4$	d	0,07	0,57	7,1	0
	αFe	s^b	0,00	0,00	7,5	330
	$Nd_2Fe_{14}B$	16k ₁	0,07	0,03	12,0	274,7
		16k ₂	-0,03	0,35	12,9	293,4

		8j ₁	0,03	0,03	21,1	241,8	
		8j ₂	0,06	0,10	7,51	331,6	
		4c	-0,08	0,28	19,4	260,0	
		4e	-0,01	0,07	15,0	217,1	
% at. Ni	Fase	Sitio	IS[mm/s] ±0.01	QS[mm/s] ±0.01	[%] Área ±0.1	H _{hf} [T] ±0.1	
x= 25 (N ₁₆ Fe ₅₁ Ni ₂₅ B ₈)	Nd _{1,1} Fe ₄ B ₄	d	0,07	0,57	5,9	0	
	αFe	s ^b	0,00	0,00	8,0	330	
	Nd ₂ Fe ₁₄ B	16k ₁	16k ₁	0,01	0,21	17,6	274,9
		16k ₂	16k ₂	0,03	0,32	9,4	299,1
		8j ₁	8j ₁	0,03	0,06	18,9	233,0
		8j ₂	8j ₂	0,08	0,04	8,1	332,2
		4c	4c	-0,01	0,15	19,5	254,4
		4e	4e	0,04	0,04	12,5	206,1

Tabla 4.3. Parámetros Mössbauer obtenidos mediante el ajuste de los espectros para las muestras de Nd₁₆(Fe_{76-x}Ni_x)B₈ con x= 0, 10, 20 y 25.

% at. Co	Fase	Sitio	IS[mm/s] ±0.01	QS[mm/s] ±0.01	[%]Área ±0.1	H _{hf} [T] ±0.1	
x= 0 (N ₁₆ Fe ₇₆ B ₈)	Nd _{1,1} Fe ₄ B ₄	d	0,06	0,62	8,4	0	
	αFe	s ^b	0,00	0,00	4,0	330	
	Nd ₂ Fe ₁₄ B	16k ₁	16k ₁	-0,09	-0,05	14,3	292,4
		16k ₂	16k ₂	-0,06	0,09	15,7	310,5
		8j ₁	8j ₁	-0,10	-0,12	13,2	274,7
		8j ₂	8j ₂	0,10	0,55	11,0	344,9
		4c	4c	0,01	0,41	23,9	283,7
		4e	4e	-0,05	0,00	9,4	242,3
% at. Co	Fase	Sitio	IS[mm/s] ±0.01	QS[mm/s] ±0.01	[%]Área ±0.1	H _{hf} [T] ±0.1	
x= 10 (N ₁₆ Fe ₆₆ Co ₁₀ B ₈)	Nd _{1,1} Fe ₄ B ₄	d	0,01	0,60	6,4	0	
	αFe	s ^b	0,00	0,00	5,0	330	
	Nd ₂ Fe ₁₄ B	16k ₁	16k ₁	-0,11	-0,04	20,9	296,8
		16k ₂	16k ₂	-0,05	0,34	7,9	327,1
		8j ₁	8j ₁	-0,06	0,13	16,7	268,7
		8j ₂	8j ₂	0,04	0,33	10,8	350,5
		4c	4c	-0,07	0,46	22,5	296,4
		4e	4e	-0,08	0,11	9,7	242,8
% at. Co	Fase	Sitio	IS[mm/s] ±0.01	QS[mm/s] ±0.01	[%]Área ±0.1	H _{hf} [T] ±0.1	

$x=20$ $(N_{16}Fe_{56}Co_{20}B_8)$	$Nd_{1,1}Fe_4B_4$	d	0,09	0,57	6,7	0	
	αFe	s^b	0,00	0,00	3,5	330	
	$Nd_2Fe_{14}B$	$16k_1$		0,03	0,15	16,1	291,1
		$16k_2$		-0,06	0,36	17,6	305,2
		$8j_1$		-0,04	0,12	16,7	264,5
		$8j_2$		0,07	0,41	11,9	330,6
		4c		-0,06	0,30	16,8	280,1
4e		-0,01	0,05	10,7	242,5		
% at. Co	Fase	Sitio	IS[mm/s] ± 0.01	QS[mm/s] ± 0.01	[%]Área ± 0.1	H_{hf}[T] ± 0.1	
$x=25$ $(N_{16}Fe_{51}Co_{25}B_8)$	$Nd_{1,1}Fe_4B_4$	d	0,07	0,65	6,9	0	
	αFe	s^b	0,00	0,00	3,1	330	
	$Nd_2Fe_{14}B$	$16k_1$		-0,04	0,13	21,3	292,5
		$16k_2$		0,01	0,57	15,7	294,6
		$8j_1$		-0,06	-0,13	14,4	261,8
		$8j_2$		0,07	0,52	11,4	329,6
		4c		0,01	0,33	19,0	265,7
4e		-0,05	-0,01	8,3	229,9		

Tabla 4.4. Parámetros Mössbauer obtenidos mediante el ajuste de los espectros para las muestras de $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x=0, 10, 20$ y 25 .

4.2.1 Dependencia del campo hiperfino y el área relativa con la concentración de Ni y Co.

Los parámetros obtenidos en relación con la concentración de níquel son representados en las figuras 4.7 y 4.8. Las preferencias de los sitios pueden estimarse a partir de los campos hiperfinos de los sitios y de las áreas relativas de los subespectros. La figura 4.7 muestra el comportamiento del campo magnético hiperfino (H_{hf}) para cada uno de los diferentes sitios cristalográficos del hierro, con respecto al contenido de Ni. Se puede observar que en las muestras con $x = 0, 10, 20$ y 25 el campo hiperfino en todos los sitios cristalográficos presenta una tendencia a disminuir.

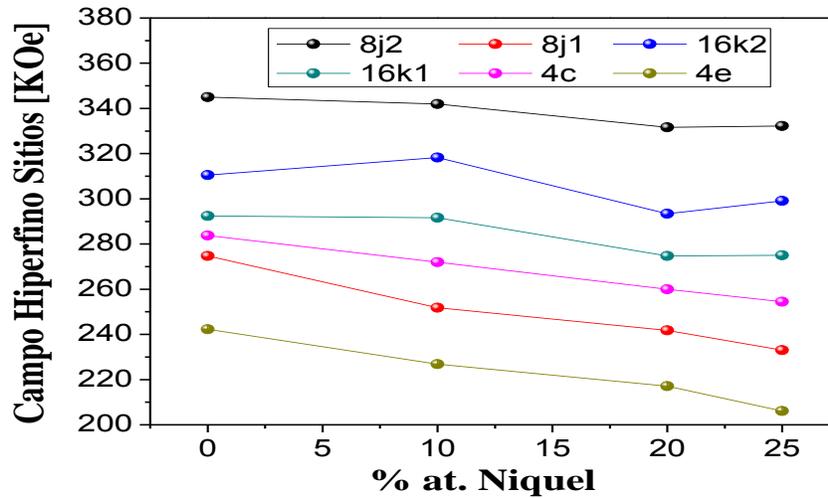


Fig. 4.7. Campos hiperfinos de los espectros Mössbauer de los sitios de $Nd_2Fe_{14}B$ vs % at. Ni

Esta disminución se debe principalmente a que el níquel presenta un momento magnético ($0.60\mu_B/\text{átomo}$) menor que el momento magnético del hierro ($2.22\mu_B/\text{átomo}$), y este resultado sugiere que los átomos de níquel están entrando dentro de la red del $Nd_2Fe_{14}B$. Pero para los sitios 8j₂, 16k₂ y 4c se presenta la mayor disminución del campo hiperfino con la concentración de níquel, este resultado indica que los átomos de níquel tienen preferencia por sustituir átomos de hierro en estos sitios. Estos resultados están de acuerdo con los reportados por Dai *et. al.* [4.9].

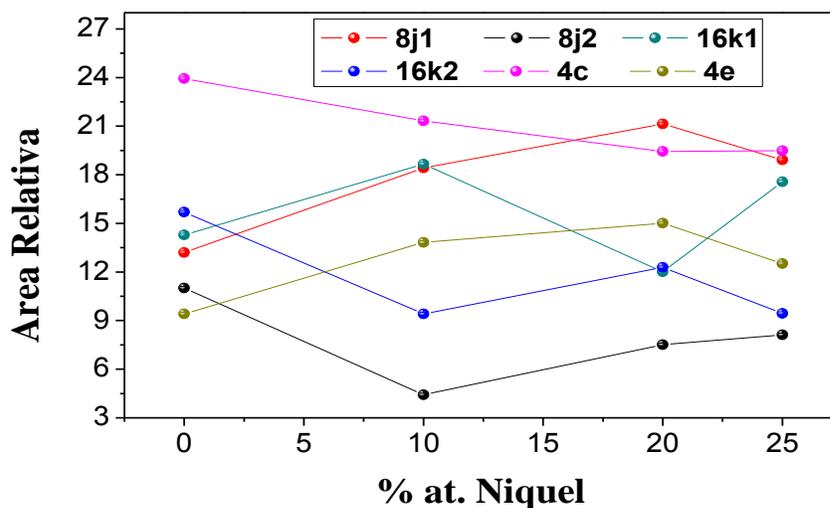


Fig. 4.8. Área relativa de los espectros Mössbauer de los sitios de $Nd_2Fe_{14}B$ vs % at. Ni.

Estos resultados están también en concordancia con los obtenidos en la Fig. 4.8, los cuales presentan una alta disminución del área relativa de los sitios $8j_2$, $16k_2$ y $4c$, confirmando la preferencia de los átomos de níquel de sustituir átomos de hierro en estos sitios, en relación con los sitios $8j_1$, $16k_1$ y $4e$, los cuales presentan una tendencia a aumentar su área relativa; luego el níquel no sustituye átomos de hierro de estos sitios lo que hace que el ferromagnetismo de estos sitios aumente.

La figura 4.9 muestra el comportamiento del campo magnético hiperfino (H_{hf}) para cada uno de los diferentes sitios cristalográficos del hierro, con respecto al contenido de Co. Se puede observar que en las muestras con $x = 0, 10, 20$ y 25 el campo hiperfino en todos los sitios cristalográficos presenta una tendencia específica a disminuir. Esto se debe principalmente a que el cobalto presenta un momento magnético ($1.71\mu_B/\text{átomo}$) menor al momento magnético del hierro ($2.22\mu_B/\text{átomo}$) y estos resultados sugieren que los átomos de cobalto están entrando dentro de la red del $Nd_2Fe_{14}B$. Pero para el sitio $4c$ se presenta la mayor disminución del campo hiperfino con la concentración de cobalto, este comportamiento muestra que los átomos de cobalto tienen preferencia de sustituir los átomos de hierro de este sitio. Estos resultados están de acuerdo con los reportados por Liao *et. al.* [4.10].

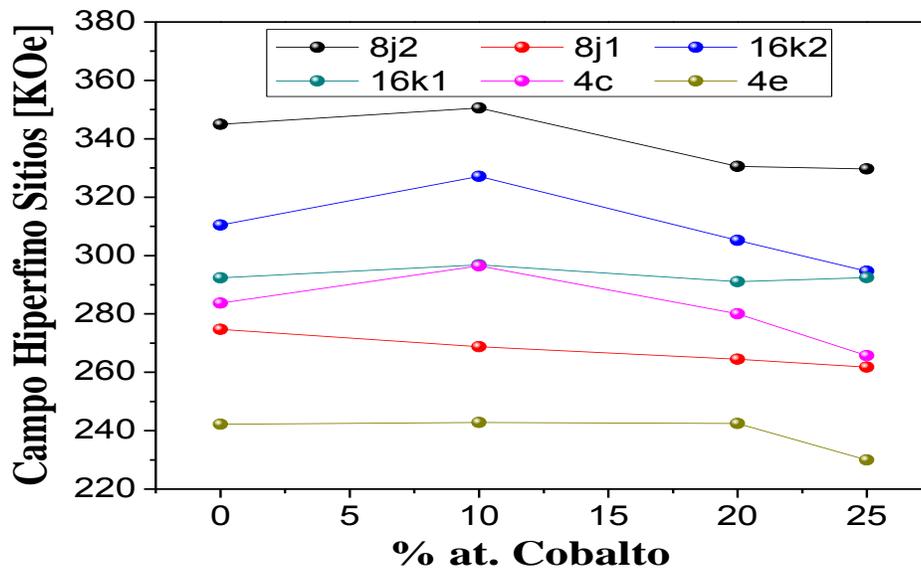


Fig. 4.9. Campos hiperfinos de los espectros Mössbauer de los sitios de $Nd_2Fe_{14}B$ vs % at. Co.

La Fig. 4.10 presenta el comportamiento del área relativa para cada uno de los diferentes sitios cristalográficos del hierro, con respecto al contenido de Co. Se puede observar que en las muestras con $x = 0, 10, 20$ y 25 el área relativa en todos los sitios cristalográficos presenta una tendencia a aumentar, menos para el sitio 4c el cual tiende a disminuir. Estos resultados sugieren que los átomos de cobalto están entrando dentro de la red del $Nd_2Fe_{14}B$, logrando estabilizarla. Pero para el sitio 4c se presenta la mayor disminución del área relativa con la concentración de cobalto, confirmando los resultados del campo hiperfino obtenidos anteriormente para este sitio, o sea que el cobalto prefiere sustituir átomos de hierro en este sitio.

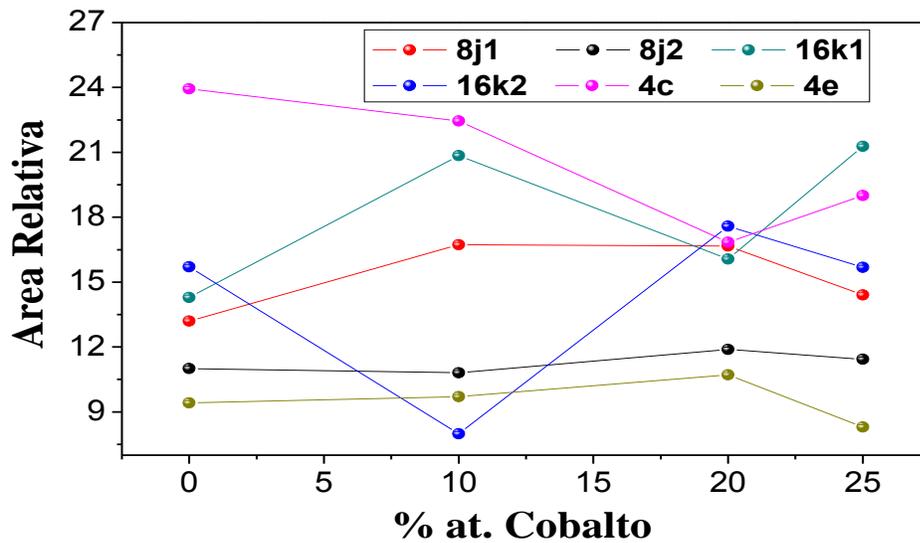


Fig. 4.10. Área relativa de los espectros Mössbauer de los sitios de $Nd_2Fe_{14}B$ vs % at. Co.

En la Tabla 4.5 se reporta los valores del campo hiperfino promedio de todas las muestras respecto al contenido de níquel y cobalto.

Campo Hiperfino Promedio			
% at. Ni	$H_{hf}[T] \pm 0.1$	% at. Co	$H_{hf}[T] \pm 0.1$
0	292,7	0	292,7
10	275.9	10	296,1
20	263.5	20	286,9

25	261.9	25	281,8
----	-------	----	-------

Tabla 4.5. Campo hiperfino promedio obtenidos mediante el ajuste de los espectros Mössbauer para las muestras de $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ y $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x= 0, 10, 20$ y 25 .

Los parámetros obtenidos en relación con la concentración de níquel y cobalto son graficados en las figuras 4.11. En esta se puede observar que hay una tendencia general del campo hiperfino promedio a disminuir, siendo más notoria para las muestras con contenido de níquel. Esto es debido a que el níquel presenta un momento magnético menor que el del cobalto y el hierro.

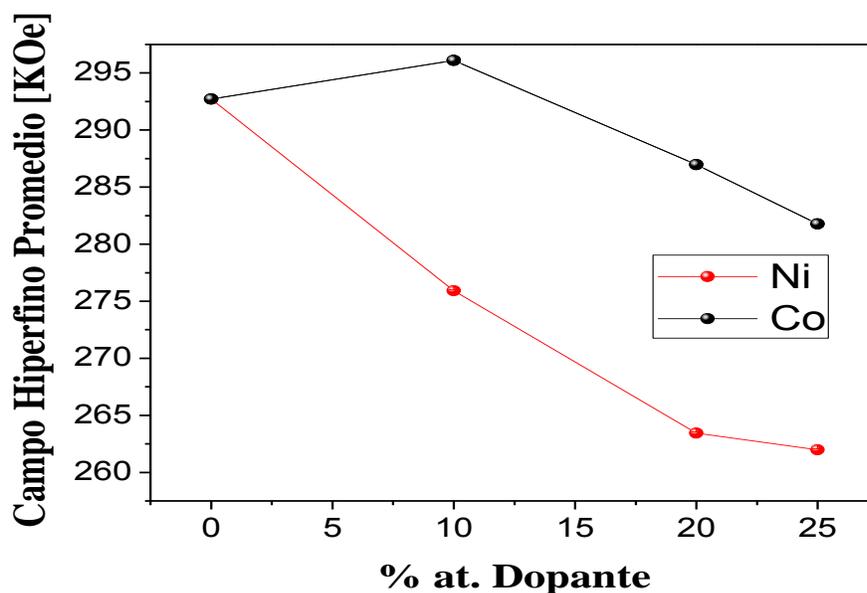


Fig. 4.11. Campo hiperfino promedio de los espectros Mössbauer de los sitios de $Nd_2Fe_{14}B$ vs % at. Ni y Co.

Las Figuras 4.12 a) y b), muestran el comportamiento del área relativa del sitio d ($Nd_{1.1}Fe_4B_4$) y el sitio s^b ($\alpha-Fe$) con relación al contenido de Ni y Co. En la Fig.4.12. a) se observa una tendencia a disminuir del área relativa del sitio d ($Nd_{1.1}Fe_4B_4$), y este comportamiento sugiere que el sustituir átomos de hierro por níquel y de cobalto desestabiliza la fase $Nd_{1.1}Fe_4B_4$. La Fig. 4.12.b) muestra que el área relativa de la fase $\alpha-Fe$ aumenta con el contenido de níquel y disminuye con el contenido de cobalto. Estos resultados nos indican que los átomos de níquel y cobalto al difundirse dentro

de la estructura del $Nd_2Fe_{14}B$ sustituyen y expulsan átomos de hierro, produciendo segregados de Fe. Este efecto es más notorio en las muestras con sustitución por níquel.

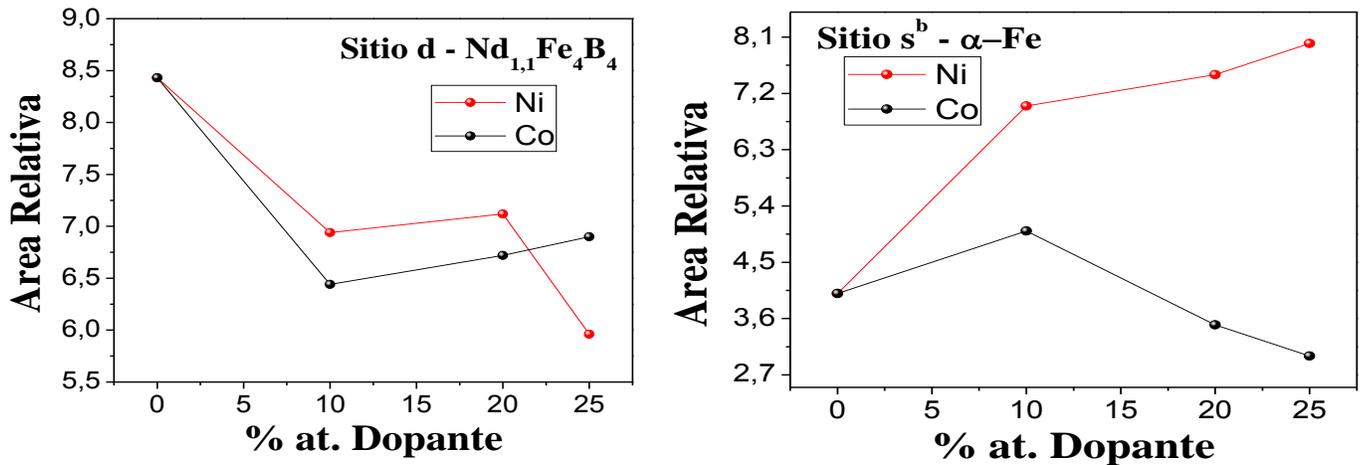


Fig. 4.12. a) Área relativa de los espectros Mössbauer de los sitios de $Nd_{1,1}Fe_4B_4$, y b) del α -Fe vs % at. Ni y Co.

En resumen el estudio magnético obtenido por EM muestra los sitios ($16k_1$, $16k_2$, $8j_1$, $8j_2$, $4c$, $4e$, s^b y d) correspondientes a las fases encontradas por DRX y nos muestran como el comportamiento magnético del sistema se ve influenciado por la concentración de Ni y Co. Donde podemos ver que el campo magnético hiperfino promedio de estas muestras disminuye con el aumento en la concentración de Ni y Co, y que de acuerdo al decrecimiento del porcentaje de área y del campo magnético hiperfino de los sitios $16k_2$, $8j_2$ y $4c$ de la fase $Nd_2Fe_{14}B$ en las muestras dopadas con Ni, y el sitio $4c$ en las muestras dopadas con Co, se estableció la preferencia de los átomos de níquel y de cobalto por sustituir átomos de hierro en estos sitios. Además vemos como el área relativa del sitio d ($Nd_{1,1}Fe_4B_4$) disminuye con la concentración de Ni y Co.

4.3 MAGNETOMETRIA DE MUESTRA VIBRANTE

Como se anunció en el capítulo 2, dentro del proceso de caracterización magnética del sistema de $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ y $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x=0, 10, 20, 25$, se llevó a

cabo el estudio sobre la evolución magnética del sistema como función del porcentaje atómico del níquel y cobalto para las muestras, mediante magnetometría de muestra vibrante (VSM).

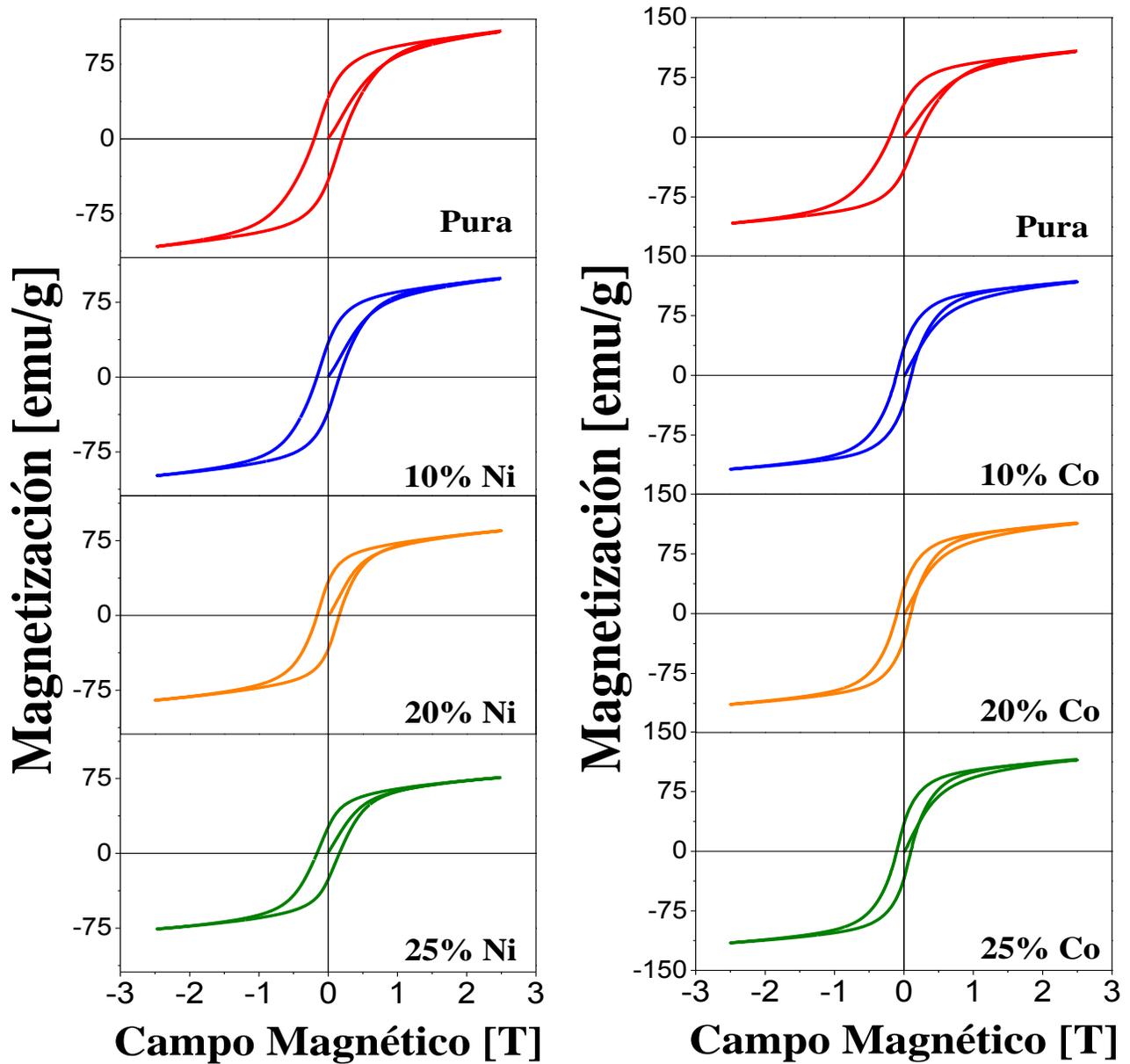


Fig. 4.13. Ciclos de histéresis para las muestras de $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ y $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x = 0, 10, 20$ y 25

En la figura 4.13 se presentan los ciclos de histéresis tomados a temperatura ambiente para los sistema $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ y $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x= 0, 10, 20$ y 25 . Como se puede observar estos ciclos son anchos, indicando que este comportamiento corresponde a materiales magnéticamente duros. Pero la adición de elementos como el níquel y el cobalto hacen que disminuya el tamaño y el ancho de las curvas de histéresis en especial la de $x = 25$. De las curvas de histéresis se obtuvieron valores de magnetización de saturación M_s , magnetización remanente M_r y campo coercitivo H_c , para un campo magnético aplicado de 2.5 T. Los datos de todos los resultados obtenidos de cada ciclo de histéresis para las muestras de $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ y $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x= 0, 10, 20$ y 25 , se encuentran consignados en la Tabla 4.6.

% at. Ni	M_s $\pm 1(emu/g)$	M_r $\pm 1(emu/g)$	H_c $\pm 1(Oe)$	M_r / M_s ± 0.02
0	108	42	2007	0.39
10	99	34	1604	0.34
20	85	33	1590	0.39
25	76	27	1564	0.35
% at. Co	M_s $\pm 1(emu/g)$	M_r $\pm 1(emu/g)$	H_c $\pm 1(Oe)$	M_r / M_s ± 0.02
0	108	42	2007	0.39
10	118	33	1062	0.28
20	115	34	1013	0.30
25	114	31	987	0.27

Tabla 4.5. Resultados de Campo coercitivo (H_c), Magnetización de saturación (M_s) y Magnetización de remanente (M_r) obtenidos mediante los ciclos de histéresis para las muestras de $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ y $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x= 0, 10, 20$ y 25 .

4.3.1 Dependencia del campo coercitivo, la magnetización de saturación y la magnetización de remanencia con la concentración de Ni y Co.

En las figuras 4.14 y 4.15 se presentan los comportamientos del campo coercitivo (H_c) y de la magnetización remanente (M_r) y observamos que estos parámetros disminuyen con la adición de níquel y cobalto; de tal forma que la aleación con $x = 25$ presenta $H_c = 1564$ Oe para la muestra con níquel y $H_c = 987$ Oe para la muestra

con cobalto. A pesar de la disminución el comportamiento continuo siendo el de un material magnético duro.

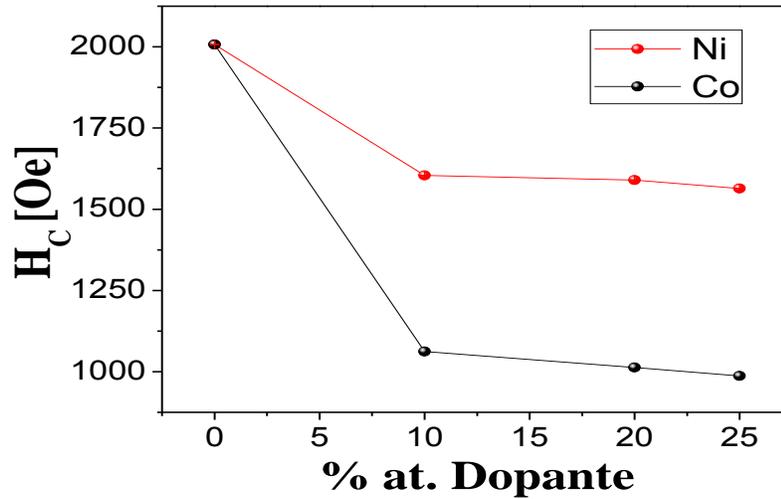


Fig. 4.14. Variación del campo coercitivo con la concentración de Ni y Co para las muestras de $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ y $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x=0, 10, 20$ y 25

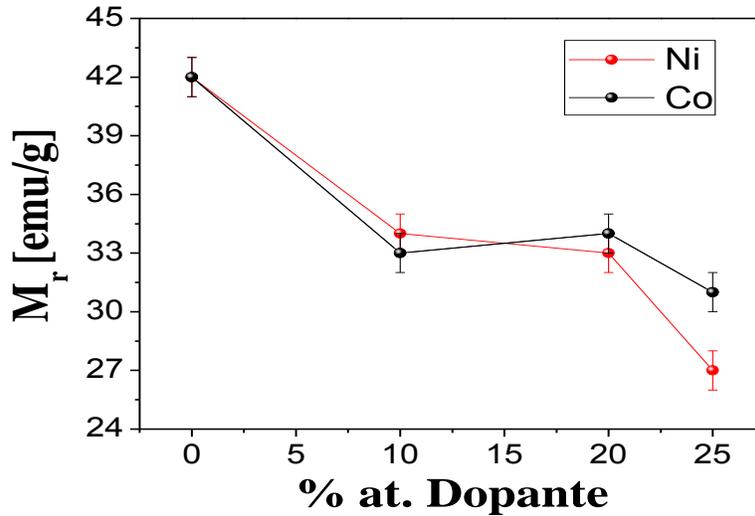


Fig. 4.15. Variación de la magnetización remanente con la concentración de Ni y Co para las muestras de $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ y $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x=0, 10, 20$ y 25

Estos resultados concuerdan con los reportados por Lin *et. al.* [4.11-4.13], y los obtenidos por difracción de rayos X y espectrometría Mössbauer, ya que muestran que la fase magnética dura $Nd_2Fe_{14}B$ es la fase mayoritaria para los dos sistemas al

aumentar la concentración de níquel y cobalto, mientras que la fase paramagnética $Nd_{1,1}Fe_4B_4$ es la fase minoritaria. Esta dureza magnética es fundamental en materiales utilizados en discos duros porque permiten conservar la información magnética almacenada en ellos.

En la Fig. 4.16 se presenta el comportamiento de la magnetización de saturación con la concentración de níquel y cobalto, se puede concluir que el incremento de la concentración de níquel disminuye la magnetización de saturación.

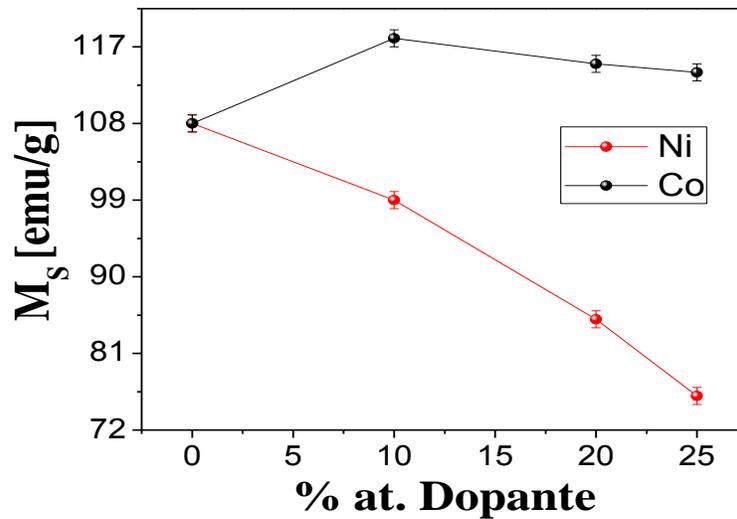


Fig. 4.16. Variación de la magnetización de saturación con la concentración de Ni y Co para las muestras de $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ y $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x=0, 10, 20$ y 25 .

Este comportamiento se puede explicar teniendo en cuenta que el níquel posee un momento magnético menor que el del hierro y además estimula la creación de las fases $NdNi_2$, Nd_2O_3 y B_6O , las cuales inciden en la disminución de este parámetro, mientras que el incremento de la concentración de cobalto aumenta la magnetización de saturación. Este comportamiento se puede explicar teniendo en cuenta que el momento magnético del cobalto es mayor que el del níquel y además estimula la creación de una sola fase, la CoO . Y esta no limita la creación de la fase dura de

$Nd_2Fe_{14}B$. Lo cual está en concordancia con los resultados reportados por Lin *et. al.* [4.11].

4.3.2 Análisis de Thamm-Hesse.

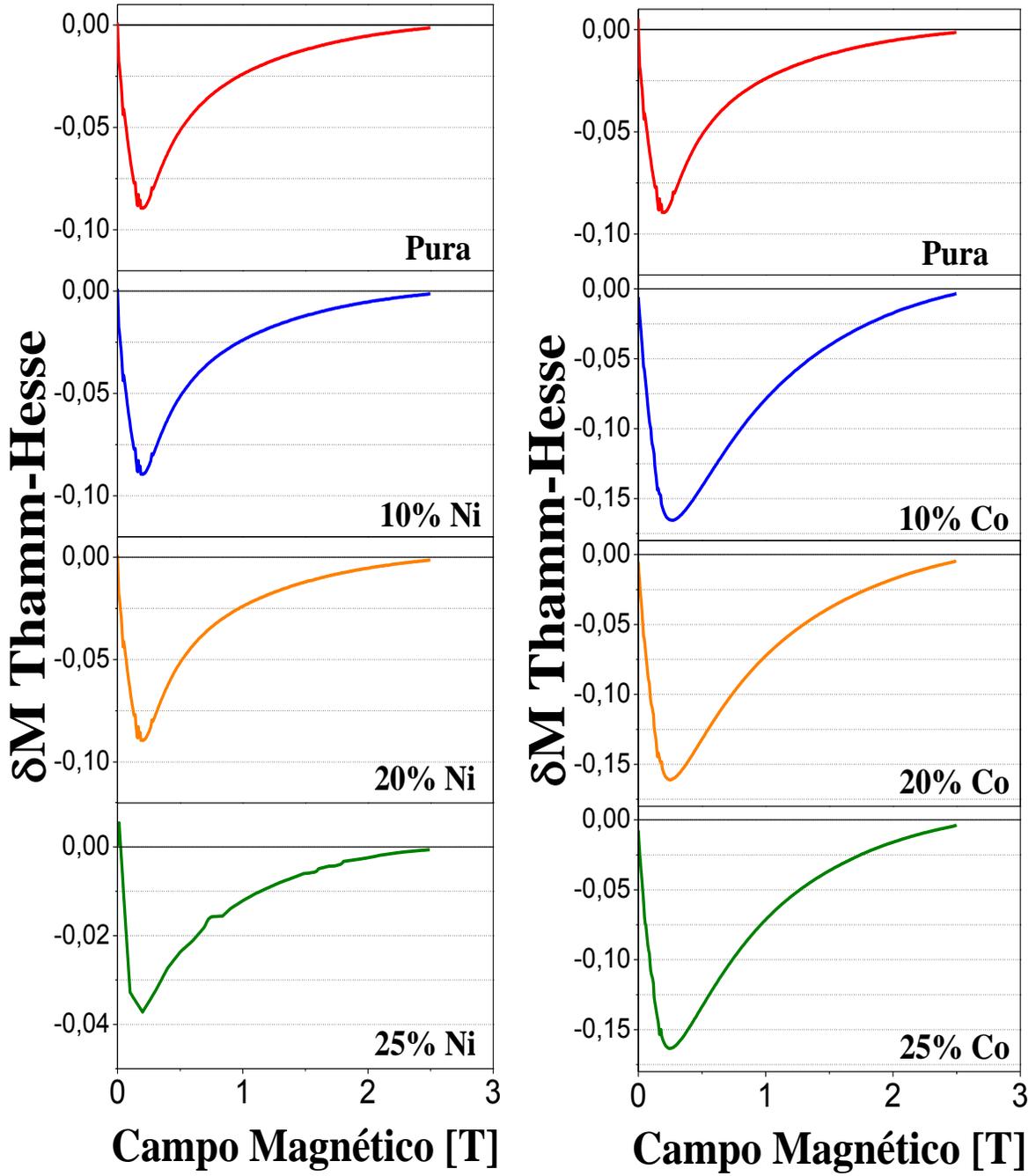


Fig. 4.17. Graficas de Thamm-Hesse para las muestras de $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ y $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x=0, 10, 20$ y 25

Tal como se discutió en el capítulo 2, a partir de los ciclos de histéresis se pueden construir los diagramas Thamm-Hesse [4.14], los cuales se representan en la Fig. 4.17 para las muestras de $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ y $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x= 0, 10, 20$ y 25 . De acuerdo a los resultados obtenidos se concluye que para todas las muestras con concentración de níquel y cobalto, la interacción magnética predominante dentro del material es la interacción dipolar magnética. Este comportamiento nos sugiere que dentro de la muestra el acople entre los granos ferromagnéticos de la fase dura $Nd_2Fe_{14}B$ y entre esta y la fase blanda α -Fe es muy poco intenso y es superado por el de la interacción dipolar entre granos y entre partículas. Estos resultados están de acuerdo a los reportados por [4.15].

De acuerdo a los resultados de DRX y Mössbauer la pérdida del acople ferromagnético se debe a la aparición de granos de otras fases (tal como $Nd_{1.1}Fe_4B_4$, y CoO) que no presentan carácter ferromagnético y además ayudan al debilitamiento del acople ferromagnético al sustituir átomos de Fe por Ni y Co al interior de los granos de la fase dura. Al aislarse los granos ferromagnéticos no existe acople íntimo entre ellos y su interacción es a través del campo dipolar magnético entre sus momentos magnéticos.

Los resultados anteriores nos permiten proponer una estructura magnética para las muestras bajo estudio, como aparece a continuación en la figura 4.18.

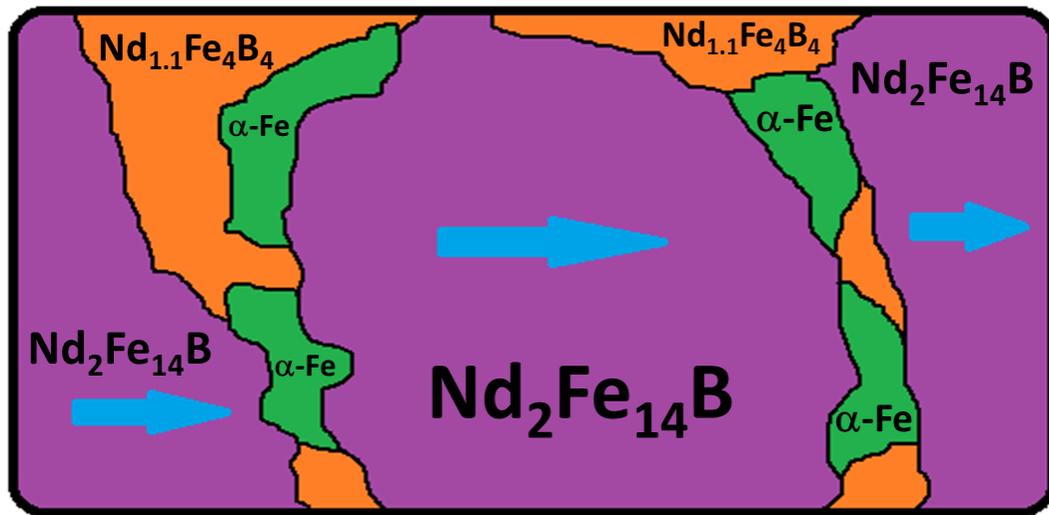


Fig. 4.18. Modelo de estructura magnética presente en las muestras de $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ y $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x=0, 10, 20$ y 25 .

En la Fig. 4.18 vemos la existencia de una zona predominante perteneciente a la fase dura ($Nd_2Fe_{14}B$, color morado) en cuyas fronteras de grano se forman los granos de la fase blanda (α -Fe, color verde). Además entre las zonas de fase dura aparecen también granos de la fase $Nd_{1.1}Fe_4B_4$ (color naranja) lo que hace que no haya un contacto íntimo entre las zonas de la fase dura y entre zonas de la fase dura con la blanda dando lugar a la interacción dipolar magnética. Esta estructura favorece que se mantengan valores relativamente altos en la magnetización remanente y la coercitividad encontrados en nuestros materiales dopados con Ni y Co.

En resumen los resultados de VSM para todas las muestras del sistema nos presentan ciclos anchos mostrando un comportamiento magnéticamente duro con valores de campo coercitivo que varían entre 2007 a 987 Oe, valores de magnetización de saturación que varían entre 118 a 76 emu/g y valores de magnetización remanente que varían entre 42 a 27 emu/g. Los análisis de Thamm-Hesse presentan una buena correlación con los resultados de DRX y EM, ya que nos muestra que para todas las muestras dopadas con Ni y con Co el acople magnético predominante es la interacción dipolar entre granos ferromagnéticos, ya que la aparición de otras fases

tales como $Nd_{11}Fe_4B_4$ y CoO debilitan el acople ferromagnético entre granos perdiéndose en esta zona la interacción de intercambio intragranos.

4.4 MICRODUREZA

Se realizó un estudio sobre la evolución de la dureza del sistema como función del porcentaje atómico del níquel y cobalto para las muestras de $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ y $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x=0,10,20,25$.

En la Tabla 4.7 se reporta los valores de microdureza de las muestras respecto al contenido de níquel y cobalto. Los datos obtenidos en relación con la concentración de níquel y cobalto son graficados en las figuras 4.19. En esta se puede observar que hay una tendencia general de la microdureza a aumentar, siendo más notorio para las muestras con contenido de níquel. Esto es debido a que el dopaje con níquel reduce en mayor proporción los parámetros de red y las porosidades presentes en la muestra mejorando su dureza (ver figura 4.20), frente a las muestras con contenido de cobalto.

Microdureza			
% at. Ni	[HV] ± 0.2	% at. Co	[HV] ± 0.2
0	658.6	0	658.6
10	707.2	10	671.3
20	723.6	20	718.3
25	772.6	25	753.6

Tabla 4.7. Microdureza para las muestras de $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ y $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x=0,10,20$ y 25 .

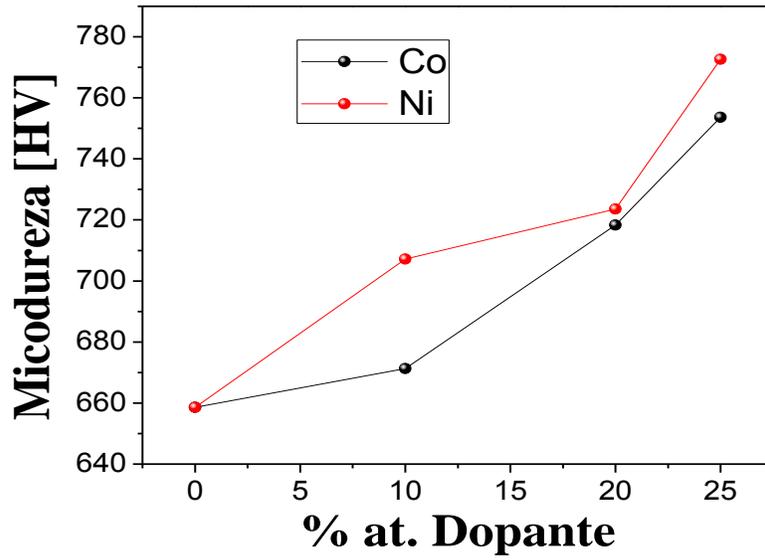


Fig. 4.19. Microdureza para las muestras de $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ y $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x=0, 10, 20$ y 25 . vs % at. Ni y Co.

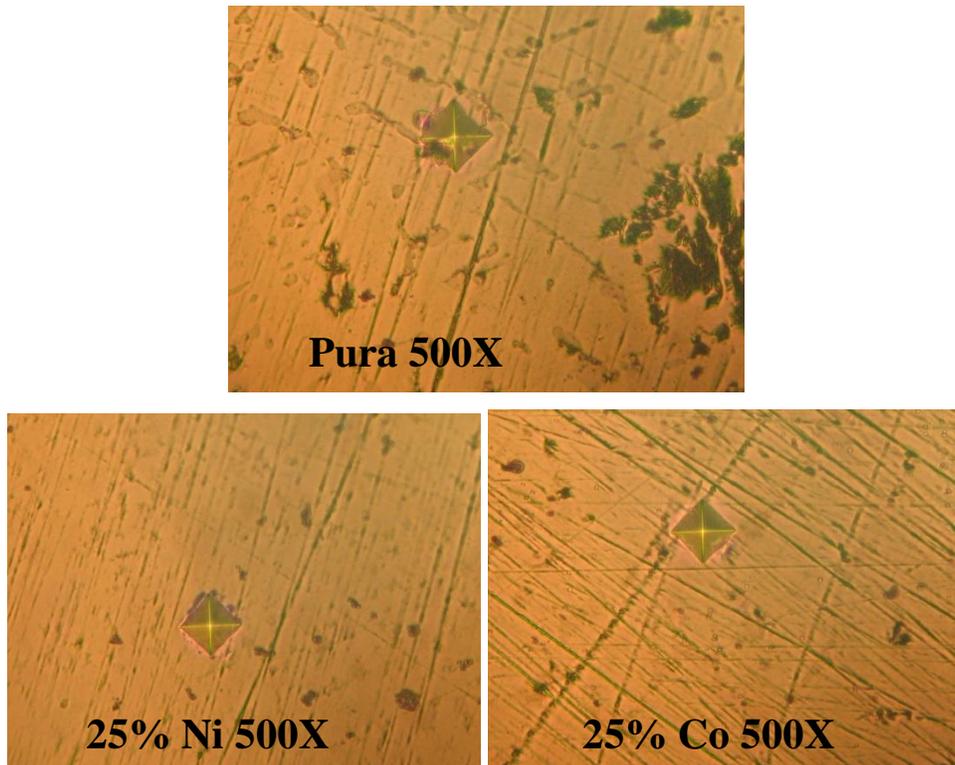


Fig. 4.20. Imágenes de la huella realizada para la obtención de la microdureza para las muestras de $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ y $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x=0$ y 25 . vs % at. Ni y Co.

Por lo presentado en este apartado puede afirmarse que la sustitución de Ni y Co por Fe en las muestras $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ y $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x= 0, 10, 20$ y 25 % at. de Ni y Co, mejoran las condiciones de dureza del material.

En síntesis, lo anterior, unido al hecho de que no hay una deterioro drástico de las propiedades magnéticas de las muestras por el dopaje con Ni o Co, en las proporciones aquí estudiadas, se puede afirmar que el método de producción empleado, fundición más tratamiento térmico y templado, genera sistemas nanoestructurados que favorecen la formación de fases magnéticas dura y blanda y mejora las condiciones de ductilidad. Lo anterior es uno de los resultados deseables en la producción de materiales para la elaboración de imanes permanentes.

REFERENCIAS

- [4.1] Gao J., Volkmann T., Roth S., Löser W. and Herlach D. M., *J. Magn. Magn. Mater.*, **232** (2001) 313-319.
- [4.2] Wang S. C., *Journal of Materials Science*, **40**, (2005) 3853-3855.
- [4.3] Gang S., Lianxi H. and Erde W., *J. Magn. Magn. Mater.*, **301** (2006) 319-324.
- [4.4] Shen H., Zeng X., Fu D. and Deng F., *Physica B*, **405**, (2010) 690-693.
- [4.5] Bolzoni F., Leccabue F., Moze O., Pareti L. and Solzi M., *J. Magn. Magn. Mater.*, **67**, (1987) 373-377.
- [4.6] Sagawa M., Hirose S., Yamamoto H., Fujimura S. and Matsuura Y., *Japanese Journal of Applied Physics*, **26**, (1987) 785-800.
- [4.7] Rajasenkar M., Akhtar D., Raja M. M. and Ram S., *J. Magn. Magn. Mater.*, **320**, (2008) 1645-1650.
- [4.8] Li Y. H., Lim J. T. and Kim C. S., *J. Korean Physical Society*, **62**, (2013) 1641-1644.
- [4.9] Dai S., Morrish H., Zhou X. Z., Hu B. P. and Zhang S. G., *J. Applied Physics*, **63**, (1988) 3722.
- [4.10] Liao L. X., Altounian Z. and Ryan D. H., *Physical Review B*, **47**, (1993) 11230-11241.
- [4.11] Lin C., Liu Z. X., Sun Y. X. and Bai C. X., *Physical Review B*, **39**, (1989) 7273-7276.
- [4.12] Akiya T., Sasaki T. T., Ohkubo T., Une Y., Sagawa M., Kato H. and Hono K., *J. Magn. Magn. Mater.*, **342**, (2013) 4-10.
- [4.13] Hu Z., Wang H., Ma D. and Luo C., *J. Low Temp. Phys.*, **170**, (2013) 313-321,.
- [4.14] Thamm S., Hesse J., *J. Magn. Magn. Mater.*, **154**, (1996) 254-262.
- [4.15] Chen Q. and Ba B. M., *Journal of Applied Physics*, **85**, (1999) 5917-5919.

5. CONCLUSIONES

Se realizó la caracterización estructural, magnética y mecánica por medio de Difracción de Rayos-X (DRX), Espectrometría Mössbauer (EM), Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM) y Microdureza, de los sistemas $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ y $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x = 0, 10, 20$ y 25 , obtenidos por fundición de arco y posteriormente tratadas térmicamente. Con base a los resultados obtenidos se puede concluir que:

- Todas las muestras del sistema dopado con Ni presentan para $x = 0, 10, 20$ y 25 la fase estructural $Nd_2Fe_{14}B$, para $x = 0, 10$ y 20 se presenta la fase $Nd_{1.1}Fe_4B_4$, para $x = 10$ y 20 se presenta la fase $NdNi_2$ y para $x = 25$ se presentan las fases Nd_2O_3 y B_6O . De igual manera para todas las muestras del sistema dopadas con Co se presentan para $x = 0, 10, 20$ y 25 las fases estructurales $Nd_2Fe_{14}B$ y $Nd_{1.1}Fe_4B_4$, y para $x = 20$ y 25 se presenta la fase CoO . Donde el parámetro de red y el volumen de la celda unitaria de estos sistemas tiene una tendencia general a disminuir con la concentración de Ni y Co debido a que estos sustituyen átomos de hierro el cual tiene un tamaño atómico mayor que el tamaño atómico del níquel o el de cobalto.
- Los tamaños de cristalito son del orden nanométrico entre 5 y 90 nm. Donde se puede notar que el tamaño de cristalito paralelo de las fases $Nd_2Fe_{14}B$ y $Nd_{1.1}Fe_4B_4$ presenta un incremento mayor al aumentar la concentración de Ni y Co en relación con el tamaño de cristalito perpendicular, indicando que la forma de los cristalitos no es esférica sino alargada en la dirección paralela.
- El estudio magnético obtenido por EM muestra los sitios ($16k_1, 16k_2, 8j_1, 8j_2, 4c, 4e, s^b$ y d) correspondientes a las fases encontradas por DRX y nos muestran como el comportamiento magnético del sistema se ve influenciado por la concentración de Ni y Co.

- El campo magnético hiperfino promedio de estas muestras disminuye con el aumento en la concentración de Ni y Co, y es debido a que estos elementos tienen un momento magnético menor ($0.60 \mu_B/\text{átomo}$ y $1.71 \mu_B/\text{átomo}$) al del Fe ($2.22 \mu_B/\text{átomo}$).
- De acuerdo a la disminución del porcentaje de área y del campo magnético hiperfino de los sitios 16k₂, 8j₂ y 4c de la fase Nd₂Fe₁₄B en las muestras dopadas con Ni, y el sitio 4c en las muestras dopadas con Co, se estableció la preferencia de los átomos de níquel y de cobalto por sustituir átomos de hierro en estos sitios.
- El área relativa del sitio d ($Nd_{1.1}Fe_4B_4$), disminuye con la concentración de Ni y Co, indicando que al sustituir los átomos de hierro por los átomos de níquel y los de cobalto desestabilizan la fase $Nd_{1.1}Fe_4B_4$. La tendencia de aumentar del sitio s^b (α -Fe) con el contenido de Ni y de disminuir con el contenido de Co, indican que los átomos de Ni y de Co al difundirse dentro de la red del Nd₂Fe₁₄B sustituyen y expulsan átomos de hierro produciendo segregados de Fe.
- Los resultados de VSM para todas las muestras del sistema nos presentan ciclos anchos mostrando un comportamiento magnéticamente duro con valores de campo coercitivo que varía entre 2007 a 987 Oe, valores de magnetización de saturación que varían entre 118 a 76 emu/g y valores de magnetización remanente que varían entre 42 a 27 emu/g, respectivamente.
- Los análisis de las curvas de histéresis mediante el método de Thamm-Hesse presentan una buena correlación con los resultados de DRX y EM, ya que nos muestra que para todas las muestras dopada con Ni y con Co el acople magnético predominante es la interacción dipolar entre granos ferromagnéticos, ya que la aparición de otras fases tales como $Nd_{1.1}Fe_4B_4$ y CoO aíslan estos granos y se pierde el acople ferromagnético entre ellos.

- Los resultados de Microdureza de todas las muestras dopadas con Ni y Co nos indican que en general ella aumenta con el contenido de dopante, siendo más notorio para las muestras con contenido de níquel. Esto es debido a que el níquel reduce más los parámetros de red y las porosidades presentes en la muestra mejorando su dureza, en relación con el contenido de cobalto.

PERSPECTIVAS

- Realizar estudios de corrosión a todas la muestras del sistema $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ y $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x = 0, 10, 20$ y 25 obtenidas por fundición de arco, para determinar si esta propiedad es mejorada con el contenido de níquel y de cobalto en la aleación.
- Realizar tratamientos térmicos a diferentes temperaturas a todas la muestras del sistema $Nd_{16}(Fe_{76-x}Ni_x)B_8$ y $Nd_{16}(Fe_{76-x}Co_x)B_8$ con $x = 0, 10, 20$ y 25 obtenidas por fundición de arco, para determinar si las propiedades magnéticas son mejoradas con el contenido de níquel y de cobalto en la aleación. Principalmente si estos tratamientos consiguen mantener el acople intimo ferromagnético entre los granos duros y entre los granos duros y blandos.