



Estudio de las propiedades magnéticas de aleaciones MnAl y MnAlC dopadas con Fe

Brayan Alexander Mazabuel Bolaños
Código: 201726055
Física-3146

Universidad del Valle
Ciencias naturales y exactas, Departamento de física
Santiago de Cali, Colombia
2024



Estudio de las propiedades magnéticas de aleaciones MnAl y MnAlC dopadas con Fe

Brayan Alexander Mazabuel Bolaños

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de **Físico**

Director:

Juan Sebastian Trujillo Hernandez, PhD.

Codirectora:

Lorena Marin, PhD.

Universidad del Valle
Ciencias naturales y exactas, Departamento de física
Santiago de Cali, Colombia
2024

A él, cuyo soplo fue faro en mi noche oscura, cuando el templo de mi realidad se hizo polvo, me mostró un camino nuevo, luminoso y puro, y conmigo alzó un templo, sólido y robusto.

Agradecimientos

Quiero expresar mi profundo agradecimiento a mi familia: mis padres, hermanas y sobrinos, por el amor, el apoyo y la confianza incondicional que me han brindado a lo largo de mis estudios.

Agradezco de manera especial a mis directores, Juan Sebastián Trujillo y Lorena Marín, por su compromiso, las sugerencias oportunas y las apreciaciones que han contribuido al buen desarrollo de la investigación.

Quiero dedicar unas palabras especiales a Jessica Alexandra Duque, cuya paciencia, amor, apoyo y comprensión han sido incondicionales a lo largo de todo mi proceso. Gracias por creer en mí siempre.

Quiero expresar mi gratitud hacia mi amiga Adriana Naspiran por su apoyo incondicional durante este proceso, así como por su calidez humana.

Quiero reconocer el valioso aporte de todos mis amigos del Grupo de Metalurgia Física y Teoría de Transiciones de Fases, así como a mis amigos y compañeros de carrera, en especial a Andrés Ocampo, Jhon Gustin, Steven Perlaza, Daniel Calero, Gabriela Valencia, Jeison Lenis, Isabella Becerra, Laura Gil, Nicolle Tello, Juan E. Bedoya, Nicolás Paredes, Nicolás Barrios, David Salazar, Alejandro Gomez, Luz Amaya, Jordan Correa y Álvaro Echeverri, por la ayuda y comprensión que me han brindado.

Agradezco también a todos los profesores del departamento de Física, por compartir sus conocimientos a lo largo de mi carrera.

Por último, quiero agradecer a la Universidad del Valle y al Grupo de Metalurgia Física y Teoría de Transiciones de Fases por los fondos y la infraestructura proporcionada para el desarrollo de esta investigación, especialmente al proyecto 71334, estudio de las propiedades de imanes permanentes libres de tierras raras de las aleaciones de MnAl y MnBi, dopados con C, Cu, Co y Fe.

Resumen

En este trabajo se realizó un estudio de las propiedades magnéticas y estructurales de los sistemas $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$ y $Mn_{53.3-x}Al_{45}C_{1.7}Fe_x$, mediante diversas técnicas analíticas, que incluyeron Difracción de Rayos X (DRX), Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). En los dos sistemas el manganeso (Mn) se sustituyó por hierro (Fe) en concentraciones de $x = 0.0$ y 2.5% atómico e igualmente en ambos se mantuvo constante el porcentaje atómico de aluminio (Al).

Con el objetivo de asegurar la uniformidad de las muestras, se optó por su preparación a través del proceso de fundición en horno de arco. Luego, se procedió a realizar Melt Spinning a una velocidad de 25 m/s , manteniendo una presión de $600/800\text{ mbar}$.

Los difractogramas de Rayos X mostraron que al aplicar el proceso de Melt Spinning, se logró obtener tanto la fase ϵ y después de someter las muestras a un tratamiento térmico a 500°C la fase τ . Además, permitieron observar fases minoritarias, como la fase β y la fase γ_2 , ambas de naturaleza paramagnética. También, los difractogramas revelaron que los picos de mayor intensidad correspondían a las fases ϵ para las muestras sin tratamiento térmico y a la fase τ para las muestras con tratamiento térmico.

Por medio del VSM, se determinó que las muestras de los sistemas $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$ y $Mn_{53.3-x}Al_{45}C_{1.7}Fe_x$ exhiben un comportamiento magnético duro. La sustitución de Fe en la muestra de $Mn_{50.8}Al_{45}C_{1.7}Fe_{2.5}$ resulta en valores de campo coercitivo (H_c) cercanos a los $1,68\text{ KOe}$, junto con una magnetización de saturación (M_s) de $57,47\text{ emu/g}$ y una magnetización remanente (M_r) de aproximadamente $32,64\text{ emu/g}$. Asimismo, la muestra de $Mn_{55}Al_{45}$, muestra valores de campo coercitivo (H_c) de $1,65\text{ KOe}$, así como una magnetización de saturación (M_s) de $59,56\text{ emu/g}$ y una magnetización remanente (M_r) de 30.97 emu/g .

Por otro lado, las muestras de $Mn_{52.5}Al_{45}Fe_{2.5}$ y $Mn_{53.3}Al_{45}C_{1.7}$ pertenecientes a los sistemas $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$ y $Mn_{53.3-x}Al_{45}C_{1.7}Fe_x$ muestran una disminución en los valores de campo coercitivo (que oscilan entre $1,64$ y $1,65\text{ KOe}$), magnetización de saturación (que varían entre $4,11$ y $16,28\text{ emu/g}$) y magnetización remanente (que se sitúa en el rango de $1,59$ a $7,88\text{ emu/g}$).

Los resultados obtenidos mediante el análisis SEM muestran que el tamaño promedio de partícula varía según la composición de cada aleación, con valores que van desde $40 \pm 2\text{ }\mu\text{m}$ hasta $51 \pm 2\text{ }\mu\text{m}$. Finalmente, la incorporación de hierro en las muestras de los sistemas $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$ y $Mn_{53.3-x}Al_{45}C_{1.7}Fe_x$ permite que en estos sistemas se presenten un mayor contenido de fases secundarias.

Palabras clave— Fe-Mn-Al-C, Difracción de rayos x, Magnetometría de Muestra Vibrante, Microscopía Electrónica de Barrido .

Abstract

In this work, a study of the magnetic and structural properties of the $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$ and $Mn_{53.3-x}Al_{45}C_{1.7}Fe_x$ systems was conducted using various analytical techniques, including X-ray Diffraction (XRD), Vibrating Sample Magnetometry (VSM), and Scanning Electron Microscopy (SEM). In both systems, manganese (Mn) was substituted with iron (Fe) at concentrations of $x = 0.0$ and 2.5 atomic %, while the atomic percentage of aluminum (Al) remained constant in both.

To ensure sample uniformity, they were prepared through the arc melting process. Subsequently, Melt-Spinning was performed at a speed of 25 m/s, maintaining a pressure of 600/800 mbar. X-ray diffraction patterns showed that applying the Melt-Spinning process resulted in the formation of both the ϵ phase and, after subjecting the samples to a heat treatment at 500C, the τ phase. Minor phases such as the β and γ_2 phases, both of paramagnetic nature, were also observed. Additionally, the diffraction patterns revealed that the peaks of higher intensity corresponded to the ϵ phase for untreated samples and the τ phase for treated samples.

Through the VSM, it was determined that the samples of the $Mn_{53.3-x}Al_{45}C_{1.7}Fe_x$ and $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$ systems exhibit hard magnetic behavior. The substitution of Fe in the $Mn_{50.8}Al_{45}C_{1.7}Fe_{2.5}$ sample results in coercive field values (H_c) close to 1.68 KOe, along with a saturation magnetization (M_s) of 57.47 emu/g and a remanent magnetization (M_r) of approximately 32.64 emu/g. On the other hand, the $Mn_{55}Al_{45}$ sample shows coercive field values (H_c) of 1.65 KOe, as well as a saturation magnetization (M_s) of 59.56 emu/g and a remanent magnetization (M_r) of 30.97 emu/g.

Furthermore, the samples of $Mn_{52.5}Al_{45}Fe_{2.5}$ and $Mn_{53.3}Al_{45}C_{1.7}$ belonging to the $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$ and $Mn_{53.3-x}Al_{45}C_{1.7}Fe_x$ systems show a decrease in coercive field values (ranging between 1.64 and 1.65 KOe), saturation magnetization (ranging between 4.11 and 16.28 emu/g), and remanent magnetization (ranging from 1.59 to 7.88 emu/g).

The results obtained through SEM analysis show that the average particle size varies according to the composition of each alloy, ranging from $40 \pm 2 \mu\text{m}$ to $51 \pm 2 \mu\text{m}$. Finally, the incorporation of iron in the samples of the $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$ and $Mn_{53.3-x}Al_{45}C_{1.7}Fe_x$ systems allows for a higher content of secondary phases to be present in these systems.

Keywords— Fe-Mn-Al-C, XRD, MS, SEM

Índice general

Agradecimientos	v
Resumen	vii
1. Introducción	1
1.1. Imanes permanentes	1
1.2. Antecedentes	3
1.3. Objetivos	6
1.3.1. Objetivo principal	6
1.3.2. Objetivos específicos	6
2. Marco Teórico	7
2.1. Introducción al magnetismo	7
2.2. Tipos de materiales magnéticos	8
2.2.1. Diamagnetismo	8
2.2.2. Paramagnetismo	9
2.2.3. Ferromagnetismo	10
2.2.4. Antiferromagnetismo	11
2.3. Ciclo de histéresis	11
2.3.1. Clasificación de los materiales magnéticos	12
2.3.2. Materiales magnéticamente blandos	12
2.3.3. Materiales magnéticamente duros	13
2.4. Características de los imanes permanentes tipo MnAl	13
2.4.1. Estudios estructurales y magnéticos del sistema MnAl	13
3. Método experimental	15
3.1. Preparación de muestras experimentales	15
3.1.1. Fundición en horno de arco	16
3.1.2. Producción de cintas por Melt Spinning	16
3.1.3. Horno tubular	18
3.2. Técnicas de caracterización	18
3.2.1. Microscopía electrónica de barrido	19

3.2.2. Magnetometría de muestra vibrante	19
4. Resultados y discusión	21
4.1. Medidas de Difracción de Rayos X	21
4.2. Magneotometría de muestra vibrante (VSM)	25
4.3. Medidas de Microscopía Electrónica de Barrido SEM	30
5. Conclusiones	33
Índice de figuras	35
Índice de tablas	37
Referencias	39

Introducción

1.1. Imanes permanentes

La necesidad imperante de producir fuentes de energía que respalden la tecnología actual y que, al mismo tiempo, impulsen el crecimiento industrial y comercial a nivel mundial se ha convertido en un aspecto de vital importancia. Durante décadas, esta demanda se ha satisfecho principalmente a través de la utilización de combustibles fósiles como el petróleo y el carbón [1]. Sin embargo, es ampliamente reconocido que estas fuentes de energía son algunas de las principales causas de contaminación ambiental en nuestro planeta [2]. Por lo tanto, se ha optado por explorar y desarrollar alternativas más limpias y sostenibles, conocidas como fuentes de energías renovables.

Entre las fuentes de energías renovables, podemos mencionar la energía hidráulica, generada a través de embalses; la energía eólica, aprovechada a partir del viento; y la energía solar, que se obtiene del sol, entre otras [3, 4]. Estas fuentes de energía se han convertido en opciones valiosas para mitigar el impacto ambiental de la generación de energía.

La tecnología que permite aprovechar estas fuentes renovables depende en gran medida de dispositivos que requieren una fuente constante de energía eléctrica para su funcionamiento adecuado. Uno de estos dispositivos clave son los generadores eléctricos, los cuales hacen uso de imanes permanentes o imanes duros (IPs) [5]. Los IPs son materiales con la capacidad única de generar un campo magnético constante sin depender de una fuente de energía externa. Su magnetismo se mantiene a lo largo del tiempo, lo que los convierte en componentes esenciales en una amplia variedad de aplicaciones, que abarcan desde la industria hasta la tecnología y la medicina [6, 7].

Este campo magnético constante puede ser empleado en sistemas mecánicos para transmitir energía rotacional o mecánica, con el objetivo de transformarla en energía eléctrica. Debido a la amplitud y relevancia de estas aplicaciones, ha habido un notable aumento en la producción e investigación en el ámbito de los imanes permanentes. Específicamente, los imanes elaborados a partir de elementos de tierras raras, como el Neodimio (Nd), Praseodimio (Pr) y el Samario (Sm), han demostrado un rendimiento excepcional gracias a sus

propiedades magnéticas sobresalientes.[5, 7, 8].

Los imanes de neodimio se destacan como los más potentes en el mundo y uno de los sistemas más investigados a nivel global es el sistema Nd-Fe-B. Este sistema es ampliamente utilizado en el mercado debido a sus excelentes propiedades, como la alta resistencia a la desmagnetización [9]. Los imanes permanentes (IPs) nanoestructurados son especialmente prometedores en este contexto, ya que su arquitectura basada en nanocristales permite alcanzar valores significativamente altos en parámetros clave relacionados con la densidad de energía del imán, como la coercitividad y la remanencia [10].

Un indicador esencial de la eficiencia de los IPs es el producto energético, conocido como el producto $(BH)_{max}$, donde B representa la densidad de flujo magnético, H es el campo magnético, y max indica el valor máximo alcanzado. Los imanes que contienen elementos de tierras raras son conocidos por tener un alto producto $(BH)_{max}$ [6, 11]. Actualmente, existe un creciente interés en la investigación y desarrollo de imanes permanentes que no dependen de las tierras raras. Esto se debe a varios motivos ambientales, incluyendo preocupaciones relacionadas con la extracción de tierras raras y desafíos económicos asociados con los altos costos de producción derivados de los precios elevados de estos elementos en el mercado, así como el dominio que ejerce China en las reservas mundiales (ver Figura 1.1).

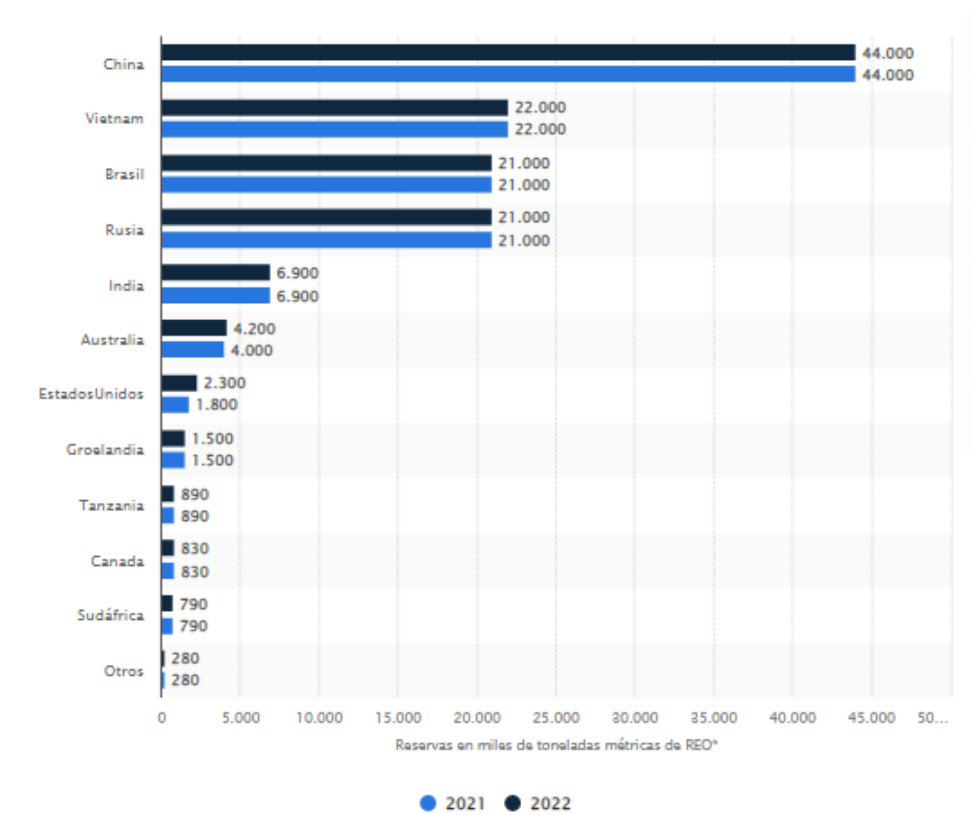


Figura 1.1: Reservas mundiales de tierras raras por país en 2022 [12].

Algunos de los imanes libres de tierras raras estudiados se basan en el sistema MnAl, pero sus propiedades no alcanzan el nivel de los imanes Nd-Fe-B, aunque el sistema MnAl demuestra ser un candidato prometedor para la fabricación de imanes con propiedades favorables en la industria [13]. Las investigaciones sobre este sistema continuaron y se logró aumentar la magnetización de saturación mediante la incorporación de C, pero esto resultó en una reducción de la temperatura de Curie y la anisotropía [8, 14, 15].

Para abordar estos desafíos, se propone desarrollar imanes permanentes libres de tierras raras utilizando el sistema MnAl y agregando elementos aleantes como hierro y carbono. El hierro contribuirá al sistema con el aumento de sus propiedades magnéticas en una estequiometría definida, mientras que el carbono estabilizará la fase τ [16, 17].

1.2. Antecedentes

Desde tiempos ancestrales, la humanidad tenía conocimiento de la magnetita y sus propiedades magnéticas, así como de sus interacciones con el hierro. Sin embargo, a lo largo de los siglos, el progreso en este campo del conocimiento se vio limitado debido a los elevados costos asociados con la obtención de materiales magnéticos y a la escasa variedad de aplicaciones disponibles. Fue en el año 1.600 cuando el médico inglés William Gilbert (1.544 – 1.603) hizo un descubrimiento crucial al observar que el acero conservaba su magnetización de manera más efectiva que el hierro [16], lo que revitalizó el interés en esta disciplina.

Con la llegada del siglo XX, los científicos comenzaron a investigar materiales magnéticos distintos de los tradicionalmente basados en hierro y acero. En 1.931, T. Mishima logró un hito al crear los primeros imanes permanentes de aleación de AlNiCo de gran potencia [18]. Posteriormente, en 1.966, Albert Gale y Dilip K. Das de la Raytheon Corporation desarrollaron los primeros imanes de tierras raras a partir de samario-cobalto [19]. Finalmente, en 1.983, el doctor Masato Sawaga y la General Motors llevaron a cabo un avance trascendental al fabricar los imanes permanentes más potentes del mundo utilizando la aleación neodimio-hierro-boro (NdFeB) [20].

En la figura 1.2, se presenta un gráfico que ilustra la evolución del producto máximo de energía magnética, representado como $(BH)_{max}$, en materiales magnéticos duros (PMs). A través de esta gráfica, se puede apreciar cómo a lo largo de los años se ha dedicado una considerable investigación al desarrollo de materiales magnéticos con el objetivo de mejorar sus propiedades y contribuir al avance de la tecnología.

En la década de 1.910, la mayoría de los IPs consistían en aleaciones basadas en hierro. Sin embargo, con la finalidad de alcanzar valores elevados de $(BH)_{max}$, remanencia (M_r) y una mayor resistencia a la desmagnetización, conocida como coercitividad (H_c), estos materiales fueron gradualmente reemplazados por compuestos intermetálicos y óxidos. La primera mejora significativa en el valor de $(BH)_{max}$ se logró con la introducción de los imanes de AlNiCo, los cuales fueron descubiertos por T. Mishima en 1.931, siendo pioneros en la categoría de 'partículas finas' en el ámbito de los materiales magnéticos [21].

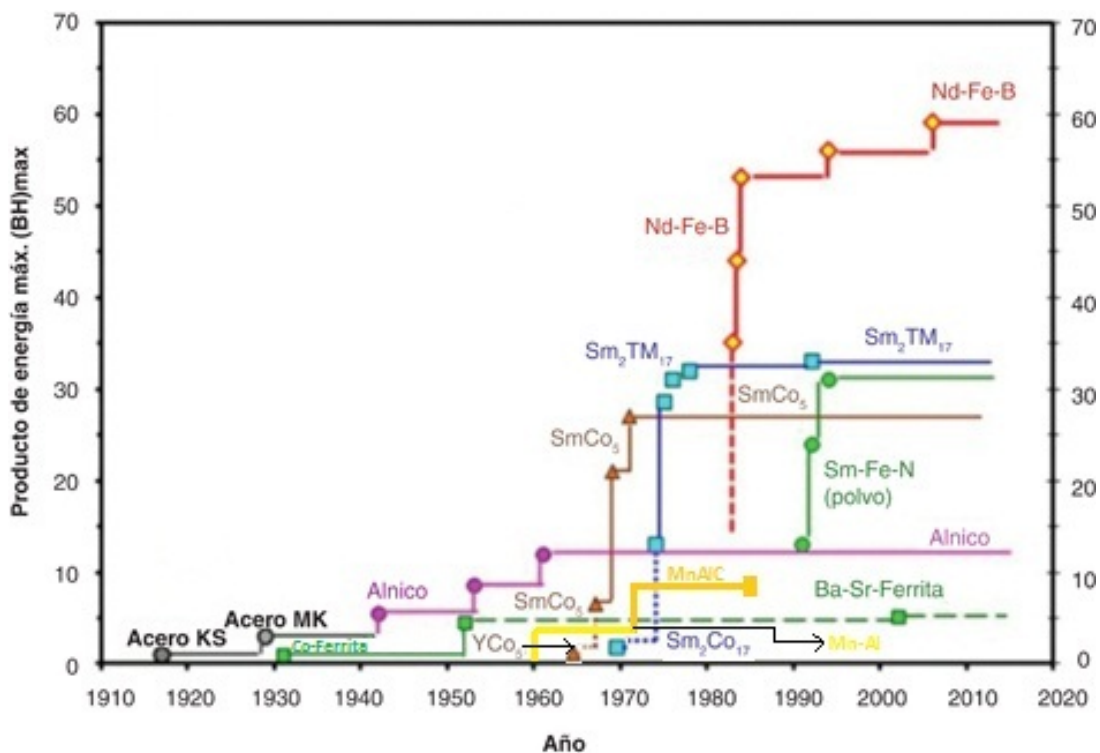


Figura 1.2: Evolución del producto $(BH)_{max}$ de algunos imanes permanentes [21, 22].

En 1950, los laboratorios Philips desarrollaron el primer imán cerámico comercial basado en ferritas del tipo $XFe_{12}O_{19}$, donde X puede ser Estroncio (Sr) o Bario (Ba). Estos imanes, además de ser económicamente accesibles y químicamente inertes, tienen la ventaja de ser moldeables en diversas formas. Sin embargo, es importante destacar que presentan un valor relativamente bajo de $(BH)_{max}$ y exhiben un comportamiento inusual al incrementar su coercitividad (H_c) con la temperatura [8, 16].

En la década de 1960, se produjo un hito con el descubrimiento de los imanes de tierras raras del tipo $SmCo_5$. Luego, en 1983, se logró un avance significativo cuando Hadjipanayis y en 1984 Croat en Estados Unidos, y Sagawa en Japón, desarrollaron el imán $Nd_2Fe_{14}B$. Este nuevo tipo de imán demostró tener propiedades magnéticas sobresalientes y un costo más bajo en comparación con los imanes de $SmCo$ [5, 8, 23].

A partir de 1987, se inició una búsqueda activa de compuestos ricos en hierro que pudieran servir como alternativas en una amplia variedad de aplicaciones. Una de las alternativas consideradas fue la utilización de compuestos de la forma Fe_xM_x , donde M puede ser Ti, V, Cr, Mo, W o Si [10].

Durante las últimas dos décadas, se han logrado notables avances en este campo. Una estrategia clave para mejorar el $(BH)_{max}$ de los imanes intermetálicos ha sido la nanoestructuración. Además, la inestabilidad en el mercado de los elementos de tierras raras (TR) ha

llevado a una investigación activa sobre materiales magnéticos permanentes que no dependan de estos elementos. Entre las alternativas en consideración, los compuestos basados en manganeso (Mn), con una estructura uniaxial, se perfilan como candidatos potenciales para alcanzar valores altos de $(BH)_{max}$ [8, 10, 24].

El MnAl posee un gran potencial para convertirse en uno de los materiales de imanes permanentes más ampliamente utilizados, principalmente debido a su bajo costo [16]. Su composición estequiométrica exhibe una fase conocida como τ (P4/mmm, también referida como la fase $L1_0$). Esta fase presenta características únicas, como una marcada anisotropía magnetocristalina y un elevado valor de BH_{max} [25]. Por lo tanto, la aleación de MnAl tiene el potencial de competir en términos de densidad de energía con los mejores materiales Alnicos, como se ilustra en la figura 1.2. Es importante destacar que esta aleación muestra propiedades ferromagnéticas en la fase τ (τ —estructura tetragonal $L1_0$) y estas características se mantienen en concentraciones de manganeso en el rango del 50 – 60 % at.[10] como se observa en la figura 1.3.

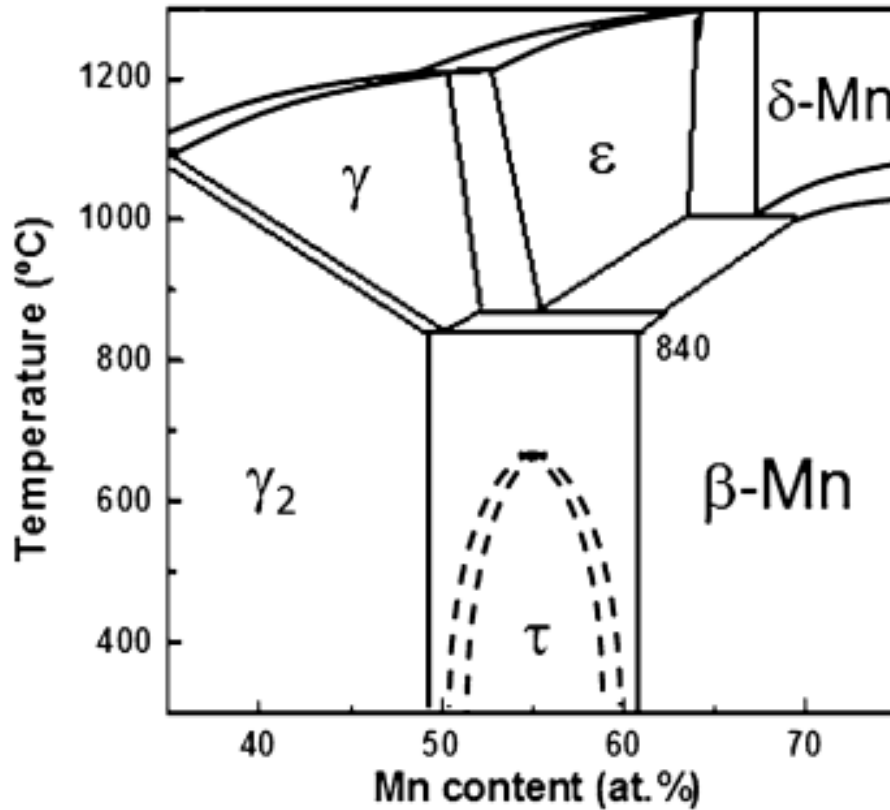


Figura 1.3: Diagrama parcial de fase del sistema MnAl [26].

La fase τ -MnAl es metaestable y generalmente se forma a partir de la fase ϵ -MnAl mediante un tratamiento térmico a altas temperaturas, que oscilan entre 450° C y 700° C. Esta aleación se distingue por su elevada anisotropía de campo, acompañada de una alta

magnetización saturada (M_s) [4]. Se han llevado a cabo investigaciones utilizando diversas técnicas con el objetivo de mejorar la estabilidad de la fase τ . Estos estudios han revelado que los sistemas estables para obtener esta fase son: $Mn_{55}Al_{45}$ y $Mn_{53.3}Al_{45}C_{1.7}$ [23, 27, 28]. Sin embargo, es importante destacar que un exceso de Mn puede ocupar los sitios de Al, lo que resulta en un acoplamiento antiferromagnético no deseado y por consiguiente en una disminución indeseada de la magnetización [8].

Para mejorar las propiedades magnéticas, se han emprendido estudios de sustitución. Uno de estos enfoques consistió en el dopaje de Fe en los sistemas MnAl y MnAlC, lo que permitió estabilizar la fase τ mediante métodos y técnicas de laboratorio [16, 29–31].

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo principal

- Producir imanes permanentes libres de tierras raras a partir de los sistemas MnAl y MnAlC dopados con Fe.

1.3.2. Objetivos específicos

- Estudiar el efecto de la adición de Fe en los sistemas MnAl y MnAlC.
- Caracterizar estructuralmente las aleaciones de MnAl y MnAlC dopadas con Fe por medio de difracción de rayos X (DRX) y la microscopía electrónica de Barrido (SEM).
- Caracterizar magnéticamente las aleaciones de MnAl y MnAlC dopadas con Fe usando magnetometría de muestra Vibrante (VSM).

Marco Teórico

2.1. Introducción al magnetismo

El magnetismo es el fenómeno físico por el cual los materiales exhiben fuerzas de atracción y repulsión en presencia de otros materiales. El único imán natural conocido es un mineral denominado magnetita [6]. Los átomos tienen un momento magnético μ neto, que resulta de la suma de los momentos de los electrones y los nucleones (protones y neutrones). [32, 33]. El momento magnético de los electrones se origina por dos contribuciones principales. La primera proviene de su espín, una propiedad intrínseca del electrón. A esta contribución se le conoce como momento magnético de espín y su valor se denota como $\mu_B = 9,2710^{-24} \text{ Am}^2$, siendo μ_B el magnetón de Bohr [34].

La segunda contribución se le conoce comúnmente como momento magnético orbital y sus valores pueden calcularse como $m_l \mu_B$, donde m_l es el número cuántico magnético del electrón [32].

La magnetización de los materiales está influenciada por la intensidad del campo magnético aplicado y la temperatura. Los materiales pueden ser categorizados en función de sus propiedades magnéticas, es decir, cómo reaccionan ante la presencia de un campo magnético externo. El estado magnético de una sustancia se caracteriza mediante la magnetización M , que representa el momento magnético por unidad de volumen de dicha sustancia [6, 34].

$$\vec{M} = \frac{d\vec{m}}{dv} \quad (2.1)$$

Donde $d\vec{m}$ es el momento magnético de un elemento de volumen dv .

La inducción magnética total está dada por el campo magnético externo aplicado ($\vec{H}$) y por la magnetización de la sustancia ($\vec{M}$), luego:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.2)$$

Siendo $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \frac{T \cdot m}{A}$ y se define como la permeabilidad magnética en el vacío.

La magnetización, que se define como el momento magnético neto por unidad de volumen de un material, nos proporciona una indicación de la cantidad de momentos atómicos que se alinean en una dirección preferencial, ya sea en presencia o ausencia de un campo magnético ($\vec{H}$) [33]. Podemos comprender mejor la relación entre $\vec{H}$ y $\vec{M}$ mediante el concepto de susceptibilidad magnética (χ), que se expresa como:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (2.3)$$

Esta propiedad termodinámica nos proporciona información sobre la susceptibilidad de un material ante la influencia de un campo externo. Es positiva cuando los momentos de los átomos tienden a alinearse con el campo magnético ($\vec{H}$) y negativa cuando se orientan en dirección antiparalela. En contraste, los materiales no magnéticos no reaccionan a la presencia de $\vec{H}$, y por lo tanto, su valor de χ es igual a cero [6, 33].

2.2. Tipos de materiales magnéticos

Los materiales magnéticos son compuestos que tienen la capacidad de ser atraídos por un imán o pueden ser magnetizadas, adquiriendo propiedades magnéticas ya sea de manera temporal o permanente. Es importante destacar que algunos de estos materiales pueden mostrar variaciones en su comportamiento magnético a temperaturas específicas, lo que se conoce como transiciones de fase magnética [16]. Además, el origen del magnetismo en estos materiales radica en la interacción de los electrones y sus propiedades de espín [32]. Los diversos tipos de magnetismo se dividen en categorías, tales como diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo y antimagnetismo, y esta clasificación se basa en la respuesta de estos materiales ante la influencia de un campo magnético externo.

2.2.1. Diamagnetismo

El diamagnetismo es una propiedad presente en materiales que experimentan una repulsión ante la influencia de un campo magnético externo. Este fenómeno se debe a la generación de corrientes eléctricas inducidas que se oponen al campo magnético. Los materiales diamagnéticos exhiben una susceptibilidad magnética negativa de baja intensidad, lo que significa que generan un momento magnético inducido de pequeña magnitud en dirección opuesta al campo magnético aplicado. [35, 36].

La base de esta repulsión se encuentra en el hecho de que en los materiales diamagnéticos, todos los electrones se hallan apareados. Cuando se someten a un campo magnético externo, esto conduce a la producción de momentos magnéticos opuestos que se anulan mutuamente, donde los espines de sus átomos se orientan paralela pero inversamente al campo H (ver figura 2.1). Esta anulación se ajusta a lo establecido por la Ley de Lenz, que dicta que las corrientes eléctricas inducidas en un material diamagnético, en respuesta a un campo magnético externo, siempre actúan de manera que se oponen al cambio en el flujo magnético [37]. En consecuencia, el resultado es una repulsión del material frente al campo magnético.

Es importante destacar que el diamagnetismo es una característica presente en la mayoría de las sustancias, aunque suele ser muy tenue, es una propiedad fundamental que influye en el comportamiento magnético de una amplia variedad de materiales.

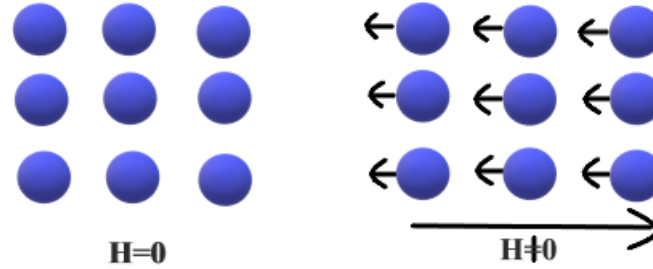


Figura 2.1: Orientación de los momentos magnéticos en un material diamagnético. Lado izquierdo en ausencia de campo magnético y con campo magnético en el lado derecho.

2.2.2. Paramagnetismo

La paramagnetización se refiere al proceso de magnetizar un material al someterlo a un campo magnético externo, denotado como H . En este contexto, cada átomo posee un momento magnético intrínseco con una orientación específica. Sin embargo, en una muestra macroscópica, los momentos magnéticos se distribuyen de manera aleatoria, lo que resulta en un momento magnético promedio nulo. Esta aleatoriedad de orientaciones se debe a que la energía térmica ejerce una influencia dominante sobre la energía magnética, llevando a que los átomos en el material presenten diversas orientaciones [38].

Cuando se aplica un campo magnético H a la muestra, se genera un torque que influye en la orientación de los momentos magnéticos de los átomos, alineándolos en la dirección del campo magnético aplicado. Como consecuencia de esta alineación, resulta en una susceptibilidad magnética positiva, aunque de magnitud relativamente reducida [33]. Una vez que se retira el campo magnético H , los momentos magnéticos en el material vuelven a asumir orientaciones aleatorias, como se ilustra en la Figura 2.2.

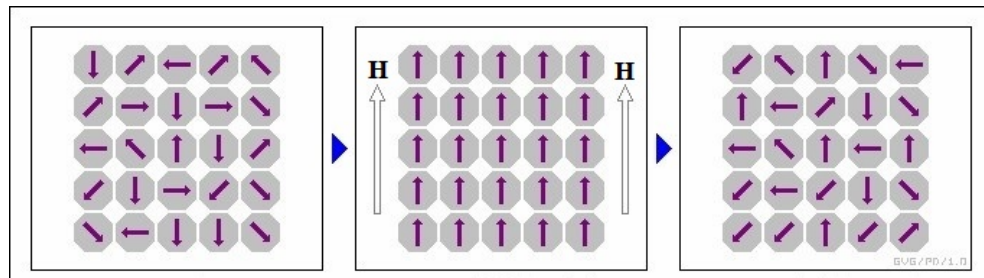


Figura 2.2: Orientación de los momentos magnéticos del paramagnetismo a) Normal b) Aplicando campo magnético externo c) Removiendo el campo magnético externo [39].

2.2.3. Ferromagnetismo

En el ferromagnetismo se presenta una alineación espontánea en ausencia de un campo magnético externo, donde la energía magnética prevalece sobre la energía térmica. Estos materiales se conocen comúnmente como ferromagnéticos. Similar a los materiales paramagnéticos, la magnetización de los ferromagnéticos aumenta a medida que se incrementa la intensidad del campo magnético aplicado (H) [33].

En los materiales ferromagnéticos, los momentos magnéticos individuales de amplios conjuntos de átomos o moléculas permanecen alineados entre sí debido a su fuerte interacción mutua, incluso en ausencia de un campo magnético externo. Estos grupos se conocen como dominios y funcionan como pequeños imanes permanentes. La formación de dominios tiene lugar con el propósito de minimizar la energía magnética entre ellos. Cuando no se aplica un campo magnético externo, los dominios presentan momentos magnéticos netos que se distribuyen de manera aleatoria [40].

No obstante, al aplicar un campo magnético externo, los dominios tienden a alinearse en la dirección del campo. En algunos casos de fuerte acoplamiento, estos dominios pueden mantener su alineación incluso después de retirar el campo magnético, dando como resultado la creación de un imán permanente [40].

Los ferromagnéticos exhiben una susceptibilidad magnética positiva, significativamente mayor que la de los paramagnéticos, lo que indica que se magnetizan de manera más eficaz cuando se les aplica un campo magnético externo [38]. La Figura 2.3 esquematiza el comportamiento típico de los momentos atómicos en un material ferromagnético.

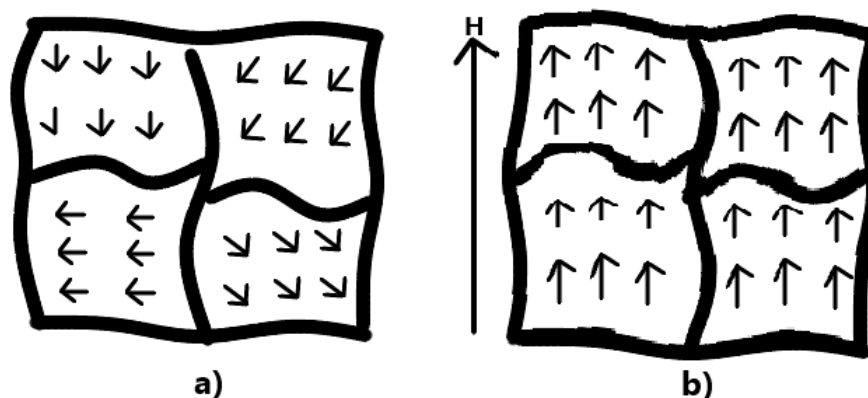


Figura 2.3: Orientación de los momentos dipolares magnéticos del ferromagnetismo a) Sin campo externo b) Aplicando campo externo [39].

2.2.4. Antiferromagnetismo

El antiferromagnetismo es un fenómeno que conlleva el alineamiento magnético de los momentos magnéticos de una muestra en capas paralelas, orientados en la misma dirección pero en sentido opuesto a las capas adyacentes, como se ilustra en la Figura 2.4. La magnitud absoluta de los momentos magnéticos emparejados es esencial en este contexto: si son idénticos, se anulan mutuamente, mientras que si difieren, se reducen en magnitud [8].

Los materiales antiferromagnéticos presentan una susceptibilidad magnética positiva que experimenta un aumento hasta alcanzar un valor máximo. A medida que la temperatura aumenta desde el cero absoluto, la susceptibilidad magnética crece hasta llegar a un máximo en una temperatura crítica conocida como la temperatura de Neel, abreviada como T_N [6].

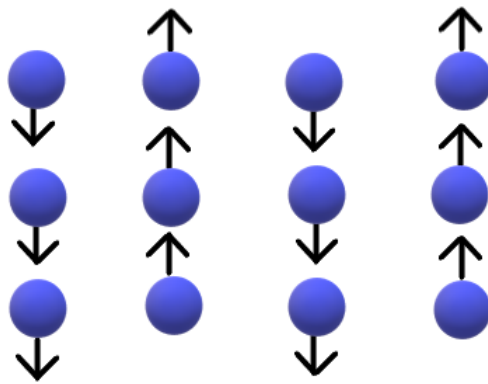


Figura 2.4: Esquema de los momentos magnéticos en un material antiferromagnético.

2.3. Ciclo de histéresis

La histéresis se refiere a la tendencia de un material a mantener una de sus propiedades incluso cuando el estímulo que la generó ha desaparecido. En el contexto del magnetismo, el ciclo de histéresis ilustra el comportamiento de la magnetización (M) en respuesta a un campo magnético externo (H) [6].

El ciclo de histéresis comienza sometiendo la muestra a un campo magnético hasta alcanzar la magnetización de saturación (M_s), donde todos los momentos magnéticos de los átomos se alinean con la dirección de H . Este proceso se denomina la 'primera curva de imanación' y se representa en la Figura 2.5 como una curva de trazos rojos. Luego, se disminuye la magnitud de H hasta anularlo, lo que resulta en una magnetización remanente (M_r) en el material [6, 41].

A continuación, se aplica un campo H en sentido opuesto para desmagnetizar la muestra (este campo se conoce como campo coercitivo, H_c). Luego, se vuelve a aumentar H en la misma dirección que en el paso anterior hasta alcanzar nuevamente la saturación M_s , pero

esta vez con M orientada en sentido opuesto a la primera saturación. Por último, se invierte nuevamente la dirección de H , incrementando su magnitud para lograr la desmagnetización y posteriormente la saturación [41].

Este ciclo de histéresis ilustra cómo el material retiene una magnetización remanente incluso después de que el campo magnético externo se haya eliminado y cómo el campo coercitivo es necesario para cambiar la dirección de la magnetización.

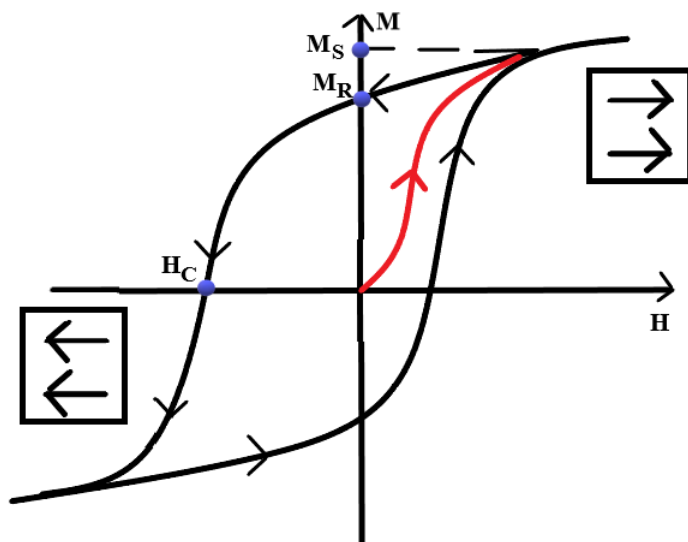


Figura 2.5: Ciclo de histéresis.

2.3.1. Clasificación de los materiales magnéticos

Las propiedades de un material ferromagnético, así como sus posibles aplicaciones, están intrínsecamente definidas por el tamaño y la forma de sus ciclos de histéresis. En función de estas características, los materiales magnéticos se dividen en dos categorías principales: duros y blandos. A continuación, se expone con mayor detalle la clasificación de estos materiales.

2.3.2. Materiales magnéticamente blandos

Estos materiales exhiben una fácil imanación, lo que significa que los momentos magnéticos atómicos del material se alinean rápidamente con el campo magnético aplicado (H), alcanzando rápidamente la saturación. Además, el campo necesario para desmagnetizarlos (H_c), partiendo inicialmente desde la remanencia (M_r), es de baja magnitud, resultando en una disipación mínima de energía durante el proceso. Más allá de estas características, estos materiales tienden a exhibir una elevada magnetización de saturación (M_s), lo cual es beneficioso en aplicaciones tecnológicas [33, 41].

En La figura 2.5 se ilustra este comportamiento en un ciclo de histéresis, donde se observa que estas curvas son estrechas (indicando un bajo H_c) pero con una altura significativa (alta M_s).

2.3.3. Materiales magnéticamente duros

Estos materiales destacan por su notable resistencia a la desmagnetización, evidenciada por su elevado H_c y, en términos generales, una M_s más baja en comparación con los materiales magnéticamente blandos. Esta característica confiere a estos materiales una alta densidad de energía magnética, aunque conlleva un significativo gasto energético en forma de calor durante los procesos de imanación y desimanación [6, 33].

La Figura 2.5 ilustra este comportamiento en un ciclo de histéresis, donde se observa que la curva tiende a ser amplia (indicando alto H_c) pero con una altura limitada (indicando baja M_s).

2.4. Características de los imanes permanentes tipo MnAl

En condiciones de elevada temperatura, la aleación de MnAl manifiesta un comportamiento antiferromagnético, presentando una composición casi equiatómica que oscila entre el 50 % y 60 % de manganeso [42]. El sistema MnAl exhibe ventajas significativas, como el notable momento magnético generado por el manganeso, con un valor aproximado de $2.8 \mu B$. La disposición adecuada de los átomos de manganeso adquiere una gran importancia para asegurar una cantidad suficiente de momento magnético [16].

Cuando estos átomos se encuentran dispuestos a una distancia superior a los 290 nm, se origina un acoplamiento ferromagnético que resulta en momentos magnéticos más amplios, alrededor de $3.7 \mu B$ [26]. Además, la asequibilidad del manganeso, siendo un elemento relativamente económico, se erige como una ventaja considerable al considerar los costos y la accesibilidad de los elementos de tierras raras. Esto suscita un considerable interés debido a algunas de sus propiedades magnéticas, como la coercitividad (H_c) y la saturación magnética (M_s), posicionándolo como una opción prometedora para la fabricación de imanes permanentes de alta calidad [43].

2.4.1. Estudios estructurales y magnéticos del sistema MnAl

En 1.958, Kono Hiroshi llevó a cabo una investigación sobre la aleación de MnAl e identificó que la fase τ con estructura tetragonal (ver figura 2.6), surge a partir de la fase ϵ con estructura hexagonal compacta, mediante un tratamiento térmico a bajas temperaturas ($500 - 700^\circ \text{C}$), con aproximadamente un 54 % atómico de manganeso. La fase ϵ , que actúa como la fase primaria para la formación de la fase ferromagnética τ , se genera en el rango de 50 – 60 % atómico a altas temperaturas [13, 44].

La formación de la fase ϵ requiere un enfriamiento rápido para retenerla a temperatura ambiente, como se logra mediante métodos como melt-spinning [45]. La fase τ resulta ser metaestable y se forma en la región de dos fases de equilibrio: la fase γ_2 con estructura romboédrica y la fase β con estructura cúbica [46]. La fase τ puede ser fácilmente estabilizada

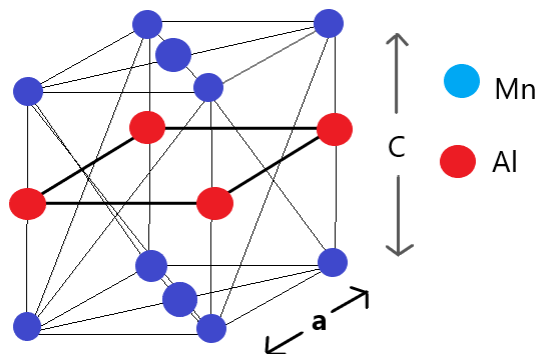


Figura 2.6: Estructura cristalina de la fase tetragonal τ -MnAl (celda unitaria).

por adición de pequeñas cantidades de carbón ($< 2\%$ atómico), con el fin de prevenir la descomposición en fases de equilibrio como las fases β y γ_2 [29, 47, 48]. Todas estas fases se pueden apreciar en el diagrama de fase desarrollado por McAlister y Murray con la adición de la fase metaestable τ -MnAl dada por Yanar et al (ver figura 2.7) [49].

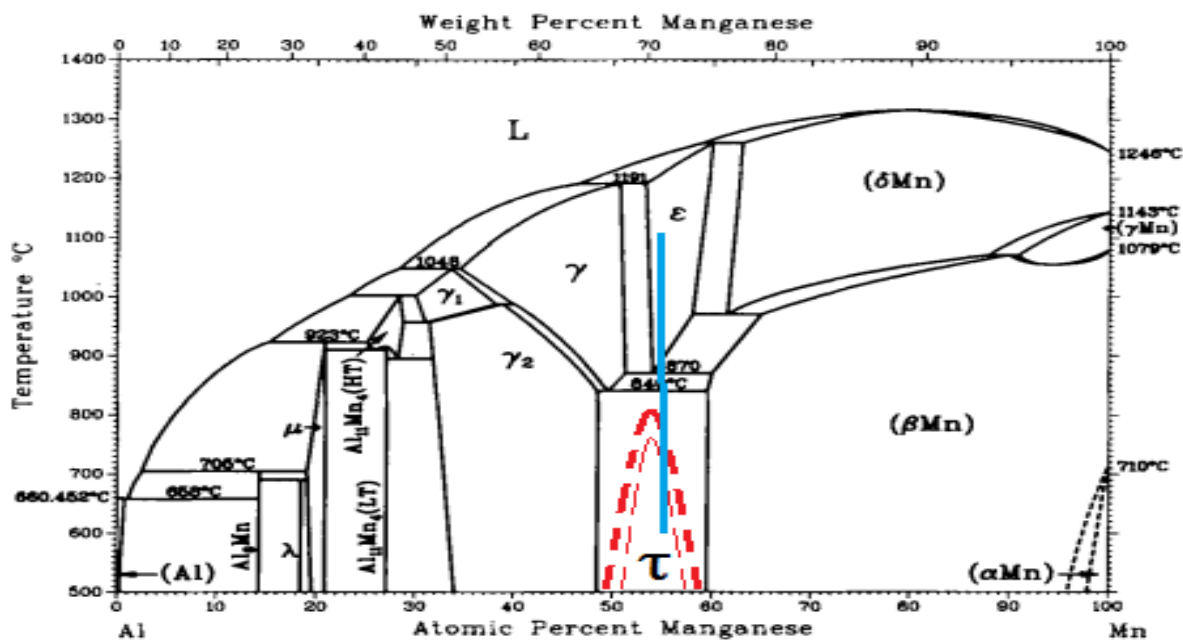


Figura 2.7: Diagrama de fase del sistema MnAl [25].

En estudios previos, se ha explorado la sustitución del manganeso en las aleaciones MnAl y MnAlC mediante metales de transición como el hierro (Fe). Estos estudios han demostrado la obtención de propiedades magnéticas favorables y la estabilidad de la fase τ . Por estas razones, resulta fundamental investigar el comportamiento magnético y estructural de los compuestos que involucran MnAl y MnAlC (con un contenido máximo de carbono del 2%), dopados con hierro (Fe). Este análisis reviste una gran importancia para el desarrollo de futuras aplicaciones en el ámbito de los imanes permanentes [16, 29, 50–53].

Método experimental

3.1. Preparación de muestras experimentales

Los insumos empleados en la elaboración de las muestras consistieron en polvos finos de hierro, manganeso, carbono y aluminio, todos con una alta pureza del 99.99 %. Estas muestras fueron elaboradas considerando las estequiometrías $Mn_{53.3-x}Al_{45}C_{1.7}Fe_x$ y $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$, con $x = 0.0, 2.5$. Tras realizar los cálculos de masa teóricos pertinentes para cada sistema, se llevó a cabo un pesaje de los polvos de cada elemento para alcanzar la estequiometría deseada. Posteriormente, se compactaron mediante el uso de un troquel y una prensa hidráulica, dando lugar a pastillas compuestas por los elementos a utilizar.

Seguidamente, se procedió a la purificación del manganeso mediante un horno de arco con el propósito de eliminar los óxidos presentes, logrando obtener un material con forma casi esférica, con un peso aproximado de 2 gramos por esfera. Empleando nuevamente el horno de arco y considerando la estequiometría de cada sistema, se procedió a la fundición empleando una cantidad adecuada de manganeso libre de óxido junto con las pastillas correspondientes al tipo de aleación que se buscaba obtener.

Una vez que las muestras fueron fundidas, se introdujeron en el Melt Spinning dentro de un tubo de cuarzo con el propósito de producir cintas metálicas y lograr la presencia de la fase ϵ en ellas. Luego, se encapsularon las muestras en un tubo de cuarzo al vacío para aislarlas del ambiente y prevenir la oxidación.

Posteriormente, fueron sometidas a un tratamiento térmico a 500° C durante 30 minutos en un horno tubular para homogeneizarlas y favorecer la formación de la fase τ . Una vez finalizado el tiempo de tratamiento, las muestras fueron sometidas a un proceso de enfriamiento rápido al ser sumergidas de inmediato en un recipiente con agua fría a una temperatura de 0° C. Este procedimiento se llevó a cabo con el objetivo de retener las fases que se presentaron a 500° C, las cuales son metaestables. El siguiente paso consistió en tomar las cintas y reducirlas a polvos, utilizando un mortero de ágata.

Finalmente, se realizaron medidas de difracción de rayos X (DRX), Microscopía electróni-

ca de barrido (SEM) y magnetometría de muestra vibrante (VSM) para caracterizar magnética y estructuralmente las muestras. El refinamiento y ajuste de las mediciones se llevaron a cabo mediante los programas GSAS I para rayos X y OriginPro 2024 para las demás medidas.

3.1.1. Fundición en horno de arco

El horno de arco funde la muestra mediante el calor generado por el arco eléctrico, que surge a partir de la ionización del gas inerte argón (Ar) [16]. Esta técnica se centra principalmente en la producción de lingotes de materiales metálicos. La disposición de este proceso se presenta en la Figura 3.1, la cual incorpora una cámara, una bomba y un controlador de vacío, además de sensores que posibilitan la regulación de la atmósfera en la cámara.

Para llevar a cabo este procedimiento, es necesario contar con una fuente adicional que genere corrientes elevadas y un sistema de enfriamiento mediante un flujo constante de agua para controlar la temperatura dentro de la cámara, especialmente en un plato de cobre que sostiene la muestra en un molde. Este plato está conectado a un terminal de la fuente de corriente. El otro terminal de la fuente se conecta a la punta o sonda manipulada por el operario, la cual controla el movimiento del arco de fundición..

En la etapa inicial del proceso de fusión de las muestras, se procedió a fundir el manganeso con el objetivo de purificarlo de óxidos. Posteriormente, siguiendo la estequiometría de cada sistema, se llevó a cabo la fundición de las pastillas prensadas de $Al_{45}Fe_{x=(0.0,2.5)}$ y $Al_{45}C_{1.7}Fe_{x=(0.0,2.5)}$ junto con el material purificado de manganeso. Este proceso dio como resultado la obtención de las aleaciones $Mn_{53.3-x}Al_{45}C_{1.7}Fe_x$ y $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$, ($x = 0.0, 2.5$), con masas que variaron entre 1,7 y 2,0 gramos.

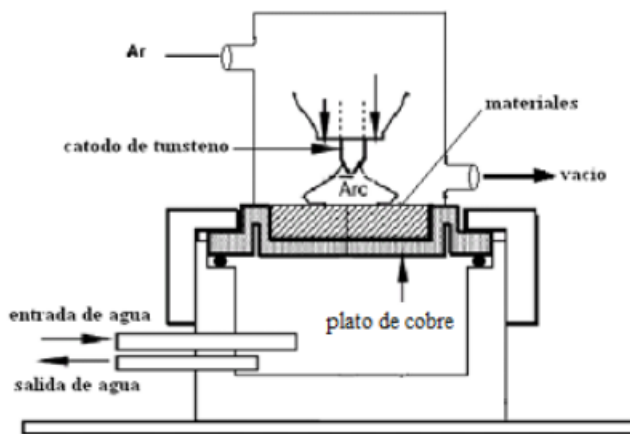


Figura 3.1: Esquema del horno de arco [54].

3.1.2. Producción de cintas por Melt Spinning

Las muestras provenientes del horno de arco generalmente se presentan como pequeñas esferas del material. A pesar de que exhiben un aumento en sus fases ferromagnéticas, es

posible mejorarlas mediante la aplicación de esta técnica. Así, al lograr la solidificación rápida mediante Melt Spinning, el resultado final consiste en la obtención de cintas delgadas y uniformes con una mejora en sus propiedades magnéticas.

El proceso para obtener estas cintas implica tomar las esferas del material y colocarlas en un tubo de cuarzo, cuyo extremo cónico cuenta con una abertura de dimensiones específicas. La ranura se encuentra ubicada a una distancia mínima, justo por encima de una rueda metálica de cobre de radio conocido. Se procede a fundir el compuesto mediante la inducción de alta frecuencia a través de un solenoide que rodea el tubo de cuarzo. Al alcanzar la temperatura adecuada y fundir el material, la mezcla se expulsa a través del orificio del tubo debido a la presión generada por un gas de argón inerte sobre la muestra fundida. Dado que el sistema de la rueda está en rotación y contiene agua en su interior, al entrar en contacto con la muestra se enfría y se solidifica casi al instante, lo que da lugar a la producción de cintas cristalinas o amorfas del material.

Esta técnica es especialmente útil para las aleaciones MnAlFe y MnAlCFe, ya que permite obtener rápidamente fases metaestables, evitando tratamientos térmicos intermedios. Esto facilita la obtención de las fases de partida deseadas y por ende, reduce significativamente el tiempo de fabricación de las muestras [16].

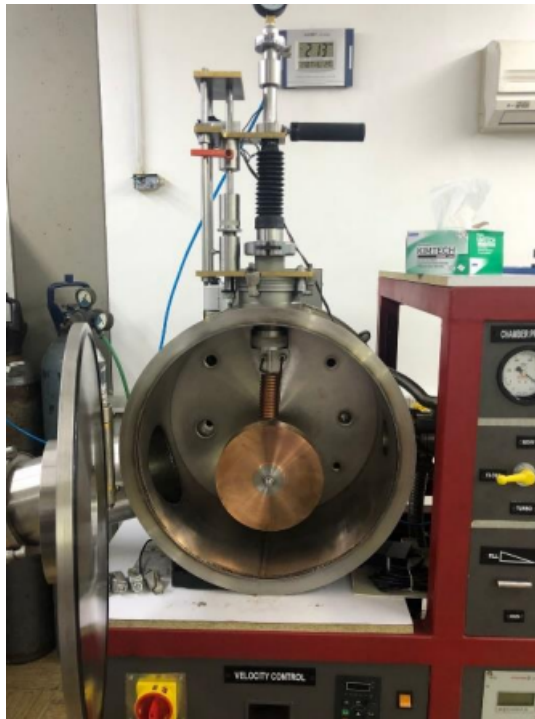


Figura 3.2: Melt Spinning de la Universidad del Valle. .

3.1.3. Horno tubular

Un horno tubular de laboratorio ofrece una excelente uniformidad de temperatura y es ideal para calentar muestras. Este equipo consta de un horno tubular capaz de alcanzar una temperatura máxima de 1400°C y tiene la capacidad de operar en una atmósfera protectora. Está equipado con un programador y un controlador de rampas de temperatura WEST 6.400, que proporciona la capacidad de programar hasta 4 secuencias, cada una con hasta 16 segmentos. Dependiendo del uso de estas rampas, es posible obtener las fases ϵ y τ [8].



Figura 3.3: Horno tubular de la Universidad del Valle.

3.2. Técnicas de caracterización

Se introdujeron 300 mg de polvo de cada composición en el portamuestras de un difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance Eco, el cual es parte del equipamiento de la Universidad del Norte en la ciudad de Barranquilla. El equipo cuenta con un cátodo de $\text{Cu-}\alpha$ ($\lambda = 0,15418$) calibrado utilizando una muestra de Al_2O_3 . Se generaron los difractogramas de rayos X para cada composición en un rango de 2θ de 20 a 90 grados. Posteriormente, los difractogramas fueron analizados y refinados utilizando los programas X'Pert HighScore Plus y GSAS utilizando el método Rietveld [55].

3.2.1. Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es una herramienta invaluable para examinar la microestructura de las muestras. La versatilidad del SEM en el estudio de sólidos se debe a la diversidad de señales que se producen cuando los electrones interactúan con la muestra. Con este equipo, es posible observar la morfología y topografía de la superficie de los sólidos con una excelente resolución y una gran profundidad de campo [16].

En esta investigación se empleó un equipo TESCAN VEGA 3, que permitió la observación de las muestras a un aumento de hasta 60000x y se obtuvieron en la Technische Universität Darmstadt, en Alemania [16].

3.2.2. Magnetometría de muestra vibrante

La magnetometría de muestra vibrante o VSM (por sus siglas en inglés, Vibrating Sample Magnetometer) es una técnica experimental que registra el voltaje inducido en respuesta a las variaciones en el flujo magnético, causadas por el movimiento de una muestra magnética [16].

En un magnetómetro de muestra vibrante, ilustrado en la Figura 3.4, una varilla sostiene la muestra que oscila sinusoidalmente en un campo magnético uniforme creado por un electroimán. Su principio de funcionamiento se basa en la ley de inducción de Faraday y consiste en la medición del voltaje inducido en un arreglo de bobinas debido al cambio de flujo magnético en su interior. Las bobinas sensoras detectan el flujo magnético, mientras que en el extremo superior de la varilla, las bobinas de referencia registran el voltaje inducido por la muestra de referencia. Un amplificador Lock-in compara los voltajes en amplitud y fase. Mediante esta técnica, es posible obtener un ciclo de histéresis que revela propiedades magnéticas clave, tales como M_s , M_r , H_c , $(BH)_{max}$ [8, 56].

Este método es particularmente útil en la caracterización de materiales ferromagnéticos, paramagnéticos, diamagnéticos y ferrimagnéticos. El VSM tiene una amplia gama de aplicaciones en la investigación y desarrollo de materiales magnéticos, así como en la determinación de temperaturas de transición magnética y en la obtención de curvas de magnetización, entre otros usos. Este método es valorado por su versatilidad, sencillez, precisión y bajo costo [56, 57].

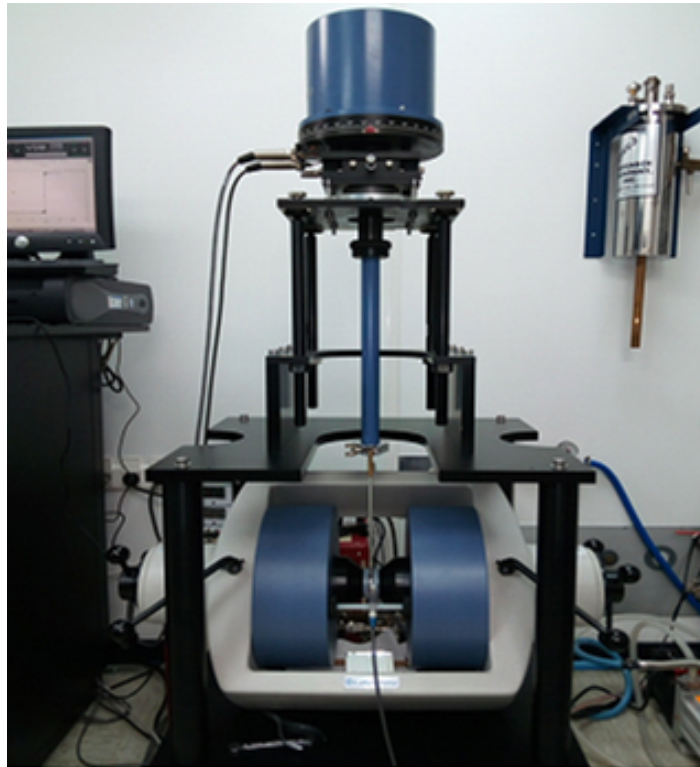


Figura 3.4: Equipo de magnetometría de muestra vibrante [58].

Resultados y discusión

A continuación, se presentan y analizan los resultados obtenidos de la caracterización estructural y magnética de dos sistemas distintos: $Mn_{53.3-x}Al_{45}C_{1.7}Fe_x$ y $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$, con $x = 0.0, 2.5$ % atómico de Fe. La exposición de los resultados se llevará a cabo para las dos aleaciones, abordando en primer lugar los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X (DRX). Seguidamente, se presentarán los resultados de magnetometría de muestra vibrante (VSM), y, finalmente los hallazgos de microscopía electrónica de barrido (SEM) para algunas de las composiciones analizadas.

4.1. Medidas de Difracción de Rayos X

Los difractogramas de rayos X a temperatura ambiente de las cintas metálicas pulverizadas de las diferentes aleaciones, obtenidas mediante procesos de horno de arco y melt spinning, se presentan en las figuras 4.1 y 4.2. En la figura 4.1, se presentan las mediciones de rayos X sin tratamiento térmico, mientras que en la figura 4.2 se muestran las mediciones tratadas térmicamente en un horno tubular a 500° C, con un tiempo de recocido a 30 minutos. Los difractogramas fueron refinados mediante el programa GSAS y X'pert HighScore Plus, evidenciando que los planos corresponden principalmente a las fases ϵ y τ , junto con las fases γ_2 y β .

Las muestras fueron refinadas por GSAS con el método de Rietveld y el análisis de los difractogramas derivados de las cintas en polvo sin tratamiento térmico, generadas mediante el proceso de Melt Spinning, revela una clara predominancia de la fase ϵ sobre la fase τ , como se puede apreciar en la figura 4.1. Esta observación se refuerza al examinar el porcentaje de peso atómico (W.F) presentado en la tabla 4.1, cuyos valores son consistentes con los reportados en la literatura [16, 27]. Además, Al comparar los resultados de la tabla 4.1 correspondientes a la fase ϵ con los reportados en la literatura [27, 29, 47, 59, 60], se observa que los parámetros de red ('a' y 'c'), el volumen (V) de las celdas, la densidad (ρ), el tamaño paralelo ($\Phi_{\parallel}$) y el tamaño perpendicular ($\Phi_{\perp}$) del cristalito, muestran valores similares.

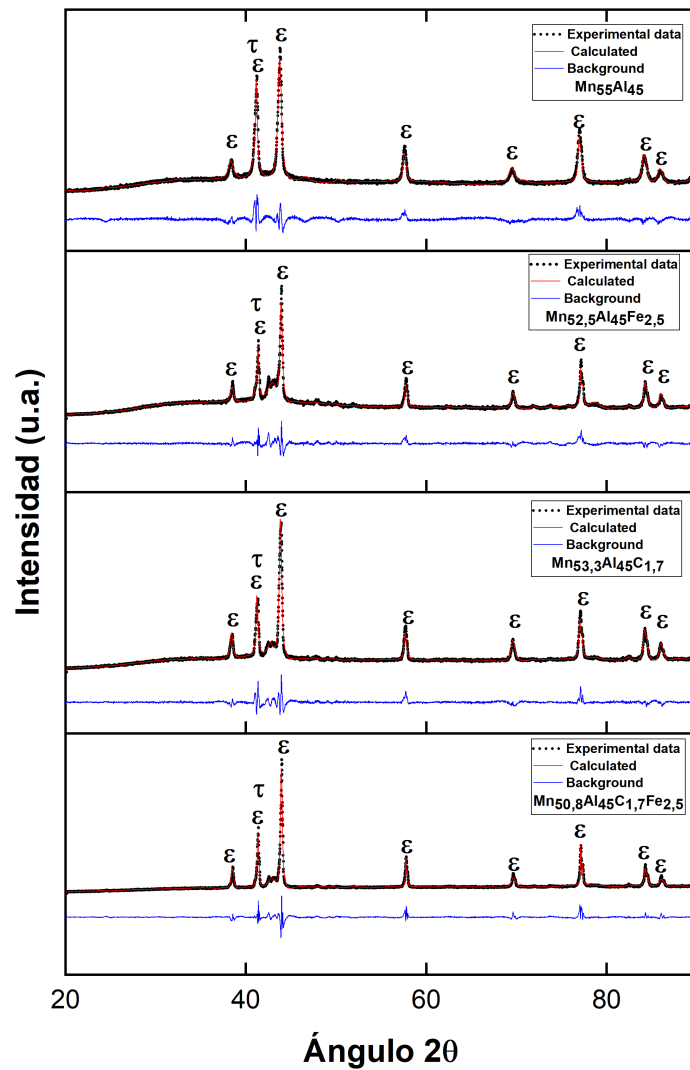


Figura 4.1: Difractogramas de $Mn_{53.3-x}Al_{45}C_{1.7}Fe_x$ y $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$, $x = 0.0, 2.5$ % atómico de Fe, sin tratamiento térmico.

Sistemas	Fase	a $\pm 0,001$ $\text{\AA}$	c $\pm 0,001$ $\text{\AA}$	V $\pm 0,02$ $\text{\AA}^3$	ρ $\pm 0,02$ g/cm^3	$\Phi_{\parallel}$ $\pm 0,05$ nm	$\Phi_{\perp}$ $\pm 0,05$ nm	W.F $\pm 0,1$ %
$Mn_{55}Al_{45}$	ε	2,703	4,372	27,66	2,94	12,40	58,63	99,6
$Mn_{52.5}Al_{45}Fe_{2.5}$	ε	2,702	4,370	27,63	2,61	22,27	80,41	87,7
$Mn_{53.3}Al_{45}C_{1.7}$	ε	2,700	4,370	27,61	3,78	74,11	150,18	99,4
$Mn_{50.8}Al_{45}C_{1.7}Fe_{2.5}$	ε	2,701	4,369	27,62	5,09	45,06	139,37	92,7

Tabla 4.1: Parámetros estructurales obtenidos mediante DRX, sin tratamiento térmico.

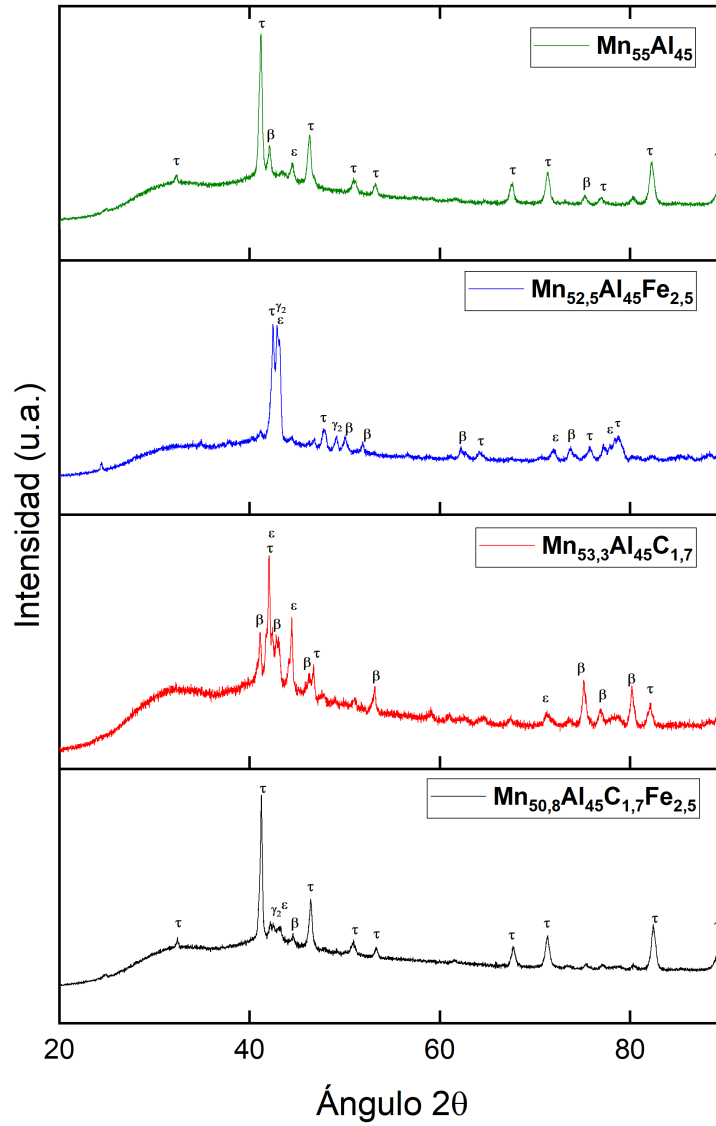


Figura 4.2: Difractogramas de $Mn_{53.3-x}Al_{45}C_{1.7}Fe_x$ y $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$, $x = 0.0, 2.5$ % atómico de Fe, con tratamiento térmico.

Asimismo, en la tabla 4.1 se evidencia al estudiar el sistema $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_{x=0.0,2.5}$, que la muestra de $Mn_{55}Al_{45}$ presenta un mayor porcentaje de fase ϵ en comparación con la aleación de $Mn_{52.5}Al_{45}Fe_{2.5}$. Por otro lado, en el sistema $Mn_{53.3-x}Al_{45}C_{1.7}Fe_{x=0.0,2.5}$, la muestra de $Mn_{53.3}Al_{45}C_{1.7}$ exhibe una concentración más alta de la fase ϵ que la de $Mn_{50.8}Al_{45}C_{1.7}Fe_{2.5}$. Finalmente, al contrastar las muestras de $Mn_{52.5}Al_{45}Fe_{2.5}$ y $Mn_{50.8}Al_{45}C_{1.7}Fe_{2.5}$ en ambos sistemas, se aprecia que la primera muestra tiene un porcentaje inferior a la segunda, mientras que $Mn_{53.3}Al_{45}C_{1.7}$ y $Mn_{55}Al_{45}$ muestran porcentajes atómicos muy próximos.

En el sistema $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$, se observa una disminución en los valores de los parámetros de red 'a' y 'c', así como del volumen (V) y la densidad (ρ) con el dopaje. Por otro lado, se registra un incremento en el tamaño de cristalito tanto en la dirección paralela ($\Phi_{\parallel}$) como en la perpendicular ($\Phi_{\perp}$). Por el contrario, en el sistema $Mn_{53,3-x}Al_{45}C_{1,7}Fe_x$, se observa un aumento en los parámetros 'a', el volumen (V) y la densidad (ρ), mientras que se registra una disminución en los valores de $\Phi_{\parallel}$ y $\Phi_{\perp}$, así como del parámetro 'c' (ver tabla 4.1).

En la figura 4.2 se muestran los patrones para las muestras después del tratamiento térmico, debido a la baja calidad de las medidas, no fue posible aplicar el método de refinamiento. Sin embargo, se identificaron las fases utilizando el programa X'pert HighScore Plus. La figura 4.2 revela un cambio sustancial en la estructura cristalina de las aleaciones, atribuible a la completa incorporación de átomos de carbono que se difunden en la red del MnAl [8, 16, 27, 29, 47, 59–61].

Para obtener una comprensión más completa de las fases presentes en la figura 4.2, se ha recopilado esta información en la tabla 4.2. En ella, se observa que las muestras sin tratamiento térmico logran la fase ϵ y la fase τ . Sin embargo, al someter los sistemas a tratamiento térmico, se evidencia que todos logran obtener la fase τ , además de las fases ϵ y β . Este resultado sugiere que la conversión completa de la fase ϵ no se alcanza y que la fase τ no se estabiliza por completo, lo que provoca un deterioro en la fase β . También se destaca que al someter las muestras a tratamiento térmico, aquellas que contienen hierro tienden a presentar una fase adicional de descomposición, identificada como γ_2 .

Sistemas	Fases	Sin TT	Con TT
$Mn_{55}Al_{45}$	ϵ	X	X
	τ	X	X
	β		X
	γ_2		
$Mn_{52,5}Al_{45}Fe_{2,5}$	ϵ	X	X
	τ	X	X
	β		X
	γ_2		X
$Mn_{53,3}Al_{45}C_{1,7}$	ϵ	X	X
	τ	X	X
	β		X
	γ_2		
$Mn_{50,8}Al_{45}C_{1,7}Fe_{2,5}$	ϵ	X	X
	τ	X	X
	β		X
	γ_2		X

Tabla 4.2: Fases obtenidas en cada sistema con y sin tratamiento térmico.

Al analizar el sistema $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$, se nota que la aleación de $Mn_{55}Al_{45}$ muestra una

mayor intensidad en la fase τ , mientras que la $Mn_{52,5}Al_{45}Fe_{2,5}$ exhibe picos no uniformes y la presencia de varias fases secundarias además de τ . Similarmente, en el sistema $Mn_{53,3}Al_{45}C_{1,7}Fe_x$, la muestra de $Mn_{50,8}Al_{45}C_{1,7}Fe_{2,5}$ presenta una mayor intensidad en la fase τ con respecto a la de $Mn_{53,3}Al_{45}C_{1,7}$, la cual no es homogénea y se descompone principalmente en la fase β . Las aleaciones de $Mn_{55}Al_{45}$ y $Mn_{50,8}Al_{45}C_{1,7}Fe_{2,5}$ evidencian una mayor intensidad en la fase τ , sugiriendo que las fases ϵ , β y γ_2 se encuentran en una menor proporción en estas muestras. Además, se observa que las muestras de $Mn_{52,5}Al_{45}Fe_{2,5}$ y $Mn_{53,3}Al_{45}C_{1,7}$ presentan picos de intensidad no uniforme distribuidos entre τ , ϵ , β y γ_2 .

Al observar la gráfica 4.2, se destaca un pico más intenso de γ_2 en la aleación de $Mn_{52,5}Al_{45}Fe_{2,5}$ en comparación con $Mn_{50,8}Al_{45}C_{1,7}Fe_{2,5}$, lo que sugiere un mayor decaimiento en esta fase. Esto indica que para muestras con concentraciones de Fe superiores al 2.0 % atómico, la aleación puede descomponerse en γ_2 , especialmente si no se incorpora carbono (C) en su estructura, lo que dificulta la estabilización de τ [27, 61]. Finalmente, se observa que $Mn_{53,3}Al_{45}C_{1,7}$ y $Mn_{50,8}Al_{45}C_{1,7}Fe_{2,5}$ muestran una diferencia en la concentración de sus picos en τ , siendo menor en $Mn_{53,3}Al_{45}C_{1,7}$ y con una mayor descomposición en β . Esto sugiere que la adición de C en $Mn_{50,8}Al_{45}C_{1,7}Fe_{2,5}$ estabiliza mejor a la fase τ en comparación con $Mn_{53,3}Al_{45}C_{1,7}$, lo que podría estar relacionado con un fenómeno de difusión atómica incompleta debido a tensiones térmicas durante el enfriamiento [27].

4.2. Magneotometría de muestra vibrante (VSM)

En las figuras 4.3 se muestran las curvas de histéresis, que representan la magnetización (emu/g) en relación con el campo aplicado (T). Estas curvas fueron generadas a partir de muestras en polvos sometidas a un tratamiento térmico a 500° C a temperatura ambiente y a $\pm 1,5$ T. Se observa que para los sistema $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$ y $Mn_{53,3-x}Al_{45}C_{1,7}Fe_x$ con $x = 0.0, 2.5$, los ciclos son amplios, lo cual sugiere que estos materiales exhiben un comportamiento característico de imanes duros. Los valores de campo coercitivo (H_c), magnetización remanente (M_r) y magnetización de saturación (M_s) se determinaron a partir de las curvas de histéresis. Todos los resultados de cada ciclo de histéresis se detallan en la Tabla 4.3.

Al analizar los datos presentados en la tabla 4.3 y las gráficas 4.3, se puede apreciar una disminución en las propiedades de remanencia (M_r) y magnetización saturada (M_s) en el sistema $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$, específicamente para la aleación $Mn_{52,5}Al_{45}Fe_{2,5}$ en comparación con la muestra de partida ($Mn_{55}Al_{45}$). Por otra lado, la muestra de $Mn_{52,5}Al_{45}Fe_{2,5}$ no presenta mejoras en su coercitividad (H_c) en comparación con la muestra base $Mn_{55}Al_{45}$. Esta tendencia se confirma al comparar los difractogramas de rayos X, donde la muestra de $Mn_{52,5}Al_{45}Fe_{2,5}$ exhibió poca intensidad en los picos correspondientes a la fase τ , además de presentar múltiples intensidades asociadas a fases secundarias, mientras que la muestra de $Mn_{55}Al_{45}$ mostró una mayor presencia de la fase τ .

En contraste, para el sistema $Mn_{53,3-x}Al_{45}C_{1,7}Fe_x$, se observa un aumento en H_c , M_r y M_s en la muestra de $Mn_{50,8}Al_{45}C_{1,7}Fe_{2,5}$ en comparación con la aleación $Mn_{53,3}Al_{45}C_{1,7}$. Esta diferencia se refleja en los difractogramas de rayos X, donde la muestra dopada con

Fe exhibe una mayor intensidad en los picos asociados a la fase τ , mientras que la aleación $Mn_{53,3}Al_{45}C_{1,7}$ muestra una concentración más baja en esta fase y una intensidad notable en la fase β .

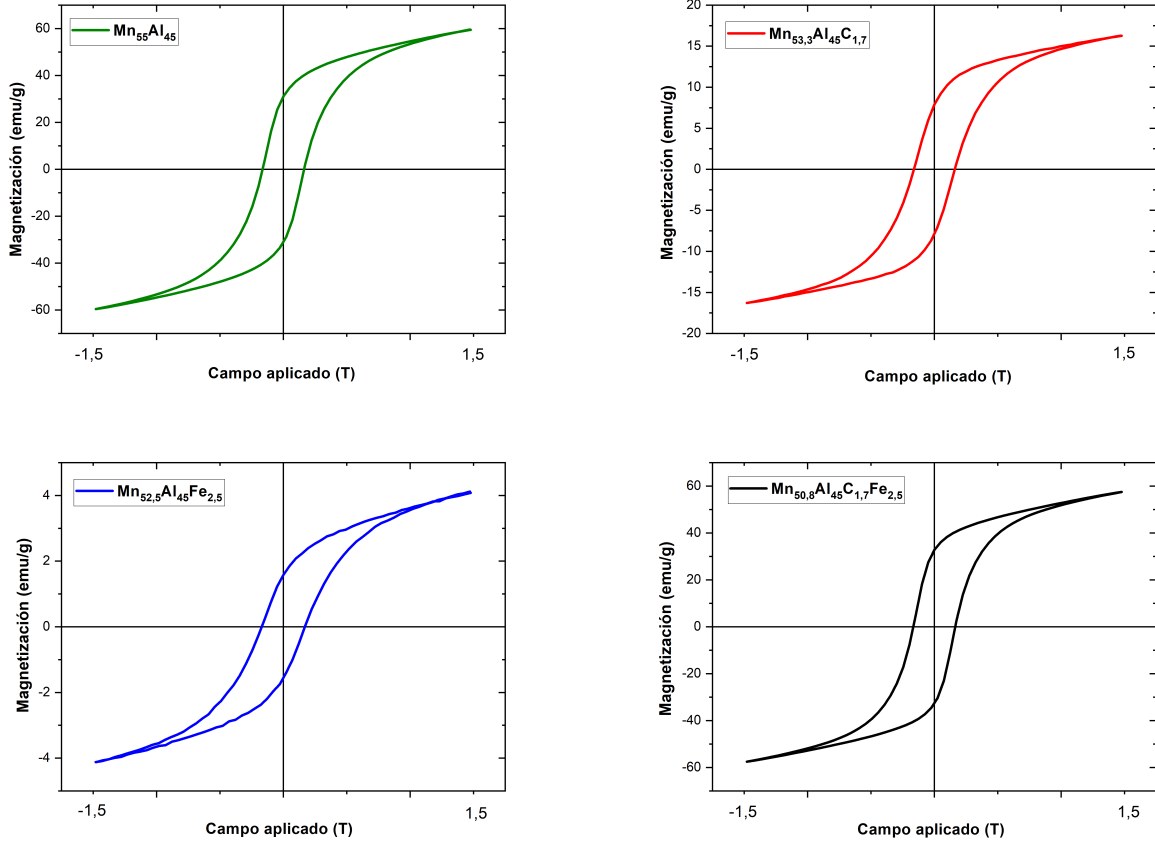


Figura 4.3: Ciclos de histéresis de las muestras $Mn_{53,3-x}Al_{45}C_{1,7}Fe_x$ y $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$, $x = 0.0, 2.5$ % atómico de Fe, con tratamiento térmico.

Sistema	H_c $\pm 0,08$ (KOe)	M_r $\pm 0,05$ (emu/g)	M_s $\pm 0,05$ (emu/g)
$Mn_{55}Al_{45}$	1,65	30,97	59,56
$Mn_{52,5}Al_{45}Fe_{2,5}$	1,65	1,59	4,11
$Mn_{53,3}Al_{45}C_{1,7}$	1,64	7,88	16,28
$Mn_{50,8}Al_{45}C_{1,7}Fe_{2,5}$	1,68	32,64	57,47

Tabla 4.3: Resultados de campo coercitivo (H_c), magnetización remanente (M_r) y magnetización de saturación (M_s) obtenidos mediante los ciclos de histéresis para los sistemas $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$ y $Mn_{53,3-x}Al_{45}C_{1,7}Fe_x$, $x = 0.0, 2, 5$ %, tratadas térmicamente a 500°C.

Al observar detalladamente las gráficas 4.3 y los datos recopilados en la tabla 4.3, se evidencia una marcada disparidad entre las aleaciones $Mn_{52,5}Al_{45}Fe_{2,5}$ y $Mn_{50,8}Al_{45}C_{1,7}Fe_{2,5}$.

Para la primera, se observan valores notablemente inferiores en las propiedades de coercitividad (H_c), remanencia (M_r) y magnetización saturada (M_s) en comparación con la segunda aleación. Este fenómeno puede explicarse al estudiar los difractogramas de rayos X, donde se aprecia que la presencia de carbono en la estructura de la aleación estabiliza de manera más efectiva la fase τ . Además, este efecto puede estar relacionado con la velocidad de producción de las cintas; una mayor velocidad conlleva a una mayor velocidad de enfriamiento o solidificación, lo que favorece la formación de una microestructura más refinada con granos más pequeños, aunque también aumenta la probabilidad de la aparición de fases secundarias como las fases β y γ_2 , tal como se ha documentado en estudios previos con metales de transición como el titanio (Ti) [16].

De manera similar, se observa una marcada discrepancia entre las muestras de $Mn_{55}Al_{45}$ y $Mn_{53,3}Al_{45}C_{1,7}$, como lo muestran los valores en la tabla 4.3, siendo estos últimos significativamente más bajos. Los difractogramas de rayos X indican que la fase τ está presente en una proporción mayor en la muestra $Mn_{53,3}Al_{45}C_{1,7}$ en comparación con la aleación $Mn_{55}Al_{45}$. Este fenómeno podría estar relacionado con dislocaciones y fallas de apilamiento que emergen durante la transformación de la fase ϵ a τ [27].

A continuación se presenta las gráficas del campo coercitivo (H_c), la magnetización remanente (M_r) y la magnetización de saturación (M_s) en función de la concentración de hierro (%Fe atómico).

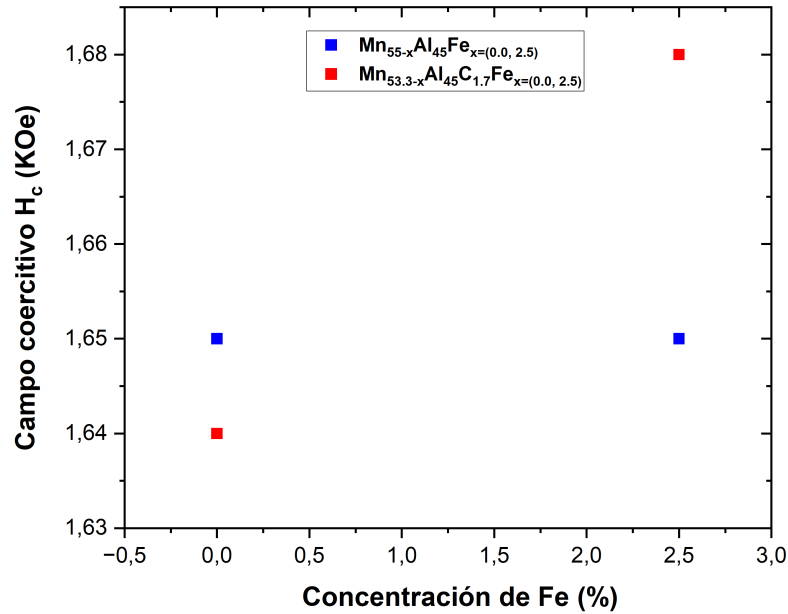


Figura 4.4: Variación del campo coercitivo H_c vs la concentración de Hierro para los sistemas $Mn_{53,3-x}Al_{45}C_{1,7}Fe_x$ y $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$.

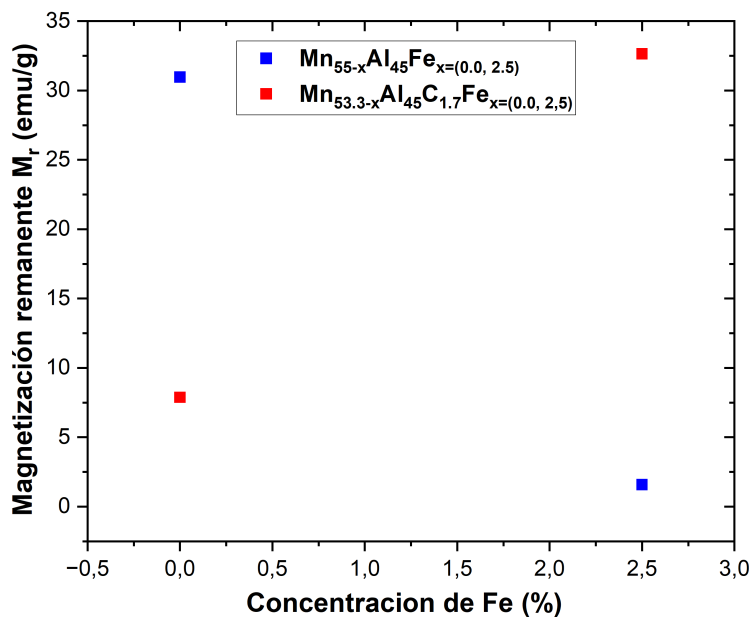


Figura 4.5: Variación de la magnetización remanente M_r vs la concentración de Hierro para los sistemas $Mn_{53.3-x}Al_{45}C_{1.7}Fe_x$ y $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$.

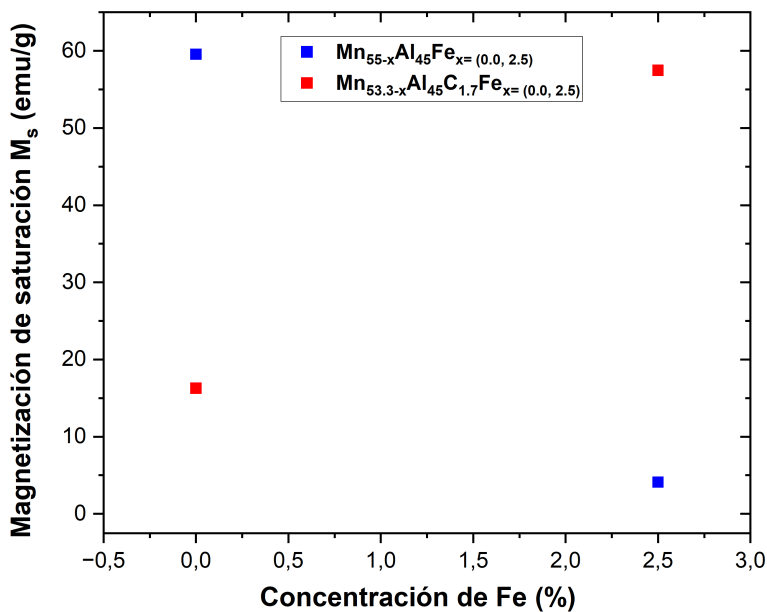


Figura 4.6: Variación de la magnetización de saturación M_s vs la concentración de Hierro para los sistemas $Mn_{53.3-x}Al_{45}C_{1.7}Fe_x$ y $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$.

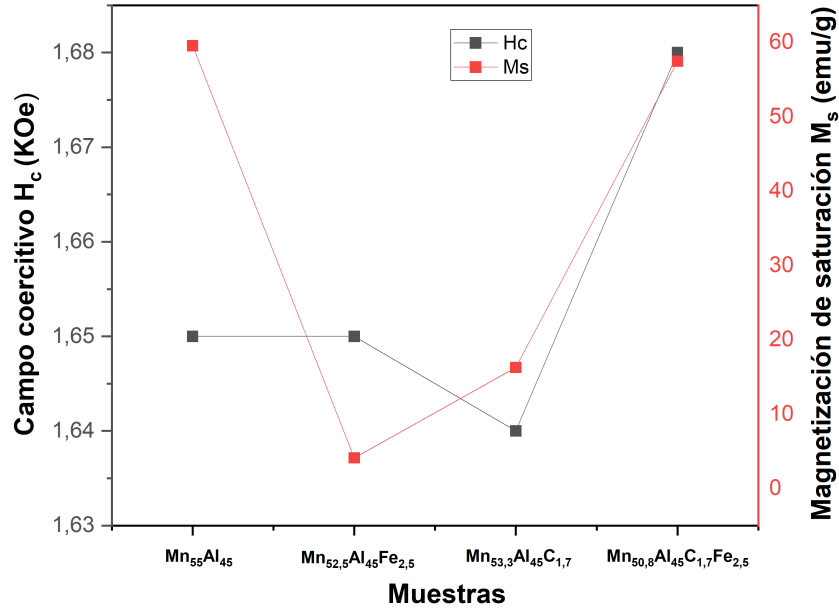


Figura 4.7: Variación del H_c y M_s en función de la concentración de Hierro para los sistemas $Mn_{53.3-x}Al_{45}C_{1.7}Fe_x$ y $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$.

Las figuras 4.4, 4.5 y 4.6 muestran cómo varían el campo coercitivo (H_c), la magnetización remanente (M_r) y la magnetización de saturación (M_s) en función de la concentración de Fe. Es importante destacar que la adición de Fe resulta en una disminución de los valores de M_r y M_s en el sistema $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$, mientras que provoca un aumento en el sistema $Mn_{53.3-x}Al_{45}C_{1.7}Fe_x$. Asimismo, se observa que el valor de H_c para las muestras del sistema $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$ se mantiene constante, a diferencia de la muestra $Mn_{50.8}Al_{45}C_{1.7}Fe_{2.5}$ donde aumenta en comparación con $Mn_{53.3}Al_{45}C_{1.7}$. Este fenómeno se evidencia claramente en los difractogramas, donde se observó que las muestras que contenían una mayor proporción de la fase τ eran $Mn_{50.8}Al_{45}C_{1.7}Fe_{2.5}$ y $Mn_{55}Al_{45}$. Además, al analizar la gráfica 4.7, se constata un patrón de comportamiento similar al previamente examinado, es decir, se mantiene constante H_c y disminuyen M_s al dopar con Fe en el sistema $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$ y un aumento de H_c y M_s para el sistema $Mn_{53.3-x}Al_{45}C_{1.7}Fe_x$.

Los resultados obtenidos para los sistemas difieren notablemente de los informados en la literatura, y se observa una discrepancia en los valores de H_c en comparación con los reportados previamente. Los análisis de difracción de rayos X revelan la presencia de varias fases ferromagnéticas en las muestras. Específicamente, se detecta la fase paramagnética ϵ en las cintas producidas mediante la técnica de Melt Spinning, la cual experimenta una transformación a la fase τ tras el tratamiento térmico. Sin embargo, una fracción de esta fase se vuelve inestable, generando las fases paramagnéticas β y γ_2 .

En resumen, los resultados de magnetización obtenidos con VSM para los sistemas

$Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$ y $Mn_{53.3-x}Al_{45}C_{1.7}Fe_x$ muestran ciclos anchos, lo que sugiere un comportamiento magnéticamente duro. Estos descubrimientos están en línea con los resultados de difracción de rayos X, que indican que, tras un tratamiento térmico de 30 minutos, se observa la presencia de fases puras como la fase paramagnética ϵ y la fase ferromagnética τ . Además, se destaca que la adición de carbono contribuye significativamente a estabilizar las fases τ .

4.3. Medidas de Microscopía Electrónica de Barrido SEM

Se analizaron en forma de polvo las muestras de los sistemas $Mn_{53.3}Al_{45}C_{1.7}Fe_x$ y $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$, con $x = 0.0, 2.5$ % atómico, para investigar la evolución de la microestructura y composición en función de la adición de Fe. Se logró determinar el tamaño promedio de partícula de cada muestra a partir de las imágenes de SEM utilizando el programas originLab 2023 e Image J, lo que generó los histogramas que se observan en la parte derecha de las figuras 4.8, 4.9 y 4.11.

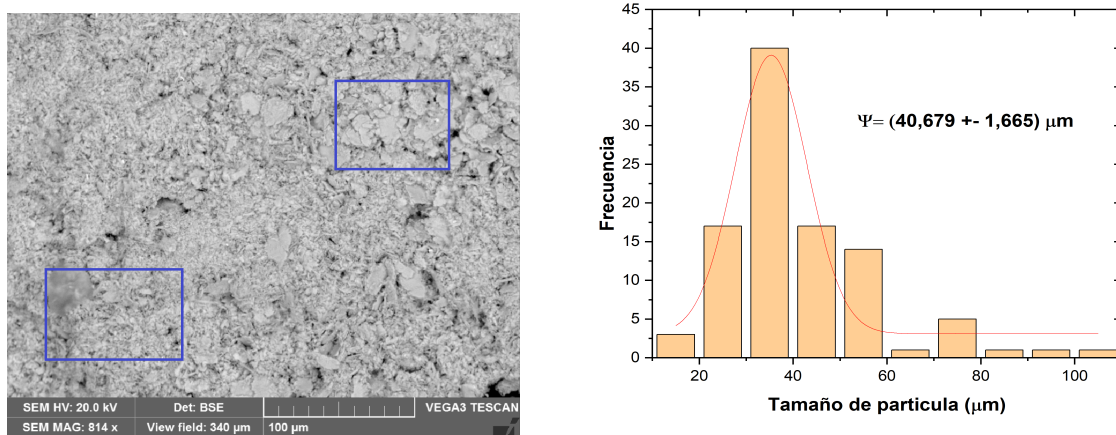
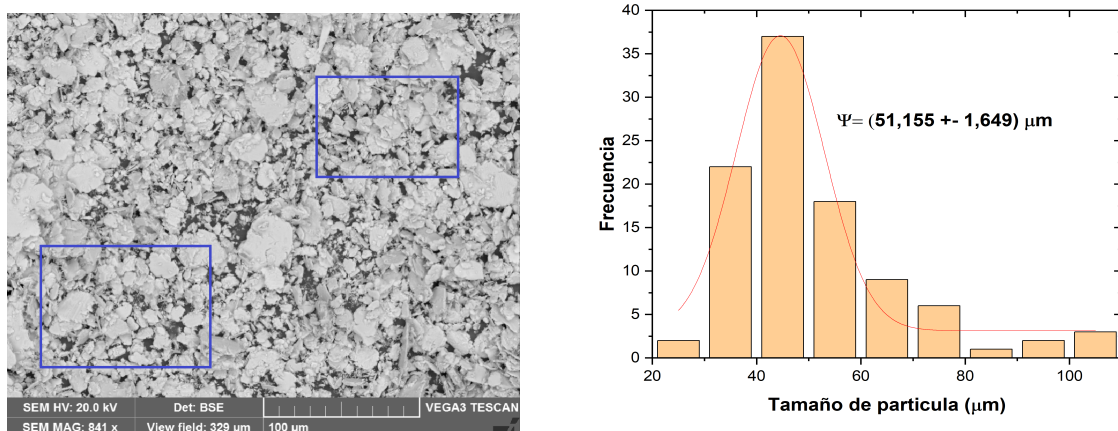
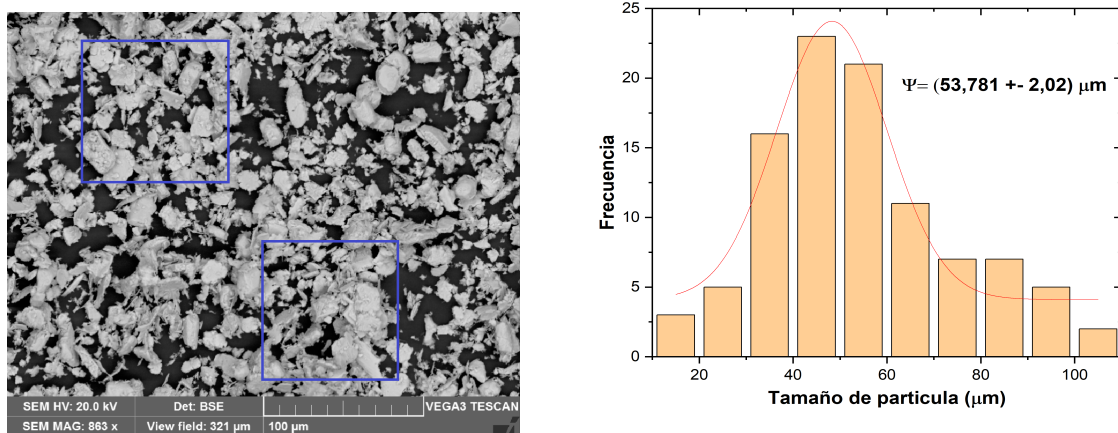


Figura 4.8: Micrografía e histograma de la muestra $Mn_{52.8}Al_{45}Fe_{2.5}$

Del histograma de la figura 4.8 se desprende que el tamaño promedio de partícula de la muestra con Fe es de $40,679 \pm 1,665 \mu m$, y se aprecia una distribución asimétrica sesgada hacia la derecha.



Del histograma de la figura 4.9 se desprende que el tamaño promedio de partícula de la muestra sin Fe es de $51,155 \pm 1,649 \mu\text{m}$, y se aprecia una distribución asimétrica sesgada a la derecha.



Del histograma de la figura 4.11 se desprende que el tamaño promedio de partícula de la muestra sin Fe es de $53,781 \pm 2,021 \mu\text{m}$, y no se aprecia una distribución asimétrica sesgada.

En la figura 4.11, se puede observar como al adicionar hierro en las muestras esta va cambiando, siendo menor en la de $Mn_{52,5}Al_{45}Fe_{2,5}$ y mayor para la muestra que tiene incorporado carbón en su estructura ($Mn_{53,3}Al_{45}C_{1,7}Fe_{2,5}$).

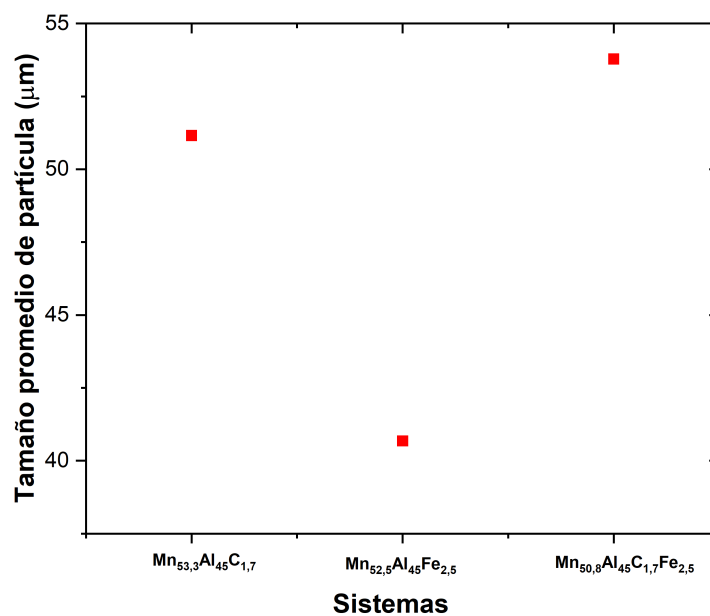


Figura 4.11: Cambio del tamaño de la partícula en función de la concentración de Fe

En conclusión, se puede afirmar que el tamaño de las partículas no es homogéneo en las diferentes aleaciones, como se evidencia en el tamaño promedio de cada una de ellas.

Conclusiones

Se prepararon las aleaciones de los sistemas $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$ y $Mn_{53,3-x}Al_{45}C_{1,7}Fe_x$, sustituyendo manganeso por hierro (Fe) en concentraciones de $x = 0.0$ y 2.5% atómico. Este proceso se realizó mediante el uso del horno de arco, seguido por el método de Melt Spinning y finalmente el tratamiento térmico en un horno tubular, lo que resultó en la obtención de cintas metálicas. En este proceso, se logró primero la formación de la fase épsilon (ϵ) y posteriormente diferentes fases, siendo la fase (τ) mayoritaria.

Los difractogramas de rayos X identifican las fases épsilon (ϵ) y tau (τ) en todas las muestras. Sin embargo, en los sistemas $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$ y $Mn_{53,3-x}Al_{45}C_{1,7}Fe_x$ con adición de hierro y a una temperatura constante de 500°C , se observaron adicionalmente dos fases secundarias, gamma (γ_2) y beta (β). A pesar de que las muestras tratadas térmicamente no pudieron ser refinadas por el programa GSAS, la caracterización estructural y magnética de las aleaciones MnAl y MnAlC dopadas con Fe, sin tratamiento térmico, revelaron cambios significativos en los parámetros de red, volumen y densidad de los materiales en función de la concentración de hierro. Además, se evidenciaron cambios significativos en los picos de intensidad de las fases de las muestras tratadas térmicamente, mostrando un decaimiento en las fases secundarias.

El análisis de los ciclos de histéresis reveló variaciones en las propiedades magnéticas, como la coercitividad, la magnetización remanente y la magnetización de saturación, en función de la concentración de hierro en las aleaciones. Los sistemas $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$ y $Mn_{53,3-x}Al_{45}C_{1,7}Fe_x$, presentan ciclos anchos, evidenciando un comportamiento magnético duro, con valores de campo coercitivo entre $1,64$ y $1,68\text{ kOe}$. Además, las muestras de $Mn_{55}Al_{45}$ y $Mn_{50,8}Al_{45}C_{1,7}Fe_{2,5}$ muestran un aumento en la magnetización remanente (entre $30,97$ y $32,64\text{ emu/g}$) y de saturación (entre $57,47$ y $59,56\text{ emu/g}$) en comparación con las muestras de $Mn_{52,5}Al_{45}Fe_{2,5}$ y $Mn_{53,3}Al_{45}C_{1,7}$.

La microscopía electrónica de barrido reveló diferencias en el tamaño de las partículas en las distintas aleaciones ($40,679$ y $53,781\text{ }\mu\text{m}$), lo que sugiere una influencia directa de la concentración de Fe en la morfología de los materiales.

Índice de figuras

1.1. Reservas mundiales de tierras raras por país en 2022 [12].	2
1.2. Evolución del producto $(BH)_{max}$ de algunos imanes permanentes [21, 22]. . .	4
1.3. Diagrama parcial de fase del sistema MnAl [26].	5
2.1. Orientación de los momentos magnéticos en un material diamagnético. Lado izquierdo en ausencia de campo magnético y con campo magnético en el lado derecho.	9
2.2. Orientación de los momentos magnéticos del paramagnetismo a) Normal b) Aplicando campo magnético externo c) Removiendo el campo magnético externo [39].	9
2.3. Orientación de los momentos dipolares magnéticos del ferromagnetismo a) Sin campo externo b) Aplicando campo externo [39].	10
2.4. Esquema de los momentos magnéticos en un material antiferromagnetico. . .	11
2.5. Ciclo de histéresis.	12
2.6. Estructura cristalina de la fase tetragonal τ -MnAl (celda unitaria).	14
2.7. Diagrama de fase del sistema MnAl [25].	14
3.1. Esquema del horno de arco [54].	16
3.2. Melt Spinning de la Universidad del Valle.	17
3.3. Horno tubular de la Universidad del Valle.	18
3.4. Equipo de magnetometría de muestra vibrante [58].	20
4.1. Difractogramas de $Mn_{53.3-x}Al_{45}C_{1.7}Fe_x$ y $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$, $x = 0.0, 2.5\%$ atómico de Fe, sin tratamiento térmico.	22
4.2. Difractogramas de $Mn_{53.3-x}Al_{45}C_{1.7}Fe_x$ y $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$, $x = 0.0, 2.5\%$ atómico de Fe, con tratamiento térmico.	23
4.3. Ciclos de histéresis de las muestras $Mn_{53.3-x}Al_{45}C_{1.7}Fe_x$ y $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$, $x = 0.0, 2.5\%$ atómico de Fe, con tratamiento térmico.	26
4.4. Variación del campo coercitivo H_c vs la concentración de Hierro para los sistemas $Mn_{53.3-x}Al_{45}C_{1.7}Fe_x$ y $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$	27
4.5. Variación de la magnetización remanente M_r vs la concentración de Hierro para los sistemas $Mn_{53.3-x}Al_{45}C_{1.7}Fe_x$ y $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$	28

4.6. Variación de la magnetización de saturación M_s vs la concentración de Hierro para los sistemas $Mn_{53.3-x}Al_{45}C_{1.7}Fe_x$ y $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$	28
4.7. Variación del H_c y M_s en función de la concentración de Hierro para los sistemas $Mn_{53.3-x}Al_{45}C_{1.7}Fe_x$ y $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$	29
4.8. Micrografía e histograma de la muestra $Mn_{52.8}Al_{45}Fe_{2.5}$	30
4.9. Micrografía e histograma de la muestra $Mn_{53.3}Al_{45}C_{1.7}$	31
4.10. Micrografía e histograma de la muestra $Mn_{53.3}Al_{45}C_{1.7}Fe_{2.5}$	31
4.11. Cambio del tamaño de la partícula en función de la concentración de Fe . . .	32

Índice de tablas

4.1. Parámetros estructurales obtenidos mediante DRX, sin tratamiento térmico.	22
4.2. Fases obtenidas en cada sistema con y sin tratamiento térmico.	24
4.3. Resultados de campo coercitivo (H_c), magnetización remanente (M_r) y magnetización de saturación (M_s) obtenidos mediante los ciclos de histéresis para los sistemas $Mn_{55-x}Al_{45}Fe_x$ y $Mn_{53,3-x}Al_{45}C_{1,7}Fe_x$, $x = 0.0, 2, 5\%$, tratadas térmicamente a 500°C	26

Referencias

- [1] O. Edenhofer, R. Pichs-Madruga, and Y. Sokona. Fuentes de energía renovables y mitigación del cambio climático. Technical report, Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC), (2011).
- [2] C. Kerschner, R. B. Gómez de Segura, and I. A. Olaizola. Petróleo y carbón: del cenit del petróleo al cenit del carbón. *Ecología Política*, (2010). URL <https://www.ecologiapolitica.info/petroleo-y-carbon-del-cenit-del-petroleo-al-cenit-del-carbon/>.
- [3] J. C. Vega de Kuyper and S. Ramírez. *Fuentes de energía*. España: Marcombo, (2020).
- [4] F. Jiménez Villacorta and Laura H. Lewis. Advanced permanent magnetic materials. *Researchgate*, (2014). URL https://www.researchgate.net/publication/270567539_Advanced_Permanent_Magnetic_Materials.
- [5] Pérez Alcázar G. A. Imanes permanentes: Características, aplicaciones y futuro. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales-ACCEFYN*, (2016). doi: 10.18257/raccefyn.361.
- [6] Cullity B. D. and Graham C. D. *Introduction to magnetic material*. Reino Unido: Addison-Wesley Publishing Company, (1972).
- [7] O' Handley R. *Modern magnetic materials, principles and applications*. Reino Unido: Wiley, (2000).
- [8] M. Benitez Barahona, J. S. Trujillo Hernandez, and G. Perez Alcazár. 'Effect of chrome on the magnetic and structural properties of $Mn_{57-x}Al_{43}Cr_x$ ($x = 0.51, 0.91, 1.51$) y $Mn_{53.3-x}Al_{45}C_{1.7}Cr_x$ ($x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$) alloy systems, Mater lett, (2020).
- [9] J. Cui, M. Kramer, L. Zhou, F. Liu, A. Gabay, G. Hadjipanayis, B. Balasubramanian, and D. Sellmyer. Current progress and future challenges in rare-earth-free permanent magnets. *Acta Materialia*, (2018). doi: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.07.049>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645418305858>.

- [10] Madugundo R., Rama Rao N. V., Schönhöbel A. M. and Salazar D., and El-Gendy Ahmed A. Chapter 6 - Recent developments in nanostructured permanent magnet materials and their processing methods. In Ahmed A. El-Gendy, José M. Barandiarán, and Ravi L. Hadimani, editors, *Magnetic Nanostructured Materials*, Micro and Nano Technologies, pages 157–198. Elsevier, (2018). ISBN 978-0-12-813904-2. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813904-2.00006-1>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128139042000061>.
- [11] McCallum-R.W. Anderson I.A. et al Kramer, M.J. Prospects for non-rare earth permanent magnets for traction motors and generators. *SpringerLink*, (2012). doi: <https://doi.org/10.1007/s11837-012-0351-z>.
- [12] Fernández R. Ranking de los países con mayores reservas de tierras raras en 2022. *Statista*, (2022). URL <https://es.statista.com/estadisticas/635934/reservas-mundiales-de-tierras-raras-por-paises/>.
- [13] Kōno H. On the ferromagnetic phase in manganese-aluminum system. *The Physical Society of Japan*, (1958). doi: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.13.1444>.
- [14] Hailiang Fang, Sofia Kontos, Jonas Ångström, Johan Cedervall, Peter Svedlindh, Klas Gunnarsson, and Martin Sahlberg. 'Directly obtained τ -phase MnAl, a high performance magnetic material for permanent magnets'. *Journal of Solid State Chemistry*, (2016). doi: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.02.031>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459616300548>.
- [15] Q. Zeng, I. Baker, J.B. Cui, and Z.C. Yan. Structural and magnetic properties of nanostructured Mn–Al–C magnetic materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (2007). doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.05.032>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885306008754>.
- [16] J. S. Trujillo Hernandez, J. A. Tabares Giraldo, and G. A. Pérez Alcazar. *Imanes permanentes libres de tierras raras: Aleación basada en MnAlC, MnAlCTi y MnAlC/Fe*. PhD thesis, Universidad del Valle, (2019). URL <http://hdl.handle.net/10893/14404>.
- [17] Nourallah A. S., Seyyed Ebrahimi S. A., Lalegani Z., and Hamawandi B. Reverse magnetization behavior investigation of Mn-Al-C-(α -Fe) nanocomposite alloys with different α -Fe content using first-order reversal curves analysis. *MDPI*, (2022). doi: <https://doi.org/10.3390/nano12193303>.
- [18] Mishima T. and Yodobashi-Ku. Permanent magnet containing copper. *Driving ip forward (FPO)*, 1936. URL <https://www.freepatentsonline.com/2027997.pdf>.
- [19] Dilip K. Das, Albert Gale, D. Jonquin, A. Kelley, and Leonard Lesensky. Manufacturing Methods for Samarium Cobalt Magnets. *Defense Technical Information Center*, (1971).
- [20] M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, Y. Matsuura, and K. Hiraga. Permanent magnet materials based on the rare earth-iron-boron tetragonal compounds. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1984. doi: 10.1109/TMAG.1984.1063214.

-
- [21] Rial Rodríguez J. and Bollero Real A. *Isotropic nanocrystalline MnAl(C) permanent magnet powder*. PhD thesis, UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID, (2019).
- [22] TESCHLER L. Basics of designing with permanent magnets. *spontaneous materials*, (2016).
- [23] Wei Lu, Junchao Niu, Taolei Wang, Kada Xia, Zhen Xiang, Yiming Song, Zhongliang Mi, Weifang Zhang, Wei Tian, and Yan Yan. Phase transformation kinetics and microstructural evolution of MnAl permanent magnet alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, (2016). doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.285>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838816320187>.
- [24] Ralph Skomski and J. M. D. Coey. Giant energy product in nanostructured two-phase magnets. *Phys. Rev. B*, (1993). doi: 10.1103/PhysRevB.48.15812. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.48.15812>.
- [25] McAlister A.J. and Murray J.L. The (AlMn) Aluminum-Manganese system. *Phase Equilibria*, (1987). doi: <https://doi.org/10.1007/BF02893153>.
- [26] J. M. D. Coey. New permanent magnets; manganese compounds. *Condensed Matter*, (2014). doi: 10.1088/0953-8984/26/6/064211.
- [27] Martínez Sánchez H., Gámez J. D., Valenzuela J.L., Marin L., Rodriguez L.A., and Tabares J. Optimized route for the fabrication of MnAlC permanent magnets by arc melting. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*, (2022). doi: DOI:10.3390/molecules27238347.
- [28] Tang Nguyen V. and Calvayrac F. and Bajorek A. Randrianantoandro N. Mechanical alloying and theoretical studies of MnAl(C) magnets. *Magnetism and Magnetic Materials*, (2018). doi: doi:10.1016/j.jmmm.2018.05.001.
- [29] Martínez Sánchez H., Zamora L. E., Trujillo Hernández J.S., and Pérez Alcázar G.A. 'Evidence of exchange coupling in τ -MnAlC/FeCo system'. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (2019). doi: DOI:10.1016/j.jmmm.2018.10.069.
- [30] Qian Hui-Dong., Z. P. Z. Si, Chul-Jin Choi, Jihoon Park, and Kyung Mox cho. Phase transformation and magnetic properties of MnAl powders prepared by elemental-doping and salt-assisted ball milling. *American Institute of Physics (AIP)*, (2018). doi: DOI: 10.1063/1.5007176.
- [31] Crisan A.D., Vasiliu F., Nicula R., Barthä C., Mercioniu I., and Crisan O. Thermodynamic, structural and magnetic studies of phase transformations in MnAl nanocomposite alloys. *Materials Characterization*, (2018). doi: DOI:10.1016/j.matchar.2018.03.034.
- [32] Griffiths D.J. *Introduction to Electrodynamics*. India: Cambridge University Press, (2017).

- [33] Correa Roza J. C. Caracterización del Fe_3Sn y Fe_3Sn_2 usando DRX, espectrometría Mössbauer y simulación computacional de propiedades magnéticas de una muestra con estructura hexagonal. (2018). URL <https://hdl.handle.net/10893/15628>.
- [34] Serway Raymond A. *Electricidad y magnetismo*. México, International Thompson Sapin Paraninfo, S.A., (2004).
- [35] E. Du Trémolet de Lacheisserie, D. Gignoux, and M. Schlenker. *Magnetism*. Number v. 1 in Collection Grenoble Sciences. Springer, 2005. ISBN 9780387229676.
- [36] Trejo Garmendia L.E., PhD. Alva Salazar H.E., and PhD Martínez Hernández A.L. Síntesis y caracterización de nanocompuestos magnéticos de hierro, (2009).
- [37] C. Kittel, J.A. Peris, and J. De La Rubia Pacheco. *Introducción a la física del estado sólido*. Reverte, 2012. ISBN 9788429190731.
- [38] Escobar M.A. and Alatorre M. Medición de susceptibilidad magnética χ de materiales. Technical report, Laboratorio de propiedades magnéticas de materiales, Centro Nacional de Metrología (CENAM), (2005).
- [39] Charrouf T. Principales comportamientos magnéticos de materiales semiconductores. *Steemit*, (2017).
- [40] Fernández J.C. *Ingeniería electromagnética*. EUDEBA - FACULTAD DE INGENIERÍA UBA, (2013).
- [41] J. M. D. Coey. *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge University Press, (2010).
- [42] L. H. Lewis and F. Jiménez-Villacorta. *Perspectives on permanent magnetic materials for energy conversion and power generation*. Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 44, no. S1, pp. 2–20, (2013). doi: 10.1007/s11661-012-1278-2.
- [43] Aarti Kumari, Manish Kumar Sinha, Swati Pramanik, and Sushanta Kumar Sahu. Recovery of rare earths from spent NdFeB magnets of wind turbine: Leaching and kinetic aspects. *Waste Management*, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.01.033>.
- [44] A. J. J. Koch, P. Hokkeling, M. G. v. d. Steeg, and K. J. de Vos. New material for permanent magnets on a base of Mn and Al. *Journal of Applied Physics*, (1960). doi: [doi:10.1063/1.1984610](https://doi.org/10.1063/1.1984610).
- [45] Wei Lu, Junchao Niu, Taolei Wang, Kada Xia, Zhen Xiang, Yiming Song, Hong Zhang, Satoru Yoshimura, and Hitoshi Saito. Low-energy mechanically milled τ -phase MnAl alloys with high coercivity and magnetization. *Journal of Alloys and Compounds*, (2016). doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.098>.
- [46] Anurag Chaturvedi, Rumana Yaqub, and Ian Baker. A comparison of τ -MnAl particulates produced via different routes. *Journal of Physics: Condensed Matter* 26(6):064201, (2014). doi: DOI:10.1088/0953-8984/26/6/064201.

- [47] V. Pacheco, B. Skårman, F. Olsson, D. Karlsson, H. Vidarsson, and M. Sahlberg. Additive manufacturing of MnAl(C)-magnets. *Alloys* 2023, 2(2), 100-109, (2023). doi: DOI:10.3390/alloys2020007.
- [48] C. Yanar, J. M. K. Wiezorek, W. A. Soffa, and V. Radmilovic. Massive transformation and the formation of the ferromagnetic $L1_0$ phase in manganese-aluminum based alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, (2002). doi: DOI:10.1007/s11661-002-0363-3.
- [49] A. McAlister and J. Murray. Journal of phase equilibria. 8(5), 438-447, (1987).
- [50] Junwei Tong, Yuxuan Feng, Fubo Tian, Lianqun Zhou, Gaowu Qin, and Xianmin Zhang. Unusual interfacial magnetic interactions for τ -MnAl with Fe(Co) atomic layers. *Physical Chemistry Chemical Physics* 21(5), (2019). doi: DOI:10.1039/C8CP06599C.
- [51] Hui-Dong Qian, P. Z. Si, Chul-Jin Choi, Jihoon Park, and Kyung Mox Cho. Phase transformation and magnetic properties of MnAl powders prepared by elemental-doping and salt-assisted ball milling. *AIP Advances* 8(5):056216, (2018). doi: DOI:10.1063/1.5007176.
- [52] Van Tang Nguyen, Frédéric Mazaleyrat, and Nirina Randrianantoandro. Investigation of Mn-Fe magnetic interaction in mechanically alloyed Fe doped-MnAlC by ^{57}Fe mössbauer spectrometry. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (2023). doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.170437>.
- [53] Tang Van Nguyen, F. Mazaleyrat, Florent Calvayrac, Quang Minh Ngo, and Nirina Randrianantoandro. Investigation on magnetic properties of mechanically alloyed τ -MnAlC with Fe addition. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (2021). doi: DOI:10.1016/j.jmmm.2021.168892.
- [54] Tabares J y Pérez Alcázar G. Trujillo Hernández, J. Efecto del Ni y el Co en las propiedades magnéticas y estructurales de imanes permanentes nano-estructurados de NdFeB. <http://hdl.handle.net/10893/8760>, (2015).
- [55] Ocampo Andres D. Caracterización estructural, morfologica e hiperfina de cintas de $la(fe, si, ti)_{13}$ para aplicaciones de refrigeración magnética. *Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Departamento de Física*, (2023).
- [56] A. Rosales Rivera N. A. Sanin J. A. Restrepo, O. E. Patiño. Desarrollo de un magnetómetro de muestra vibrante. *Revista de la Sociedad Colombiana de Física, ISSN-e 0120-2650, Vol. 38, N° 1*, (2006).
- [57] Íñigo de Loyola Chacartegui Rojo et al. Diseño y construcción de un magnetómetro de muestra vibrante. (2021).
- [58] Universidad politécnica de Madrid. Sistema de caracterización magnética (vibrating sample magnetometer: Vsm). <http://www.isom.upm.es/>, (2006).

- [59] J. S. Trujillo Hernandez, L. G. Marshall F. Maccari, Jesús A. Tabares, and G. A. Pérez Alcázar. Exchange coupling in MnAlC/ α -Fe nanocomposite magnets. *SpringerLink*, (2018). doi: <https://doi.org/10.1007/s10948-018-4661-4>.
- [60] W. Thongsamrit, T. Charoensuk, P. Saetang, P. Jantaratana, Ch. Ruttanapun, and S. Chitnarong. Effects of carbon doping and annealing temperature on magnetic MnAl powders and MnAl polymeric composites. *MDPI*, (2021). doi: <https://doi.org/10.3390/app11052067>.
- [61] Van Tang Nguyen, Frédéric Mazaleyrat, Florent Calvayrac, Quang Minh Ngo, and Nirina Randrianantoandro. Investigation on magnetic properties of mechanically alloyed τ -MnAlC with Fe addition. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (2022). doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168892>.