

**IMANES PERMANENTES LIBRES DE TIERRAS RARAS:
ALEACION BASADA EN MnAlC , MnAlCTi y MnAlC/Fe**

JUAN SEBASTIAN TRUJILLO HERNANDEZ

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
SANTIAGO DE CALI
2018

**IMANES PERMANENTES LIBRES DE TIERRAS RARAS:
ALEACION BASADA EN MnAlC , MnAlCTi y MnAlC/Fe**

JUAN SEBASTIAN TRUJILLO HERNANDEZ

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

Director: JESUS ANSELMO TABARES, Ph. D.

Codirector: GERMAN A. PEREZ ALCAZAR, Ph. D.

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
SANTIAGO DE CALI
2018**

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA ACADEMICO DE DOCTORADO EN
CIENCIAS-FÍSICA

JUAN SEBASTIAN TRUJILLO HERNANDEZ

**IMANES PERMANENTES LIBRES DE TIERRAS RARAS:
ALEACION BASADA EN MnAlC, MnAlCTi y MnAlC/Fe**

Tema y palabras claves

- Imanes permanentes MnAlC, MnAlCTi y MnAlC/Fe
- Fundición en Horno de Arco
- Melt Spinning
- Difracción de Rayos X
- Espectroscopia Mössbauer
- Magnetometría de Muestra Vibrante
- Nuevos Materiales Magnéticos.

SANTIAGO DE CALI
2018

*A Dios, a la virgen, a mi familia, a mis directores
Jesús A. Tabares, German A. Pérez Alcázar y a todos los
miembros del grupo Mössbauer (GMTF).
Por su apoyo incondicional a lo largo de mi carrera.*

AGRADECIMIENTOS

A Dios y a la Virgen por permitirme llegar a este momento tan especial en mi vida y ver culminado un sueño.

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

A mis directores de trabajo de grado los Doctores Jesús A. Tabares y German A. Pérez Alcázar, quienes creyeron en mí y estuvieron presentes apoyándome en los avances y tropiezos de este trabajo y me permitieron a través de su apoyo atravesar fronteras que me ayudaron a conocer nuevas universidades e institutos de investigación en el mundo, enseñándome a ser 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, Jeferson Piamba, Eduardo Ruiz y a todos los integrantes del grupo 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.

A la Profesora Laura H. Lewis, por darme la oportunidad de hacer mi pasantía (6 meses) en su grupo de investigación en Northeastern University en Boston, EE.UU., y siempre brindarme su consejo y ayuda para clarificar este trabajo de investigación. A los Doctores Luke G. Marshall, y Ana María Montes, y a los compañeros y colegas de laboratorio Ian McDonald y Brian Lejeune por su amistad y por instruirme durante mi proceso de formación en Estados Unidos.

Al Profesor Oliver Gutfleisch, por darme su confianza y permitirme estar en su grupo de investigación en Technische Universität Darmstadt en Alemania, por un (1) año trabajando y aprendiendo más y más acerca de nuevos tópicos en imanes permanentes, ayudándome a enriquecer más mi trabajo de doctorado. Al Profesor Konstantine Skokov, por ayudarme a clarificar metas en mi trabajo. Al Doctor Semih Ener (Dr. E), por ser mi jefe, mi guía, mi amigo, mi consejero y mi apoyo durante este tiempo en Alemania. A los colegas y amigos de laboratorio: Maija, Fernando, Max, Leo, Dimitri, Stefan, Bahar, Andreas, Tim, Lukas, Kilian y demás compañeros por compartir su amistad y momentos memorables en la Universidad y en Alemania.

Al profesor George Hadjipanayis, por sus consejos, enseñanzas y guía durante el desarrollo de este trabajo en EE.UU. y Alemania.

Al profesor Kieran Flanagan y a mi amigo el Doctor Ronald F. García, por recibirme, acogermé y darme la oportunidad de trabajar en el CERN en Suiza, en nuevos tópicos de la física y en experimentos que nunca antes había imaginado.

A mis amigos y compañeros de carrera: Angélica, Mario, Alejandro, Brayan, Cristian y un especial agradecimiento a Diego Rengifo y a Luz González por creer en mí y siempre ayudarme y apoyarme desde el inicio de mi carrera.

Finalmente agradezco a la Universidad del Valle y al Departamento de Física por todas las cosas que me han dado a lo largo de todos estos años, mientras hacia mi Pregrado, mi Maestría y ahora terminando mi Doctorado. A COLCIENCIAS por el apoyo económico en mi doctorado, a EU-Project INAPEM - Marie Skłodowska-Curie Actions, named Research and Innovation Staff Exchange (RISE) Call: H2020-MSCA-RISE-2015, por financiar mis pasantías en las diferentes universidades e institutos en Europa como: Technische Universität Darmstadt – Alemania, Amen

Technologies – Grecia y la Universidad del País Vasco – España, a la Vicerrectoría de Investigaciones y al CENM por el apoyo económico parcial a este trabajo.

RESUMEN

Se realizó la caracterización estructural, magnética y calorimétrica por medio de Difracción de Rayos-X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Espectrometría Mössbauer (EM), y Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM), de los sistemas $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$, $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}/Fe$, y $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ % atómico de Ti.

Las muestras se prepararon mediante fundición en horno de arco 4 veces para garantizar la homogenización de las muestras y posteriormente se realizó melt-spinning a diferentes velocidades (10, 20, 30, 40 y 50 m/s) a una presión de 400/450 mbar. Los patrones de difracción de rayos X nos permiten identificar que tanto el contenido de carbono como el dopaje con Ti ayuda a estabilizar la fase (ϵ) después de hacer melt-spinning y la fase τ después de hacer tratamiento térmico entre 500-550°C. Adicionalmente, debido a que la fase τ es metaestable, para tratamientos entre 450-500°C, aparecen fases minoritarias como la fase β -Mn y la fase γ_2 -Mn, las cuales son paramagnéticas. Además, se encontró que el parámetro de red a y c y el volumen de la celda unitaria no presentan alguna tendencia general a cambiar con la concentración de titanio.

Los resultados magnéticos obtenidos por magnetometría de muestra vibrante indican que todas las muestras dopadas con titanio e hierro presentan un comportamiento de material magnético duro, pero la adición de hierro disminuye el campo coercitivo de la aleación (de 1600 a 514 Oe para el 20% wt. de Fe) mientras que la magnetización de saturación es la única propiedad magnética que se favorece con la adición de hierro (de 88 a 141 emu/g). Estudios de Thamm-Hesse para las curvas de histéresis de la muestra dopadas con hierro muestran la interacción intercambio magnético como la interacción predominante en la muestra.

Los resultados de microscopia electrónica de barrido (SEM), y análisis de EDX de todas las muestras dopadas con Ti y Fe indican que las muestras son homogéneas en composición y no presentan en gran medida fases secundarias como la fase β -Mn y la fase γ_2 -Mn.

En síntesis, la inclusión de Fe en las muestras del sistema $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}/Fe$, permite obtener un sistema nanoestructurado con interacción de intercambio magnético como mecanismo dominante. La presencia del Fe deteriora el comportamiento en el campo coercitivo aunque se mejora sustancialmente el valor de la saturación. Por otro lado, la inclusión de Ti en el sistema $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0, 0.5, 1.0, 1.5$ % atómico de Ti, permite la obtención de un sistema nanoestructurado con mejores propiedades magnéticas tanto en la coercitividad como en la saturación.

ABSTRACT

Structural, magnetic and calorimetric characterization was carried out by X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Mössbauer Spectrometry (MS), and Vibrating Sample Magnetometry (VSM), in the systems $\text{Mn}_{54.3}\text{Al}_{44}\text{C}_{1.7}$, $\text{Mn}_{54.3}\text{Al}_{44}\text{C}_{1.7}/\text{Fe}$, and $\text{Mn}_{(53.3-x)}\text{Al}_{45}\text{C}_{1.7}\text{Ti}_x$, with $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ atomic % of Ti.

The samples were prepared by arc melting in Ar atmosphere. The alloys were melting 4 times to ensure the homogenization of the samples, and subsequently melt spinning was performed at different wheel speed (10, 20, 30, 40, and 50 m/s), and at a pressure of 400/450 mbar. The X-ray diffraction patterns allow us to identify that the carbon and titanium content help to stabilize the ε -phase after melt-spinning, and the τ -phase after heat treatment between 500-550°C. On the other hand, the τ -phase is metastable, and heat treatments between 450-500°C, promotes secondary phases like β -phase and γ_2 -phase which are paramagnetic. Additionally, it was found that the lattice parameter a and c and the volume of the unit cell do not show any general tendency to change with the titanium concentration.

The magnetic results obtained by vibrating sample magnetometry indicate that all samples doped with titanium and iron have a hard-magnetic material behavior, but the addition of iron decreases the coercive field of the alloy (from 1600 to 514 Oe for 20 wt% of Fe), while saturation magnetization is the only magnetic property that increases with the addition of iron (from 88 to 141 emu/g). Thamm-Hesse studies for the hysteresis loop of the sample doped with Fe show the magnetic exchange interaction as the predominant interaction in the sample.

The results of scanning electron microscopy (SEM), and EDX analysis of all samples doped with Ti and Fe indicate that the samples are homogeneous in composition and

do not present secondary phases in large quantities such as the β -phase and the γ_2 -phase.

In summary, the inclusion of Fe in the samples of the $\text{Mn}_{54.3}\text{Al}_{44}\text{C}_{1.7}/\text{Fe}$ system, allows to obtain a nanostructured system with magnetic exchange interaction as the dominant mechanism. The presence of Fe reduces the value in the coercive field but increases the value of the saturation magnetization. On the other hand, the inclusion of Ti in the $\text{Mn}_{(53.3-x)}\text{Al}_{45}\text{C}_{1.7}\text{Ti}_x$ system, with $x = 0, 0.5, 1.0, 1.5$ at.% of Ti, allows to obtain a nanostructured system with better magnetic properties in the coercive field as in the saturation magnetization.

TABLA DE CONTENIDO

	Resumen	
	Abstract	
1.	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Breve Historia del Desarrollo de Imanes Permanentes	1
1.2	Problemas Socioeconómicos de los Imanes Permanentes que Contienen Tierras Raras y Nuevos Imanes Libres de Tierras Raras	3
1.3	Propósito del Trabajo	8
2.	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	12
2.1	Introducción al Magnetismo	12
2.2	Formas de Magnetismo	14
2.2.1	Diamagnetismo	14
2.2.2	Paramagnetismo	16
2.2.3	Ferromagnetismo y Antiferromagnetismo	17
2.2.4	Curva de Bethe-Slater	20
2.3	Respuesta a la Aplicación de un Campo Magnético	21
2.3.1	Ciclo de Histéresis	21
2.3.2	Interacciones Magnéticas y Gráficos de Thamm-Hesse	23
2.3.3	Clasificación de los Materiales Magnéticos	25
2.3.3.1	Materiales Magnéticos Blandos	25
2.3.3.2	Materiales Magnéticos Duros	26
2.4	Características de los Imanes Permanentes de MnAl	27
2.4.1	Estudios Estructurales y Magnéticos del sistema MnAl	28
3.	TECNICAS DE CARACTERIZACION ESTRUCTURAL Y MAGNETICA	36
3.1	Difracción de Rayos X	36

3.1.1	Ley de Bragg	36
3.1.2	Difractometro de Polvo	38
3.1.3	Características de la Difracción	39
3.2	Espectrometría Mössbauer	39
3.2.1	Interacciones Hiperfinas	40
3.2.1.1	Interacciones Eléctricas	40
3.2.1.2	Interacciones Magnéticas	45
3.2.2	Espectrómetro Mössbauer	49
3.3	Magnetometría de Muestra Vibrante	50
3.3.1	Magnetómetro de Muestra Vibrante	50
3.3.2	Características de la Magnetometría	52
3.4	Microscopia Electrónica de Barrido	52
3.4.1	Características de la Microscopia Electrónica	52
3.5	Proceso Experimental	54
3.5.1	Fundición en Horno de Arco	54
3.5.1.1	Horno de Arco	55
3.5.2	Solidificación Rápida: Melt-Spinning	55
3.5.2.1	Descripción del Proceso de Enfriamiento Ultrarrápido	55
3.5.2.2	Descripción de la Técnica de “Melt-Spinning” y Parámetros que Intervienen	56
3.5.3	Aleamiento Mecánico	58
3.5.3.1	Molino Planetario	59
3.5.3.2	Cryomolino	60
3.5.3.3	Características del Aleamiento	61
3.5.4	Preparación de las Muestras	62
4.	RESULTADOS Y DISCUSION	66
4.1	Sistema $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$	66
4.1.1	Difracción de Rayos X	66
4.1.1.1	Dependencia con el tiempo de tratamiento térmico del parámetro de	

	red, el porcentaje de fase, el volumen de la celda y el tamaño de cristalito de la aleación $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$	68
4.1.2	Magnetometría de Muestra Vibrante	72
4.1.2.1	Dependencia del campo coercitivo, la magnetización remanente y el $(BH)_{max}$ con el tiempo de tratamiento térmico	74
4.1.3	Microscopia Electrónica de Barrido	76
4.2	Sistema $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}/\alpha\text{-Fe}$	79
4.2.1	Difracción de Rayos X	79
4.2.2	Calorimetría Diferencial de Barrido	79
4.2.3	Microscopia Electrónica De Barrido	82
4.2.4	Magnetometría De Muestra Vibrante	84
4.2.4.1	Ciclos de Histéresis	84
4.2.4.2	Análisis de Thamm-Hesse	85
4.2.5	Espectrometría Mössbauer	87
4.3	Sistema $Mn_{(53.3-X)}Al_{45}C_{1.7}Ti_X$ con $X = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5\%$ atómico de Ti	89
4.3.1	Difracción de Rayos X	89
4.3.1.1	Dependencia de la velocidad con el parámetro de red, el volumen de la celda y el tamaño de cristalito de la aleación $Mn_{(53.3-X)}Al_{45}C_{1.7}Ti_X$ con $X = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5\%$ atómico de Ti	94
4.3.1.2	Dependencia del cambio de estructura cristalina con el tratamiento térmico de la aleación $Mn_{(53.3-X)}Al_{45}C_{1.7}Ti_X$ con $X = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5\%$ atómico de Ti	99
4.3.2	Magnetometría De Muestra Vibrante	102
4.3.2.1	Ciclos de Histéresis	102
4.3.2.2	Dependencia del campo coercitivo, la magnetización remanente, la magnetización de saturación y el $(BH)_{max}$ con la inclusión de Ti.	105
4.3.2.3	Dependencia de la magnetización como función de la temperatura	108
4.3.3	Microscopia Electrónica de Barrido	110

5.	CONCLUSIONES	119
	PERSPECTIVAS	124
	ARTICULOS PUBLICADOS Y RECONOCIMIENTOS	126

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Breve Historia del Desarrollo de Imanes Permanentes

Los imanes permanentes son materiales magnéticos duros con altas propiedades magnéticas permanentes. Es difícil desmagnetizarlos, por lo tanto se utilizan en aplicaciones donde se requiere altos valores de coercitividad y remanencia. Algunas de las aplicaciones de estos imanes pueden ser en motores eléctricos, generadores, transformadores, relojes, grabadoras, micrófonos, discos duros, altavoces, turbinas eólicas, aplicaciones militares, entre otros [1.1, 1.2, 1.3]. 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 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 hierro (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, 1.3, 1.4].

Los imanes permanentes han evolucionado desde el Alnico hasta los imanes de tierra-rara de SmCo_5 y los recientemente descubiertos superimanes de NdFeB [1.5, 1.6, 1.7]. 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" son 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 60MGOe. 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 Problemas Socioeconómicos de los Imanes Permanentes que Contienen Tierras Raras y Nuevos Imanes Libres de Tierras Raras

Hoy en día, la mayoría de los imanes permanentes convencionales consisten en elementos de tierras raras (RE), especialmente Neodimio (Nd) y Samario (Sm). En los últimos años, ha habido varias dificultades en la obtención comercial y el uso de los elementos RE. La mayoría de las reservas mundiales están ubicadas en un solo país (China, ver figura 1.1 [1.3, 1.5, 1.7, 1.8, 1.9]) y debido a restricciones en los montos de exportación y demás limitaciones, hacen que estos elementos no estén fácilmente disponibles y las dificultades en la exportación de estos elementos también afectan sus precios lo que lo hacen más costosos (ver figura 1.2) [1.7, 1.9]. Sin embargo, la demanda y las aplicaciones de los imanes permanentes de alto rendimiento están creciendo y al mismo tiempo, el suministro de elementos de tierras raras es limitado. Se espera que la demanda mundial de elementos de tierras raras crezca un 8-11% por año, lo cual excede la capacidad de producción actual (ver figura 1.3) [1.9]. El costo de estos elementos por lo tanto, es alto y volátil, siempre que no se cumpla la demanda. Esta propiedad hace que el costo de los imanes permanentes basados en tierras raras sea alto y volátil también. No obstante, las recientes presiones socioeconómicas asociadas con los suministros mundiales de RE han hecho necesario explorar nuevas rutas para el desarrollo de materiales magnéticos permanentes alternativos y que sean económicamente viables. Por lo tanto, el desarrollo de un imán permanente RE-libre o la mejora de uno existente se han convertido en un tema de investigación muy importante recientemente. Hay algunos imanes permanentes existentes, es decir, Alnico y ferritas, que están disponibles para ser utilizados en el mercado. Sin embargo, parece existir una gran brecha entre las propiedades magnéticas de los imanes permanentes libres de tierras raras (RE-libres) convencionales y los imanes permanentes RE. Aunque parece muy difícil alcanzar las

propiedades magnéticas de los imanes permanentes que contienen elementos RE, puede ser posible producir un imán permanente con propiedades más altas que los imanes permanentes convencionales RE-libres. La aleación de manganeso-aluminio (Mn-Al) es un candidato muy prometedor, que tiene un potencial para poseer propiedades magnéticas más altas que los imanes permanentes RE-libres convencionales [1.7, 1.8, 1.10].

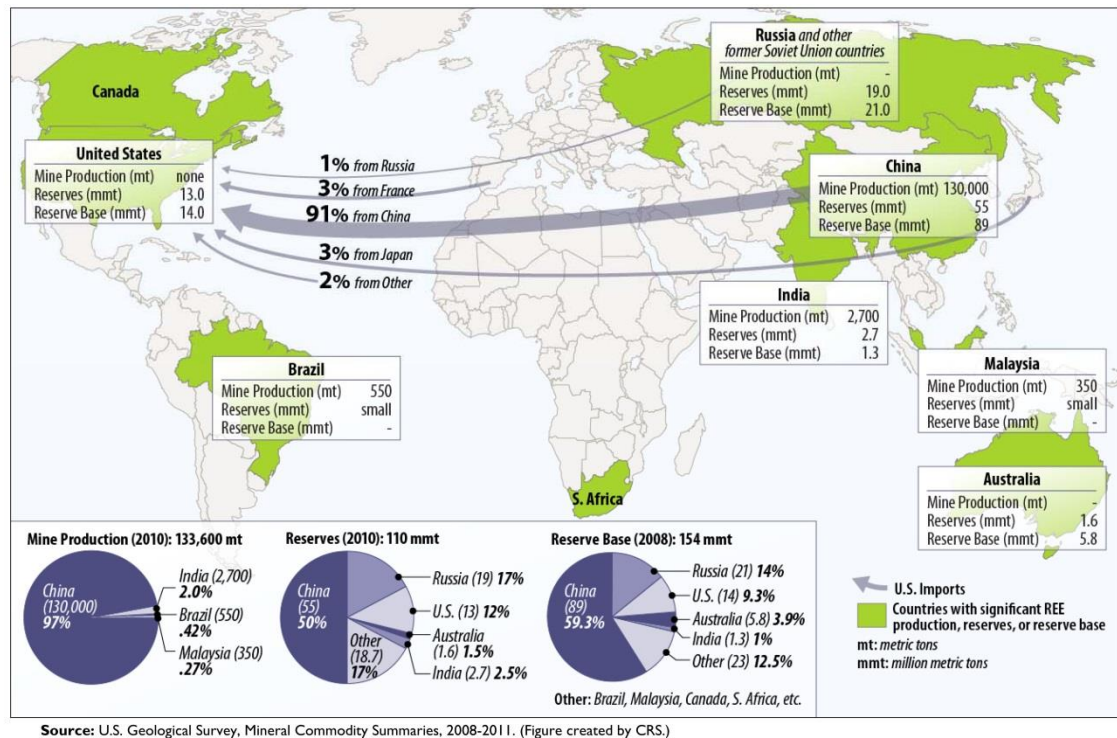


Fig. 1.1. Reservas de elementos de tierras raras en el mundo.

Esta aleación tiene una fase ferromagnética metaestable, que se produce debido a las transformaciones de fase de estado sólido. Existen algunos estudios para estabilizar esta fase τ , la cual se origina a partir de la fase ϵ de alta temperatura. Sin embargo, ni la fase ϵ ni las fases estables (β y γ_2) alrededor del rango de composición de formación de fase τ muestran un comportamiento ferromagnético [1.3, 1.7, 1.9, 1.10, 1.11, 1.12, 1.13]. Por lo tanto, la composición y las transformaciones de fase son críticas para esta aleación de imán potencialmente permanente.

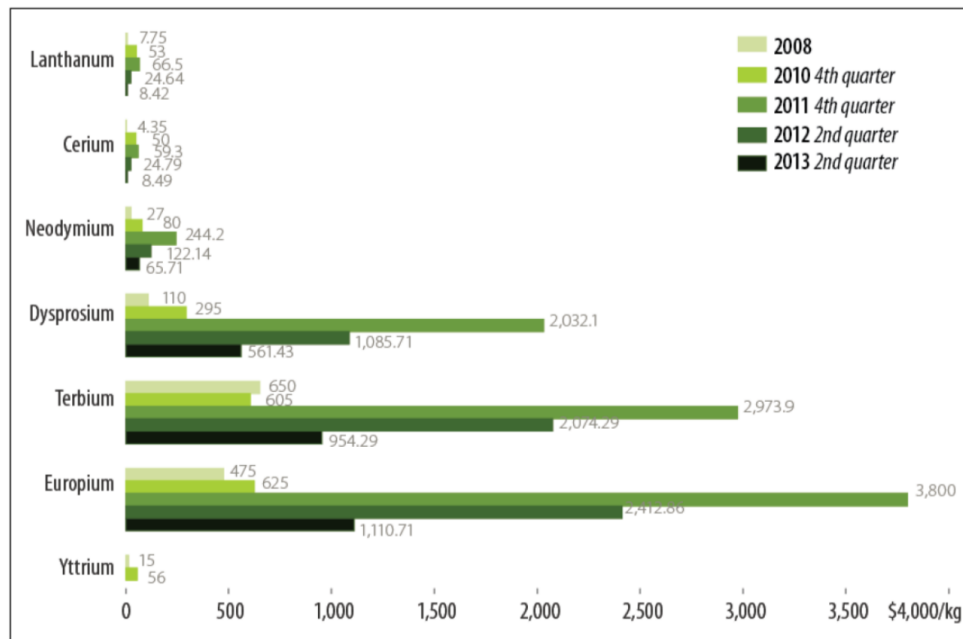


Fig. 1.2. Precios de algunos elementos de tierras raras.

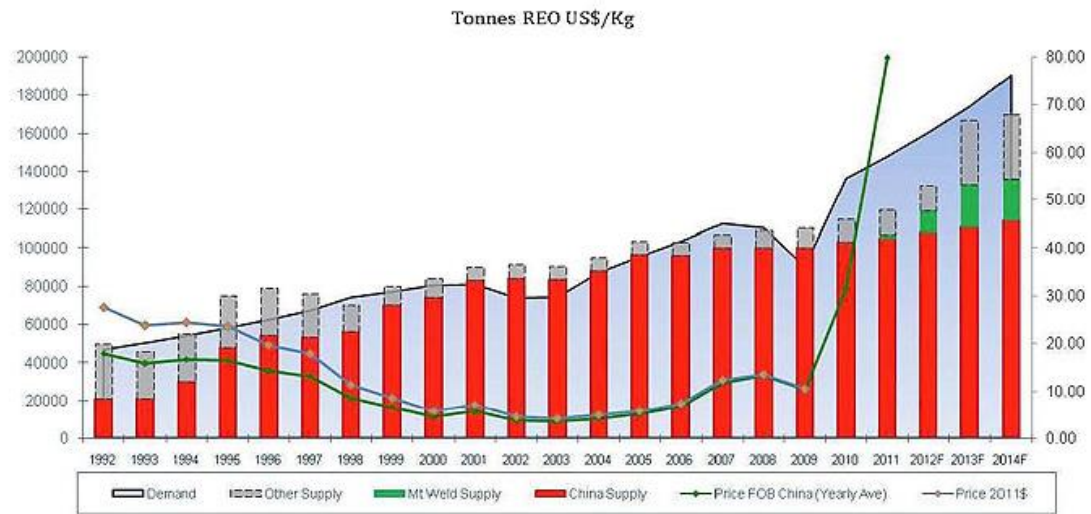


Fig. 1.3. Producción y demanda de elementos de tierras raras.

El Manganese-Aluminio (MnAl) tiene atractivas propiedades magnéticas y los elementos no están limitados. Esto puede hacer que el costo de fabricar un Imán

permanente con estos elementos sea razonable. Se ha calculado que la densidad de energía máxima teórica del $Mn_{50}Al_{50}$ es de 12,64 MGOe, la cual es superior a algunos RE-libres [1.8, 1.14]. Por lo tanto, la aleación de MnAl tiene potencial para estar en el mismo rango de densidad de energía que el mejor de los Alnicos, como se ve en la figura 1.4 [1.15].

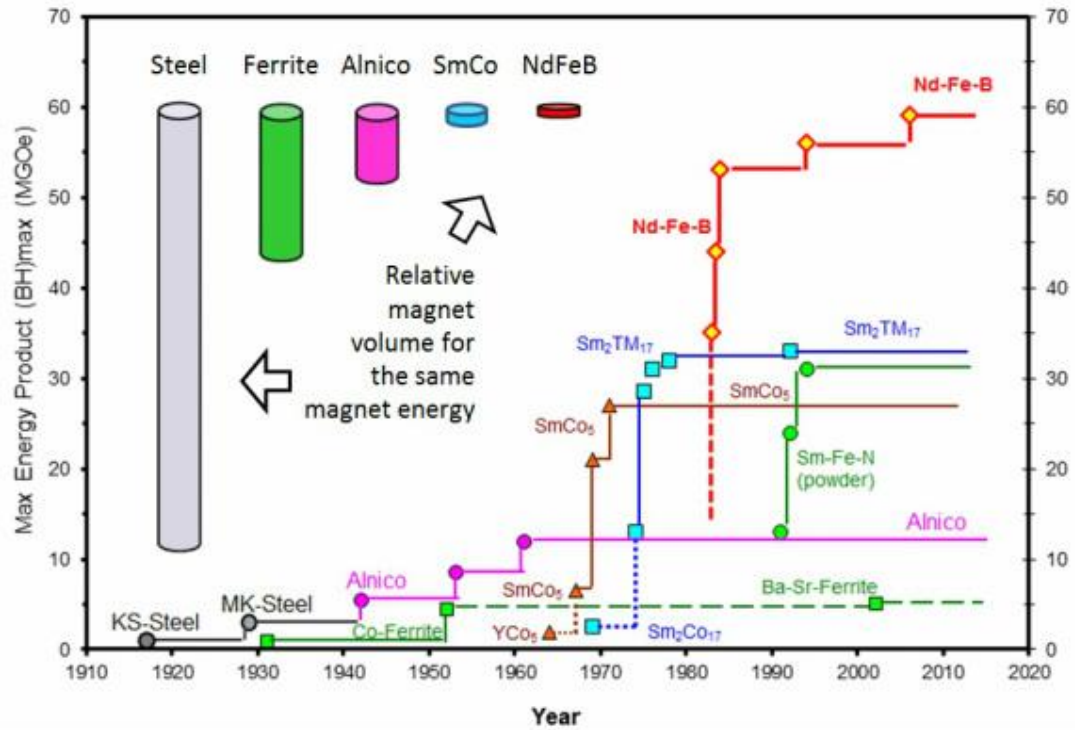


Fig. 1.4. Producto máximo de energía $(BH)_{max}$ de algunos imanes permanentes.

El costo de la materia prima para MnAl es mucho menor que el de Alnicos y se encuentra en el mismo rango que las ferritas [1.3, 1.9, 1.16, 1.17]. La fase ferromagnética τ -MnAl (estructura $L1_0$, grupo espacial $P4/mmm$), es metaestable y puede descomponerse en fases no magnéticas como las fases β y γ_2 , como se ilustra en el diagrama de fase del MnAl (ver figura 1.5 [1.3]).

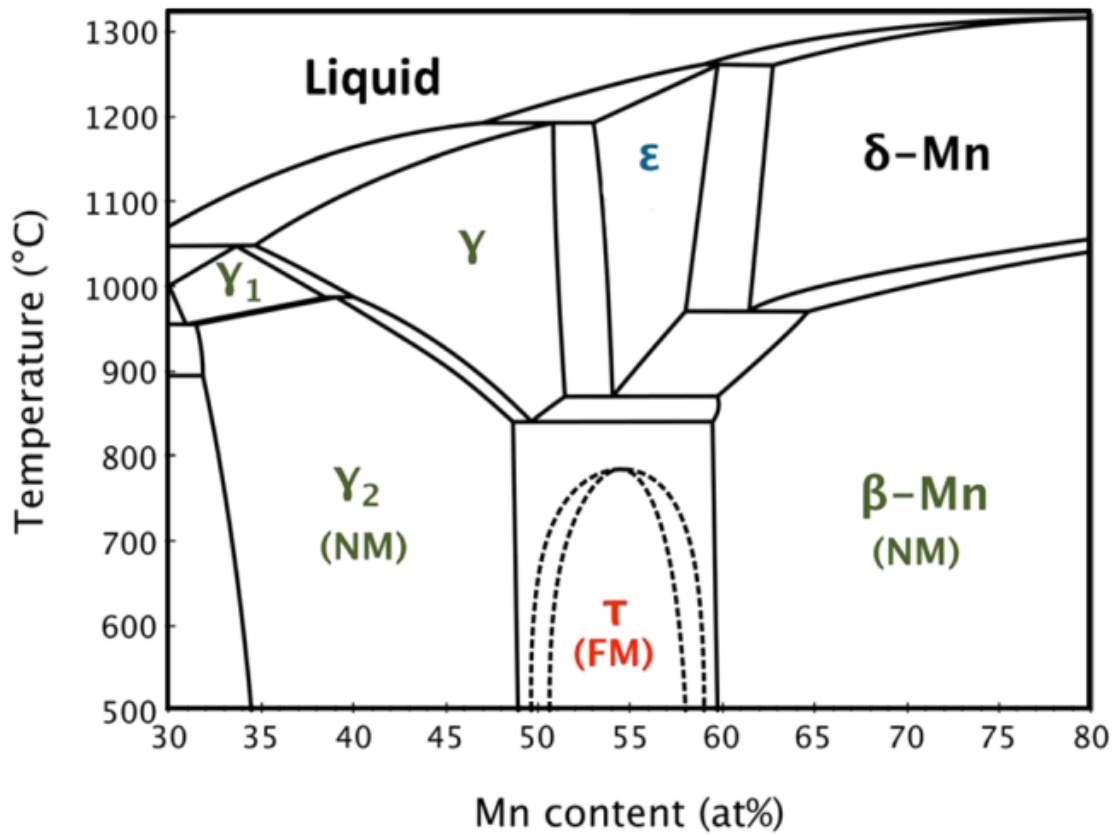


Fig. 1.5. Diagrama de fase parcial del sistema Mn-Al. (NM: no magnética, FM:ferromagnética)

Mediante la adición de carbono, se mejora la estabilidad de la estructura $L1_0$, puesto que los átomos de carbono se posicionan intersticialmente dentro de esta estructura [1.18, 1.19, 1.20, 1.21, 1.22]. Los métodos comúnmente usados para sintetizar la fase τ -MnAl son: fundición de arco, fundición por inducción, aleamiento mecánico, atomización de gases o melt-Spinning [1.23, 1.24, 1.25, 1.26, 1.27, 1.29, 1.30, 1.31, 1.32]. La razón de esto, es que no hay una síntesis estándar, porque además de sólo adquirir la fase τ -MnAl, la microestructura también influye en las propiedades magnéticas. Algunas rutas de síntesis pueden resultar más ventajosas cuando se utiliza una técnica de procesamiento específica después de la síntesis del material.

1.3 Propósito del Trabajo

Una solución a los aspectos y resultados preliminares descritos animan a la realización del trabajo que se presenta, en el cual se busca incluir cantidades de Ti, y así estudiar el efecto de esta sustitución en las propiedades magnéticas del material. Además, un estudio similar se pretende llevar a cabo realizando un nanocompuesto entre MnAlC y Fe, con el fin de realizar un imán permanente con altos valores en coercitividad y remanencia. Así, el presente trabajo es una continuación de anteriores trabajos que buscan mejorar los imanes permanentes, que aquellos que se encuentran en el mercado.

Concretamente, la presente propuesta pretende producir muestras de $\text{Mn}_{54.3}\text{Al}_{44}\text{C}_{1.7}$, $\text{Mn}_{(53.3-x)}\text{Al}_{45}\text{C}_{1.7}\text{Ti}_x$ y $\text{Mn}_{54.3}\text{Al}_{44}\text{C}_{1.7}/\text{Fe}$, mediante fundición de arco, fundición por inducción, melt-spinning y criomolienda, para promover una fase τ -MnAl pura. Se espera que con una de las composiciones propuestas y con un tratamiento térmico adecuado, se encuentre un material con mejores propiedades magnéticas, en relación con su composición química.

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] Laura H. Lewis, and Felix Jimenez Villacorta, Metallurgical and Materials Transactions A, 44A, (2013).
- [1.4] J. M. D. Coey, Magnetism and Magnetic Materials, Cambridge University Press, New York, NY, (2010).
- [1.5] M. Humphries, Rare Earth Elements: The Global Supply Chain, Diane Publishing C, (2010).
- [1.6] S. Sugimoto, J. Phys. D: Appl. Phys. 44, 064001 (2011).
- [1.7] R. W. McCallum, L. H. Lewis, R. Skomski, M. J. Kramer, and I. E. Anderson, Annu. Rev. Mater. Res., 44, 451-477, (2014).
- [1.8] J. M. D. Coey, J. Phys.: Condens. Matter, 26, 064211 (2014).
- [1.9] Y. Yang, A. Walton, R. Sheridan, K. Güth, R. Gauß, O. Gutfleisch, M. Buchert, B.-M. Steenari, T. Van Gerven, P.T. Jones, K. Binnemans, Journal of Sustainable Metallurgy, vol. 3, issue 1, 122-149, (2017).
- [1.10] M.D. Kuz'min, K.P. Skokov, H. Jian, I. Radulov and O. Gutfleisch, J. Phys.: Condens. Matter, 26, 064205 (2014).
- [1.11] J. M. D. Coey, IEEE TRANSACTION ON MAGNETICS, Vol. 47, No. 12, (2011).
- [1.12] B. Balamurugan, D. J. Sellmyer, G. C. Hadjipanayis, and R. Skomski, Scripta Materialia, 67, 542-547 (2012).
- [1.13] M. J. Kramer, R. W. McCallum, I. A. Anderson, and S. Constantinides, JOM, Vol. 64, No. 7, (2012).
- [1.14] Ralph Skomski, Priyanka Manchanda, Pankaj Kumar, B. Balamurugan, Arti Kashyap, and D. J. Sellmyer, IEEE TRANSACTION ON MAGNETICS, Vol. 49, No. 7, (2013).

- [1.15] Narayan Poudyal, and J. Ping Liu, J. Phys. D: Appl. Phys., 46, 043001 (2013).
- [1.16] S. Kozawa, Sci. Technol. Trends, 38, 40-54 (2011).
- [1.17] J. M. D. Coey, Scr. Mater., Vol. 67, No. 6, 524-529, (2012).
- [1.18] Q. Zeng, I. Baker, J. B. Cui, and Z. C. Yan, J. Magn. Magn. Mater. Vol. 308, No. 2, 214-226, (2007).
- [1.19] N. Singh, V. Mudgil, K. Anand, A. K. Srivastava, R. K. Kotnala, and A. Dhar, J. Alloys Compds. 633, 401-407, (2015).
- [1.20] J. M. Le Breton, J. Bran, E. Folcke, M. Lucis, R. Larde, M. Jean, and J. E. Shield, J. Alloys Compd., Vol. 581, 86-90, (2013).
- [1.21] Y. C. Yang, W. W. Ho, C. Lin, J. L. Yang, H. M. Zhou, J. X. Zhu, X. X. Zeng, B. S. Zhang, and L. Jin, J. Appl. Phys., Vol. 55, No. 6, 2053-2054, (1984).
- [1.22] O. Obi, L. Burns, Y. Chen, T. Fitchorov, S. Kim, K. Hsu, D. Heiman, L. H. Lewis, and V. G. Harris, J. Alloys Compds. 582, 598-602, (2014).
- [1.23] Q. Zeng, I. Baker, and Z. C. Yan, J. Appl. Phys., Vol. 99, No. 8, 10-13, (2006).
- [1.24] A. Chaturvedi, R. Yaqub, and I. Baker, J. Phys. Condens. Matter, Vol. 26, No. 6, 64201, (2014).
- [1.25] J.-G. Lee, X.-L. Wang, Z.-D. Zhang, and C.-J. Choi, Thin Solid Films, Vol. 519, No. 23, 8312-8316, (2011).
- [1.26] J. M. Le Breton, J. Bran, E. Folcke, M. Lucis, R. Larde, M. Jean, and J. E. Shield, J. Alloys Compds. 581, 86-90, (2013).
- [1.27] P. C. Kuo, Y. D. Yao, W. R. Chen, and J. Huang, J. Appl. Phys., Vol. 81, No. 8, 5253-5255, (1997).
- [1.28] C. Y. Duan, X. P. Qiu, B. Ma, Z. Z. Zhang, and Q. Y. Jin, Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol., Vol. 162, No. 3, 185-188, (2009).
- [1.29] H. Fang, S. Kontos, J. Ångström, J. Cedervall, P. Svedlindh, K. Gunnarsson, and M. Sahlberg, J. Solid State Chem., (2016).
- [1.30] L. G. Marshall, I. J. McDonald, and L. H. Lewis, J. Magn. Magn. Mater. 404, 215-220, (2016).

- [1.31] P. Saravanan, V. T. P. Vinod, M. Černík, A. Selvapriya, D. Chakravarty, and S. V. Kamat, *J. Magn. Magn. Mater.* 374, 427-432, (2015).
- [1.32] J. Y. Law, J. Rial, M. Villanueva, N. López, J. Camarero, L. G. Marshall, J. S. Blázquez, J. M. Borrego, V. Franco, A. Conde, L. H. Lewis, A. Bollero, J. *Alloys Compds.* 712, 373-378, (2017).

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

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

El magnetismo es el fenómeno en el cual los materiales presentan una fuerza de atracción y repulsión por la presencia de otros materiales. La magnetización de los materiales depende del campo magnético aplicado y de la temperatura. Los materiales pueden ser clasificados en términos de sus propiedades magnéticas, es decir por su reacción a un campo magnético externo aplicado. El estado magnético de una sustancia se describe por la magnetización $\vec{M}$, el cual muestra el momento magnético por unidad de volumen de una sustancia.

$$\vec{M} = d\vec{m}/dv$$

donde $d\vec{m}$ es el momento magnético de un elemento de volumen dv . La inducción magnética total depende del campo magnético externo aplicado $\vec{H}$ y de la magnetización de la sustancia.

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

donde μ_0 ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{T \cdot m}{A}$) es la permeabilidad magnética en el espacio libre. La magnetización de un material se relaciona con el campo magnético externo aplicado por la susceptibilidad magnética del material χ la cual describe cómo reacciona un material ante la aplicación de un campo magnético de la siguiente manera:

$$\vec{M} = \chi \vec{H}$$

El campo magnético y la densidad de flujo magnético se relacionan de la siguiente forma:

$$\vec{B} = \mu \vec{H}$$

donde el parámetro μ es denominado la permeabilidad magnética, la cual es una propiedad específica para el material por la cual atraviesa el campo $\mathbf{H}$, por ende si se reemplazan las ecuaciones anteriores en la expresión general de campo magnético, encontramos la relación entre la permeabilidad magnética y la susceptibilidad magnética

$$\mu = \mu_0(1 + \chi)$$

Así, 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 determinada 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 espín. Cada una de estas formas depende fuertemente de la composición y la temperatura en la que se encuentren, 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 diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo y antiferromagnetismo. Una discusión más completa puede hallarse en libros del estado sólido como Cullity [2.1], O' Handley [2.2], etc.

2.2.1 Diamagnetismo

El diamagnetismo está asociado a materiales que al ser expuestos a un campo magnético externo responden con una fuerza de repulsión, este tipo de materiales son llamados materiales diamagnéticos (fig. 2.1), y se caracterizan por una susceptibilidad magnética negativa. Desde un punto de vista clásico este fenómeno se explica considerando el “movimiento orbital” de los electrones en los átomos o moléculas

que dan lugar a la aparición de corrientes atómicas; al aplicarles a estas corrientes un campo magnético se produce una variación en el flujo magnético y en consecuencia una fem inducida según la ley de Faraday y por la ley de Lenz el campo magnético inducido es tal que se opone al cambio en el flujo magnético, dando lugar a la aparición de una fuerza opuesta al campo aplicado. Visto de este modo el diamagnetismo es una propiedad presente en todos los elementos, ya que todos poseen electrones “que orbitan alrededor del núcleo”, sin embargo solo son considerados diamagnetos los materiales que en sus átomos no presentan momentos magnéticos, es decir que no tiene espines libres, ya que la configuración electrónica es tal que sus orbitales están totalmente llenos, y debido a que no poseen momentos magnéticos de espín los efectos del diamagnetismo son más notorios, por esta razón son considerados diamagnéticos los materiales que no tiene espines libres.

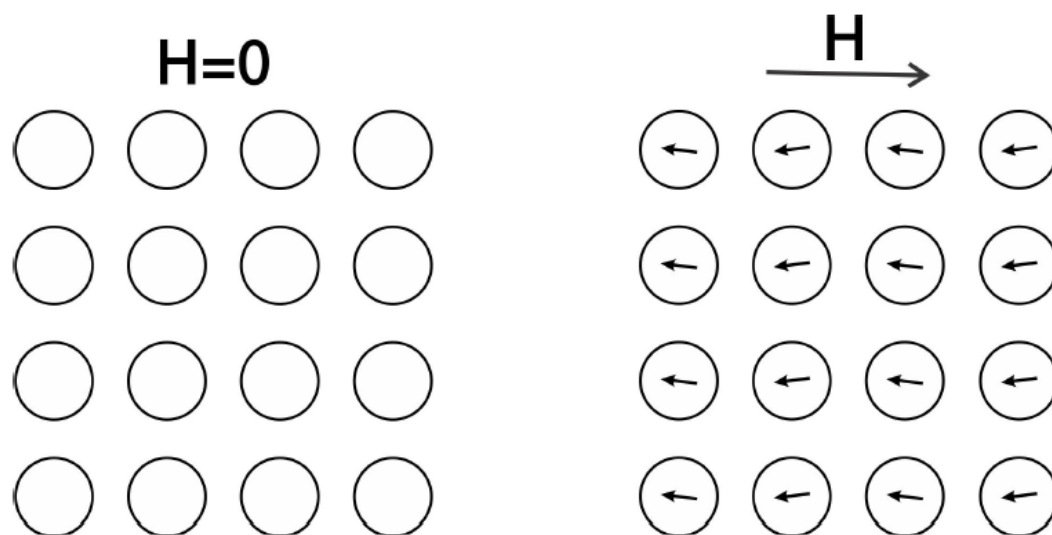


Fig. 2.1. *Materiales diamagnéticos. Presentan magnetización solo en presencia de un campo magnético externo, sus momentos magnéticos se orientan en dirección inversa al campo aplicado.*

2.2.2 Paramagnetismo

Este fenómeno se presenta en algunos materiales sólidos donde cada átomo posee un momento dipolar permanente en virtud de la cancelación incompleta de los momentos orbitales o atómicos de los espines. 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 (fig. 2.2). Una medida de esta respuesta del material a la aplicación de un campo magnético se expresa mediante la susceptibilidad magnética, definida como $\chi = \vec{M}/\vec{H}$, siendo $\mathbf{H}$ el campo aplicado y $\mathbf{M}$ 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

$$\chi \equiv C/T$$

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

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

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; el primero por orientar los espines en su dirección y el segundo por orientarlos aleatoriamente, causando una susceptibilidad menor a la esperada para la alineación unidireccional.

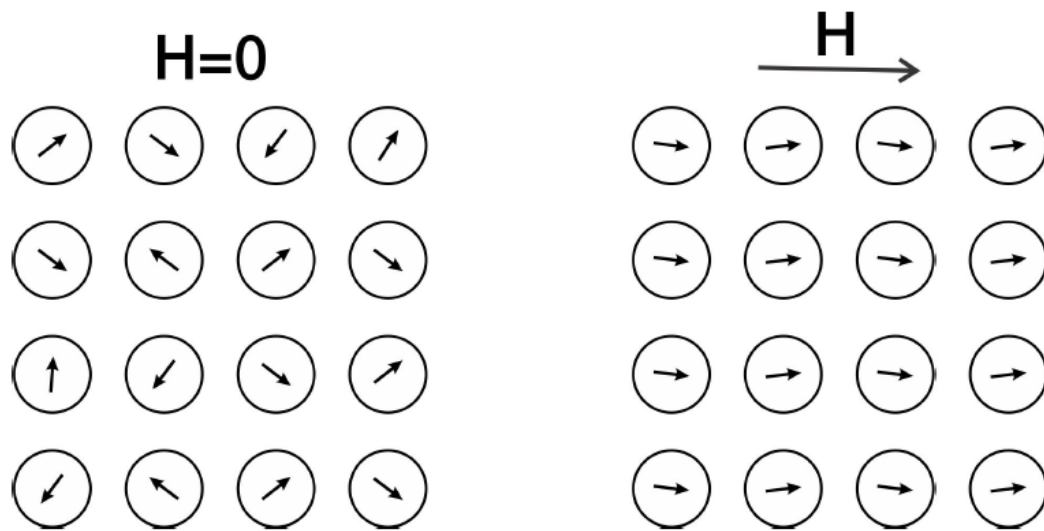


Fig. 2.2. *Materiales paramagnéticos. Sus momentos magnéticos están orientados al azar, en presencia de un campo magnético se orientan en la misma dirección del campo.*

2.2.3 Ferromagnetismo y Antiferromagnetismo.

Algunos materiales presentan magnetización incluso cuando no hay campo magnético aplicado, es decir, tienen un momento magnético espontáneo. Estos materiales reciben el nombre de ferromagnéticos (fig. 2.3), 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. Un momento espontáneo lo cual sugiere que los espines electrónicos y los momentos magnéticos están organizados en una forma regular. Según lo explica su teoría del campo molecular, esta organización regular, que ocurre por debajo de una temperatura, la temperatura de Curie, genera un campo que es lo suficientemente fuerte como para producir una magnetización espontánea.

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

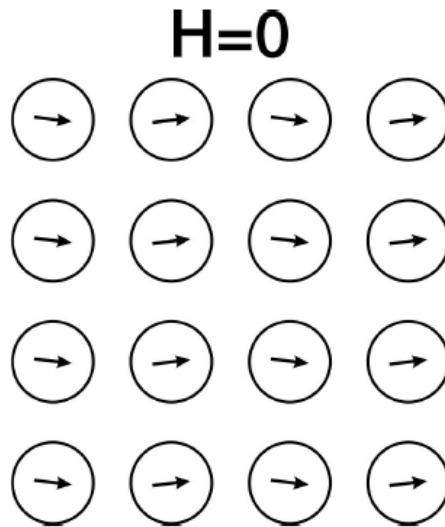


Fig. 2.3. Ferromagnetismo. Los materiales ferromagnéticos presentan magnetización permanente.

La explicación física del campo molecular la dio 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, y 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 espín opuesto. Para dos átomos i y j , la energía de intercambio entre los dos está dada por:

$$E_{ex} = - \sum_{ij} J_{ex} \vec{S}_i \vec{S}_j$$

donde J_{ex} es la integral de intercambio, $\vec{S}_i$ y $\vec{S}_j$ son los espines electrónicos de los átomos i y j respectivamente (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 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 $T = T_N$, y para $T > T_N$ se cumple la expresión,

$$\chi \equiv \frac{C}{T + \theta} \quad T > T_N = \theta$$

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 .

2.2.4 Curva de Bethe-Slater

Otra razón para pensar que la energía de intercambio es la responsable del magnetismo (no solo ferromagnetismo) es la curva empírica de Bethe-Slater (Fig. 2.4).

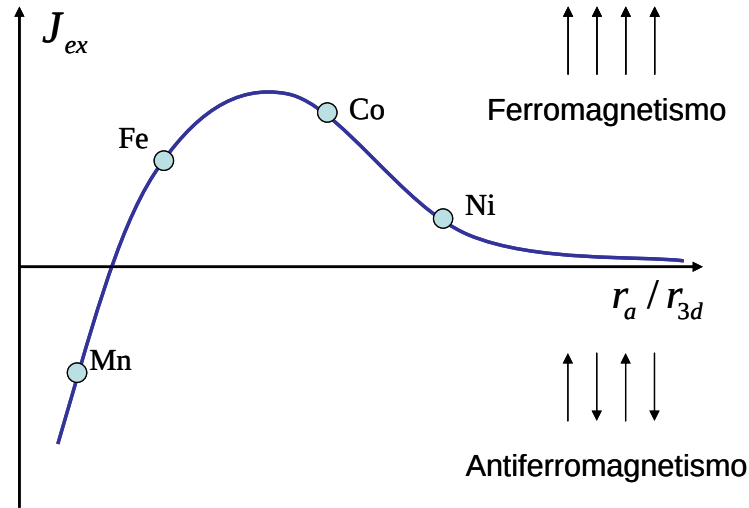


Fig. 2.4. Curva de Bethe-Slater.

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 el intercambio ferromagnético. 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 la geometría de la red cristalina se modifica por las interacciones atómicas u otra fuente.

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 varia con el *campo magnético $\mathbf{H}$* . Tomando en cuenta las curvas de magnetización de $\mathbf{M}$ vs. $\mathbf{H}$. A continuación, se presenta con más detalle el proceso de aplicación del campo y respuesta magnética de la muestra.

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 este momento parte de la energía del campo externo $\mathbf{H}$ ha sido utilizada para alinear los pequeños dominios magnéticos, cuyos momentos magnéticos tenían una dirección aleatoria y por consiguiente una magnetización total nula.

Una manera sencilla y muy útil de caracterizar un material magnético (ferromagnético, ferrimagnético y el vidrio de espín) 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. 2.5).

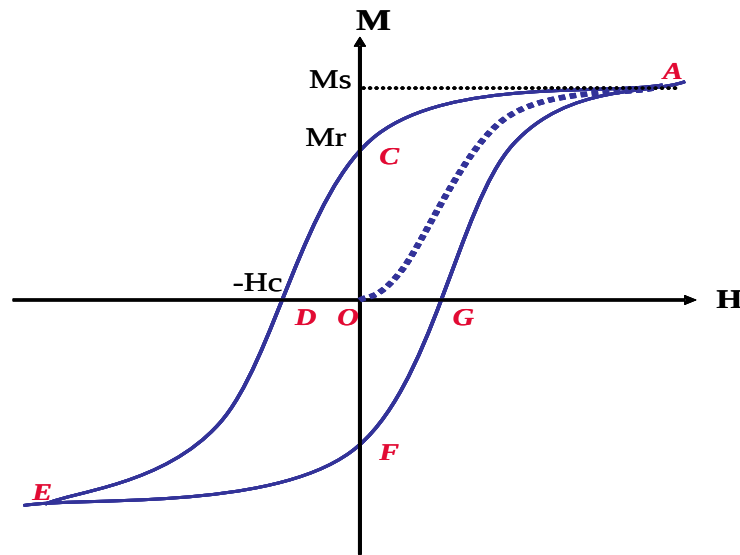


Fig. 2.5. Ciclo de histéresis de una sustancia ferromagnética.

En el instante en que una sustancia ferromagnética es sometida a un campo magnético externo $\mathbf{H}$ creciente, la magnetización del material aumenta hasta que todos los momentos magnéticos llegan a alinearse en la dirección del campo $\mathbf{H}$, siguiendo por ejemplo el camino desde O hasta A mostrado en la Fig. 2.5. Al valor que alcanza $\mathbf{M}$ en el punto A se le conoce como magnetización de saturación $\mathbf{M}_s$. Si en este momento el campo externo $\mathbf{H}$ se lleva nuevamente a cero, la muestra no se desmagnetiza por completo, queda en C con una magnetización $\mathbf{M}_r$, llamada magnetización remanente. Ahora para desmagnetizar el material, es necesario aplicar un campo externo $\mathbf{H}$ en dirección contraria al campo inicial. Al campo $\mathbf{H}$ necesario para hacer $\mathbf{M}=0$ (punto D) se le llama campo coercitivo $\mathbf{H}_c$. El ciclo de histéresis se obtiene finalmente si se repite el proceso anterior en sentido contrario. Se disminuye

$\mathbf{H}$ hasta conseguir en E una magnetización de saturación $-\mathbf{M}_s$, luego se desmagnetiza la sustancia aumentando $\mathbf{H}$ hasta el valor $\mathbf{H}_C$ siguiendo el camino EFG , y finalmente se aumenta $\mathbf{H}$ hasta obtener $\mathbf{M}_s$ de nuevo en A . En el ciclo de histéresis de un ferromagneto se presenta la conversión de energía por parte del campo externo $\mathbf{H}$, en energía magnética del campo del material, al usar parte de ella en orientar los momentos magnéticos 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. Como se ha discutido atrás, 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:

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

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:

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

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:

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

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

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

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:

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

Al graficar $\delta M^\pm$ 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 2.6.

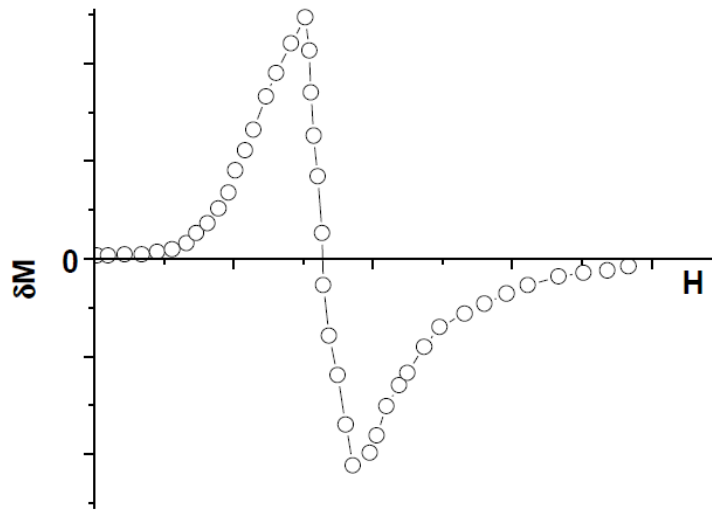


Fig. 2.6. Gráfico de $\delta M^{\pm}$ representativo de un material donde las interacciones compiten según el valor del campo aplicado

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 del 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 FeAl, FeNi, y FeSi.

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 en 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 60 MGOe.

Algunos ejemplos de materiales magnéticos duros, son las aleaciones ALNICO (familia de aleaciones conformada por: Fe, Al, Ni, Co), aleaciones con tierras raras tipo NdFeB, la ferrita de Bario y más recientemente aleaciones tipo $Mn_{55}Al_{45}$ y $Mn_{55}Bi_{45}$.

2.4 Características de los Imanes Permanentes de MnAl ^[2.7 – 2.38]

La aleación de MnAl es un material que cerca de una composición equiatómica muestra un carácter antiferromagnético (AF) [2.7]. Pero, esta aleación presenta ventajas como el alto valor del momento magnético proporcionado por el manganeso ($\sim 2.8 \mu_B$), lo que lo hace un buen candidato para construir un buen imán permanente. Para tener una cantidad suficiente de momento magnético, los átomos de Mn deben estar bien separados. Cuando los átomos de manganeso están unidos a una distancia mayor de ~ 290 nm, el acoplamiento se convierte en ferromagnético que proporciona momentos mayores ($\sim 3.7 \mu_B$) [2.8]. Además, el manganeso es un elemento bastante barato que puede ser una gran ventaja cuando se consideran los costos y la accesibilidad de los elementos RE [2.9]. Por lo tanto, los imanes permanentes basados en Mn pueden desarrollarse potencialmente. La distancia entre los átomos de Mn debe estar bien ajustada para obtener el momento magnético máximo por unidad de volumen y el mínimo número de sitios de Mn antiferromagnético.

2.4.1 Estudios Estructurales y Magnéticos del sistema MnAl

La existencia de la fase ferromagnética τ en el sistema MnAl fue descubierta y caracterizada termodinámicamente por primera en 1958 por Kono [2.10], junto con su estructura, morfología y propiedades magnéticas, en el intervalo de composición del 47 al 60 % atómico de Mn. En este estudio, se encontró que la fase τ (ver figura 2.7), con estructura tetragonal, grupo espacial $P4/mmm$ y parámetros de red $a=3.540 \text{ \AA}$ y $c=3.920 \text{ \AA}$, se formaba a partir de la fase ε con estructura hexagonal compacta, grupo espacial $P6_3/mmc$ y parámetros de red $a=2.697 \text{ \AA}$ y $c=4.356 \text{ \AA}$, mediante un tratamiento térmico a bajas temperaturas ($500-700^\circ\text{C}$) con aproximadamente un 54 % atómico de manganeso [2.11]. La fase ε , la cual es la fase primaria con que se obtiene la fase ferromagnética τ , se forma en el rango de 50 ~ 60 % atómico a alta temperatura [2.10, 2.12, 2.13]. Por lo tanto, la fase ε no pudo formarse a partir de técnicas de procesamiento de equilibrio, ya que esta requiere un enfriamiento rápido para retener la fase ε a temperatura ambiente, tales como melt-spinnig [2.8, 2.14], pero también puede hacerse por otros procesos [2.15, 2.16, 2.17, 2.18, 2.19, 2.20, 2.21] en donde el proceso de enfriamiento rápido se hace usando agua-hielo. Este proceso no sólo proporciona estabilidad de la fase ε (hcp), sino que también mantiene el tamaño de grano pequeño e introduce defectos en la microestructura. La fase τ es metaestable y se forma en la región de dos fases de equilibrio la fase γ_2 (estructura romboédrica, grupo espacial $R3m$, y parámetros de red $a=12.631 \text{ \AA}$ y $c=7.923 \text{ \AA}$ [2.10, 2.12]) y la fase β (estructura cubica, grupo espacial $P4_132$ y parámetro de red $a=6.311 \text{ \AA}$ [2.10, 2.12]).

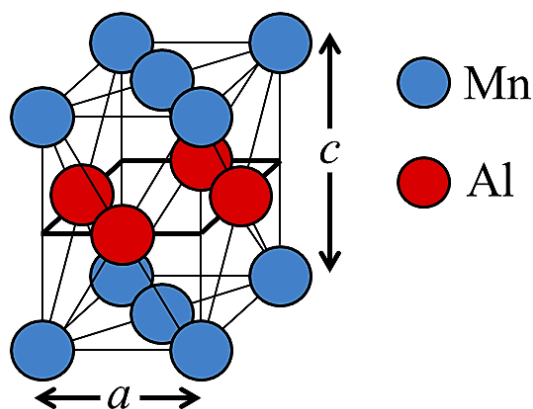


Fig. 2.7. Estructura cristalina de la fase tetragonal τ -MnAl (celda unitaria).

El sistema MnAl consta de muchas fases, como las mencionadas anteriormente y esto puede verse en el diagrama de fase desarrollado por McAlister y Murray [2.22], con la adición de la fase metaestable τ -MnAl dada por Yanar et al. (ver figura 2.8) [2.22, 2.23, 2.24], la cual puede ser fácilmente estabilizada por adición o inclusión 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 [2.22, 2.23, 2.24]. En el rango de composición de 50-60 % atómico de manganeso, hace que este sistema sea útil para aplicaciones magnéticas, pues en este rango tiene ocurrencia la fase ferromagnética τ , que como veremos más abajo, exhibe propiedades magnéticas peculiares, lo cual hace que las aleaciones de τ -MnAl sean un candidato potencial para aplicaciones de imán permanente.

El carácter magnético de las aleaciones de MnAl es dependiente de su estructura cristalina. La fase γ_2 romboédrica y la fase β cúbica son reportadas como paramagnéticas a temperaturas no especificadas [2.7, 2.8]. La fase ϵ -MnAl se denomina antiferromagnética con una temperatura de Néel (T_N) ~ 97 K [2.8, 2.25]. La fase τ -MnAl es ferromagnética, ordenada, con una temperatura de Curie de 635 K y un momento magnético de $1,94 \mu_B$; es resistente a la corrosión, tiene alta coercitividad a temperatura ambiente (H_c) ~ 1.5 - 3.0 kOe y magnetización de saturación (M_s) ~ 88 - 98 emu/g, y un producto máximo de energía de $(BH)_{max} \sim 2$ - 7

MGOe [2.7, 2.8, 2.26, 2.27]. Además, tiene un alto valor de anisotropía magnetocristalina de ($K_1 \sim 10^5 \text{ J/m}^3$) el cual es bastante elevado para los imanes permanentes RE-libres [2.7, 2.8]. Adicional a esto, existen varios estudios en la literatura en donde se demuestra que parámetros tales como la ruta de producción, parámetros de tratamiento térmico, defectos, y tamaños de cristalito, tienen un efecto sobre las propiedades magnéticas de las aleaciones de MnAl [2.9, 2.11, 2.28].

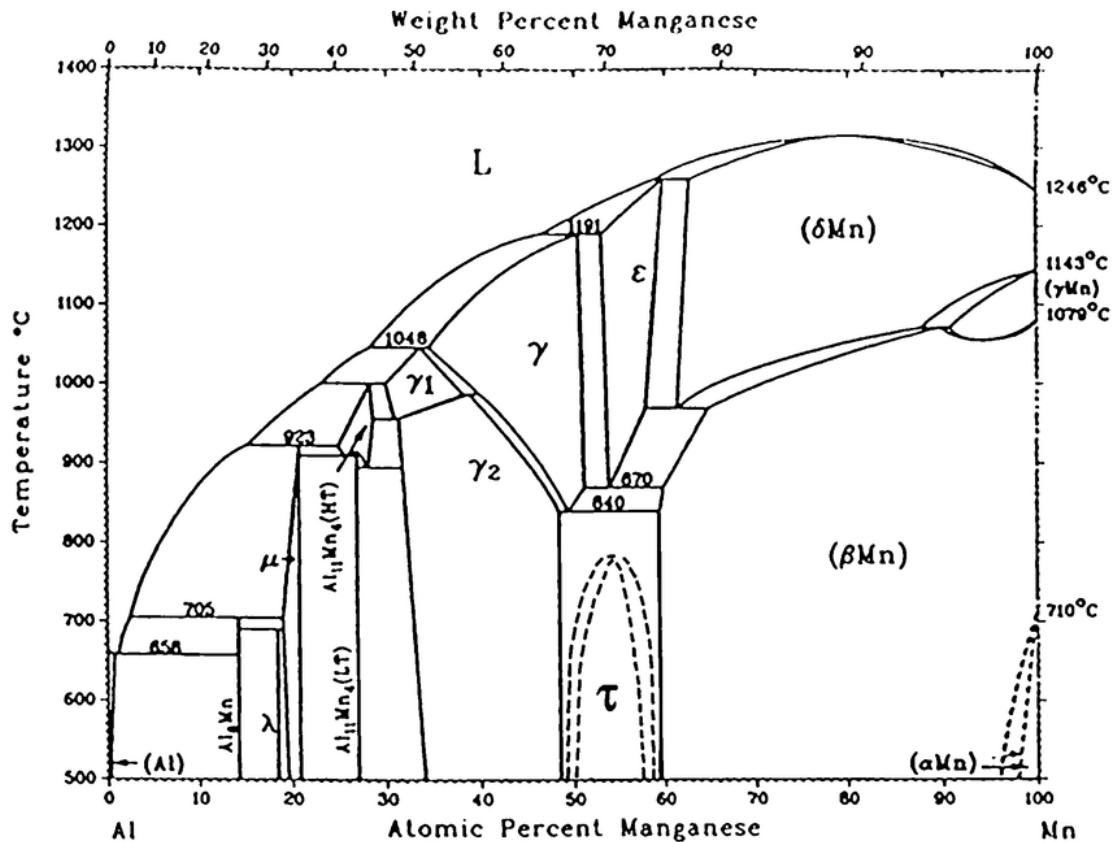


Fig. 2.8. Diagrama de fase del sistema Mn-Al.

Los defectos en la aleación y el tamaño de cristalito de fase ϵ tienen un efecto sobre las propiedades magnéticas y la formación de la fase τ del sistema [2.7, 2.11, 2.28, 2.29]. El proceso de producción parece tener un efecto sobre la cantidad de fase τ . Por ejemplo, el aleamiento mecánico causa tamaños de grano más pequeños en la microestructura, y métodos tales como la fundición por arco, produce un mayor

tamaño de grano con una fracción más alta de la fase τ [2.29, 2.30]. Las mejores propiedades magnéticas se consiguieron con una muestra producida por un método combinado de fundición por arco y molienda mecánica [2.31]. La temperatura de Curie se encontró a 365°C (638 K), se midió el valor de coercitividad en 1,8 kOe y se obtuvo un valor de remanencia de aproximadamente 16 emu/g. Los defectos del sistema tienen también un efecto de anclaje de los dominios magnéticos que pueden estar relacionados con la mejora de las propiedades magnéticas [2.19, 2.32]. Saito en 2005 afirmó que logro unas propiedades magnéticas óptimas con una composición de 54% al manganeso, después de haber realizado un tratamiento térmico a 400°C (673 K) y dieron como resultado un tamaño medio de grano de 300 μm [2.33]. Zeng y Baker (2007) también afirman que la cantidad de fase τ y el tamaño de los granos tienen un fuerte efecto sobre las propiedades magnéticas de la aleación. Produjeron una microestructura nanocristalina mediante métodos de producción mecánicos, usando aleamiento mecánico y obtuvieron propiedades magnéticas mucho más altas con una coercitividad de 4.8 kOe y una remanencia de 87 emu/g utilizando la misma temperatura de tratamiento térmico a 400°C durante 10 minutos [2.30].

La adición de un pequeño porcentaje de carbono demostró que aumenta la estabilidad de la fase ferromagnética, mejorando las propiedades magnéticas, pero disminuye la temperatura de Curie [2.19, 2.28, 2.30, 2.31, 2.33]. Se observó que la coercitividad más alta era $\sim 5,2$ kOe en $\text{Mn}_{51}\text{Al}_{46}\text{C}_3$ con una magnetización de saturación de ~ 70 emu/g. Estudios similares realizados por Law et al. [2.21], informaron que el valor de la coercitividad fue de $\sim 4,9$ kOe y esto se debe a la coexistencia de la fase β y la fase τ que puede fijar las paredes del dominio y mejorar la coercitividad. Es por esta razón, que los estudios recientes se han concentrado en el desarrollo de la fase τ (metaestable) en estas aleaciones mediante la adición de elementos de impureza. Estos se estudian generalmente de acuerdo con parámetros como la composición y los parámetros de tratamiento térmico (es decir, tiempo y temperatura). Por lo tanto, también hay otros puntos de enfoque en lugar de la composición al incluir un tercer o un cuarto elemento. Estos estudios han demostrado que cuando un tercer o un cuarto

elemento además de Mn y Al se añade al sistema tal como C, B, Zn, Ni, Cu y Ti, la estabilización de la fase τ (metaestable) puede obtenerse generalmente impidiendo la formación de fases estables como la fase β y γ_2 [2.34, 2.35, 2.36]. Por otro lado, la composición más estable para obtener la fase τ es $Mn_{54}Al_{46}$, la cual permite que el exceso de Mn ocupe sitios de Al, los cuales están acoplados antiferromagnéticamente [2.36]. Esto causa una disminución no deseada de la magnetización en la aleación, pero este problema puede ser resuelto reemplazando el exceso de átomos de Mn con elementos tales como el Fe y Ti, por lo tanto hace que se reduzca la interacción antiferromagnética Mn-Mn y hace que la magnetización en la muestra se incremente [2.37, 2.38].

Es por estas razones, que el estudio del comportamiento magnético y estructural del compuesto de MnAlC (en especial la fase τ), dopados con Ti y con Fe, 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., Hesse J., J. Magn. Magn. Mater. 154, 254-262, 1996.
- [2.5] Stoner E. C. and Wohlfarth E. P., phil. Trans. R. Soc. A, 240, 599, 1948.
- [2.6] Henkel O., Phys. Stat. Solidi, 7, 919 (1964).
- [2.7] Laura H. Lewis, and Felix Jimenez Villacorta, Metallurgical and Materials Transactions A, 44A, (2013).
- [2.8] J. M. D. Coey, J. Phys. C: Condens. Matter, 26, 064211 (2014).
- [2.9] Y. Yang, A. Walton, R. Sheridan, K. Güth, R. Gauß, O. Gutfleisch, M. Buchert, B.-M. Steenari, T. Van Gerven, P.T. Jones, K. Binnemans, Journal of Sustainable Metallurgy, vol. 3, issue 1, 122-149, (2017).
- [2.10] Kono, H. Journal of the Physical Society of Japan, 13, 1444-1451 (1958).
- [2.11] A. Chaturvedi, R. Yaqub, and I. Baker, Journal of Physics: Condensed Matter, 26, 064201 (2014).
- [2.12] J. J. Wyslocki, P. Pawlik, A. Przybył, Materials Chemistry and Physics, 60(2), 211-213 (1999).
- [2.13] B. Predel, Al-Mn (Aluminum-Manganese), Springer Materials - The Landolt-Börnstein Database 2017.
- [2.14] Liu, Z., Chen, C., Zheng, Z., Tan, B. & Ramanujan, R. V. Journal of Materials Science, 47, 2333-2338, (2012).
- [2.15] J. M. Le Breton, J. Bran, E. Folcke, M. Lucis, R. Larde, M. Jean, and J. E. Shield, J. Alloys Compd., Vol. 581, 86-90 (2013).

- [2.16] P. C. Kuo, Y. D. Yao, W. R. Chen, and J. Huang, *J. Appl. Phys.*, Vol. 81, No. 8, 5253-5255 (1997).
- [2.17] C. Y. Duan, X. P. Qiu, B. Ma, Z. Z. Zhang, and Q. Y. Jin, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, Vol. 162, No. 3, 185-188 (2009).
- [2.18] H. Fang, S. Kontos, J. Ångström, J. Cedervall, P. Svedlindh, K. Gunnarsson, and M. Sahlberg, *J. Solid State Chem.* Vol. 237, 300-306, (2016).
- [2.19] L. G. Marshall, I. J. McDonald, and L. H. Lewis, *J. Magn. Magn. Mater.* Vol. 404, 215-220 (2016).
- [2.20] P. Saravanan, V. T. P. Vinod, M. Černík, A. Selvapriya, D. Chakravarty, and S. V. Kamat, *J. Magn. Magn. Mater.* Vol. 374, 427-432 (2015).
- [2.21] J. Y. Law, J. Rial, M. Villanueva, N. López, J. Camarero, L. G. Marshall, J. S. Blázquez, J. M. Borrego, V. Franco, A. Conde, L. H. Lewis, A. Bollero, *J. Alloys Compd.*, Vol. 712, 373-378 (2017).
- [2.22] McAlister, A., J. Murray, *Journal of Phase Equilibria*, 8(5), 438-447 (1987).
- [2.23] Yanar, C., J. M. K. Wiezorek, V. Radmilovic, W. A. Soffa, *Metallurgical and Materials Transactions A – Physical Metallurgy and Materials Science*, 33(8), 2413-2423 (2002).
- [2.24] H. Okamoto, *Journal of Phase Equilibria*, 18 (4), 398-399 (1997).
- [2.25] N. Poudyal, and J. Ping Liu, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 46, 043001 (2013).
- [2.26] K. Kamino, T. Kawaguchi, and M. Nagakura, *IEEE Trans. Magn.*, Vol. 2, No. 3, 506-510, (1966).
- [2.27] R. Skomski, *J. Appl. Phys.*, Vol. 101, No. 9, 1-4, (2007).
- [2.28] D. P. Hoydick, E. J. Palmiere, and W. A. Soffa, *Scr. Mater.*, Vol. 36, No. 2, 151-156, (1997).
- [2.29] D. P. Hoydick, E. J. Palmiere, and W. a. Soffa, *J. Appl. Phys.*, Vol. 81, No. 8, 5624, (1997).
- [2.30] Q. Zeng, I. Baker, J. B. Cui, and Z. C. Yan, *J. Magn. Magn. Mater.* Vol.

- 308, No. 2, 214-226, (2007).
- [2.31] O. Kohmoto, N. Kageyama, Y. Kageyama, H. Haji, M. Uchida, and Y. Matsushima, J. Phys. Conf. Ser., 266, 12016 (2011).
 - [2.32] E. Fazakas, L. K. Varga, and F. Mazaleyrat, J. Alloys Compd., 434, 611-613 (2007).
 - [2.33] T. Saito, J. Appl. Phys., Vol. 97, 10F304, (2005).
 - [2.34] Z. Liu, C. Chen, Z. Zheng, B. Tan, and R. V. Ramanujan, Journal of Materials Science, 47, 2333-2338 (2012).
 - [2.35] Sakka, Y., Nakamura, M. & Hoshimoto, K. Journal of Materials Science, 24, 4331-4338 (1989).
 - [2.36] H. Wang, P. Si, W. Jiang, J. Lee, C. Choi, J. Liu, Q. Wu, M. Zhong, and H. Ge, Open Journal of Microphysics, 1, 19 (2011).
 - [2.37] H. X. Wang, P. Z. S., W. Jiang, X. F. Xiao, J. G. Lee, C. J. Choi, M. Zhong, Z. F. Li and H. L. Ge. Physical Science International Journal, 4, 5, (2014).
 - [2.38] R. Gavrea, R. Hirian, S. Mican, D. Benea, O. Isnard, M. Coldea, V. Pop, Intermetallics, 82, 101-106 (2017).

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*.

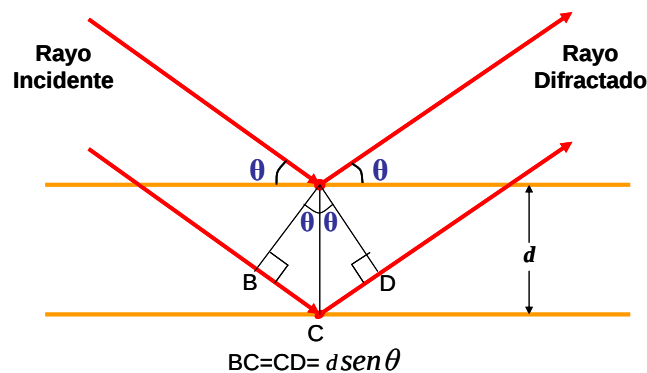


Fig. 3.1. Geometría de la ley de Bragg.

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 (h,k,l) 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 $2d.\text{sen}\theta$.

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 cubicas, como:

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

donde n es un numero entero positivo llamado orden de la reflexión, d es la distancia interplanar que depende de los índices de Miller (h,k,l) 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 (h,k,l) 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 ensanchamiento instrumental, 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 la geometría Bragg-Brentano para difractogramas de polvos 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 con un ángulo 2θ . Los colimadores controlan la convergencia o divergencia de los rayos.

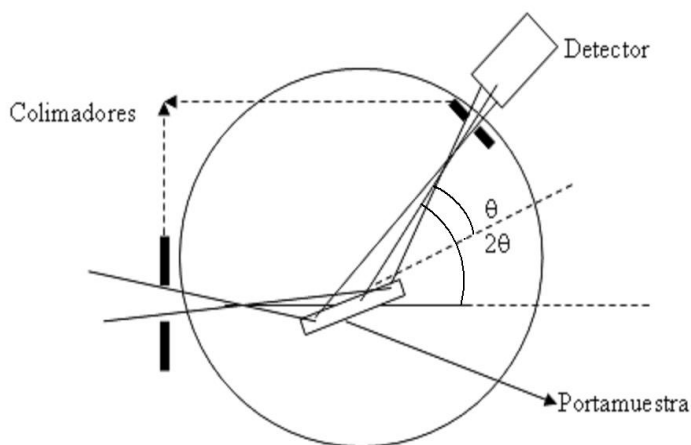


Fig. 3.2. Esquema del difractómetro de polvo.

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:

$$E = E_0 + \frac{E_0 v}{c} = E_0 + \Delta E$$

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, para el isótopo Mössbauer más común, ^{57}Fe , el ancho de línea es de 5×10^{-9} ev. Comparado con la energía de rayos gamma Mössbauer de 14.4 keV, esto proporciona una resolución de 1 en 10^{12} y debido a esta resolución, 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 ($\langle H_{hf} \rangle$). 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 su entorno está dada por medio de la siguiente expresión:

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

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:

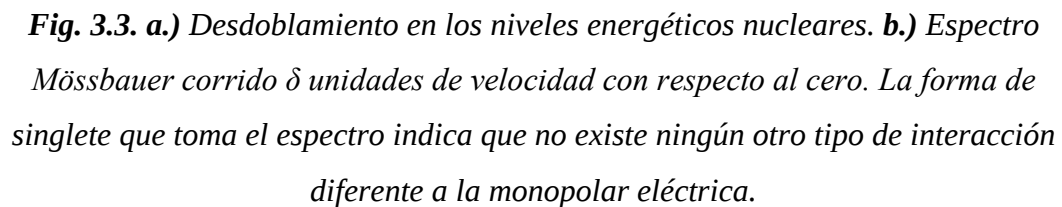
$$W \cong W_{Mon} + W_{Dip} + W_{Cuad} = W_{Mon} + W_{Cuad}$$

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:

donde Z es el numero 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.



42

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:

$$\sum_i V_{ii} = 0$$

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

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

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

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

y sus autovalores son:

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

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:

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

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

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 $\Delta Q = w_2(\pm 3/2) - w_2(\pm 1/2) = \frac{1}{2}e^2qQ$ es característica de cada compuesto ya que esta interacción depende del entorno de los átomos Mössbauer.

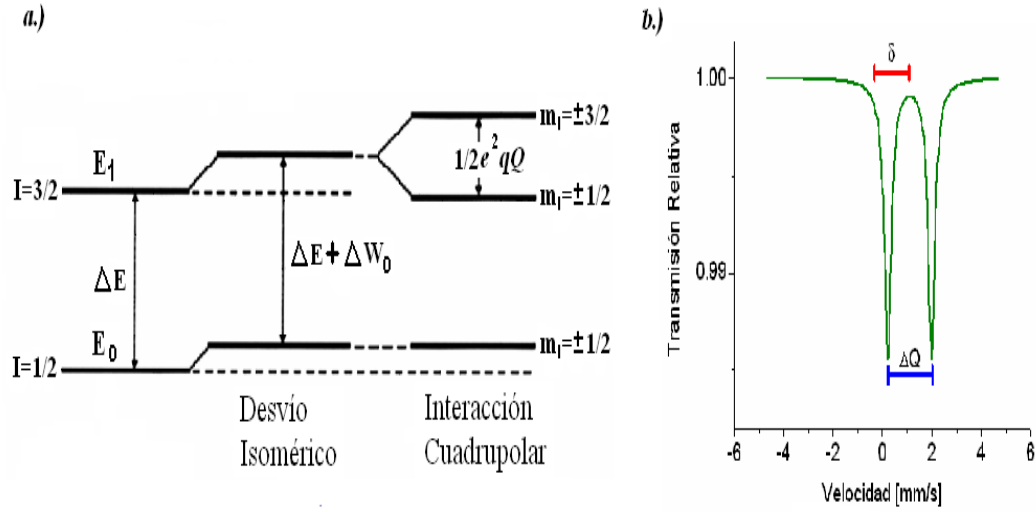


Fig. 3.4. a.) Rompimiento parcial de la degeneración en el nivel energético con espín nuclear $\pm 3/2$ en el ^{57}Fe , generada por la interacción cuadrupolar eléctrica. **b.)** Espectro Mössbauer en forma de doblete, consecuencia de la interacción cuadrupolar.

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:

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

donde g_n es la razón giromagnética e I el operador de espín nuclear. Los autovalores correspondientes a este Hamiltoniano son:

$$M_I = -g_n \mu_n H_n m_I$$

los cuales evidencian una degeneración total 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.

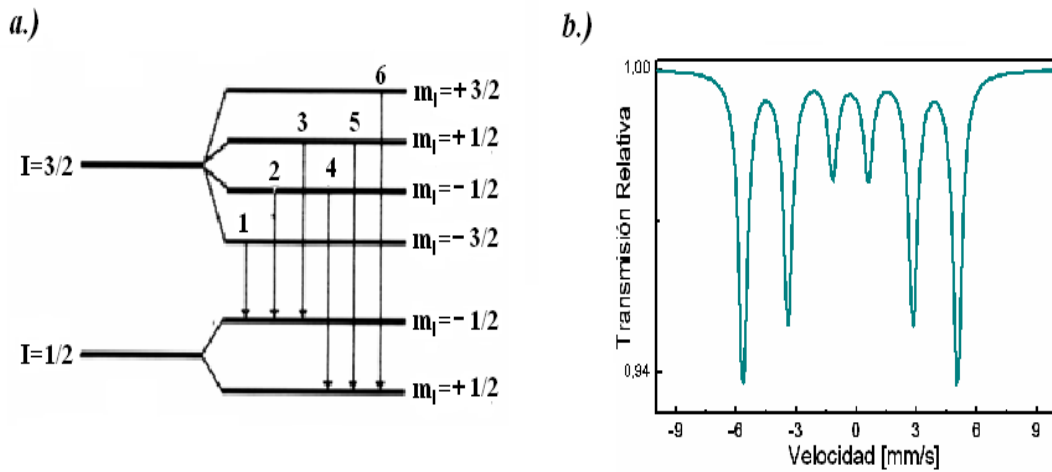


Fig. 3.5 a.) Estructura magnética hiperfina del núcleo de ^{57}Fe , en la que solo es posible seis transiciones entre subniveles energéticos. **b.)** Espectro Mössbauer en forma de sextete consecuencia de la interacción magnética.

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 por el estado electrónico de los átomos y excepcionalmente por un campo magnético externo. El campo magnético en el núcleo tiene varios términos asociados. Una expresión general es:

$$H = H_0 - DM + \frac{4}{3}\pi M + H_s + H_L + H_D$$

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 termino de contacto de Fermi, H_L es el termino magnético orbital y H_D es el termino 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:

$$H_s = \frac{16}{3}\pi\beta < \sum \left\{ \left| \uparrow \psi_s(0) \right|^2 - \left| \downarrow \psi_s(0) \right|^2 \right\} >$$

donde β es el magnetón de Bohr electrónico y $\left| \uparrow \psi_s(0) \right|^2$ y $\left| \downarrow \psi_s(0) \right|^2$ 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 .

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

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 $4f$.

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

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.

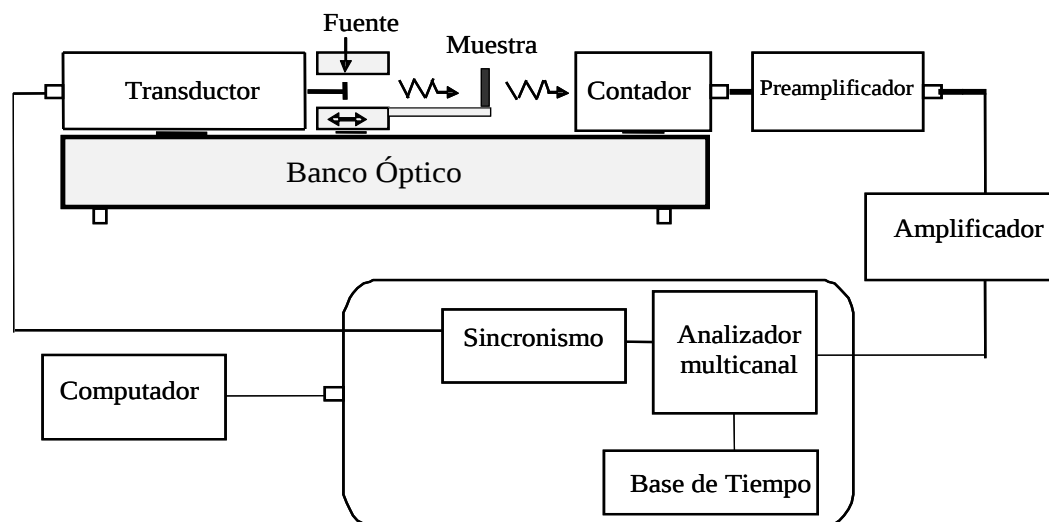


Fig. 3.6. Esquema de un espectrómetro Mössbauer.

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 cuenta 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, entra 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.

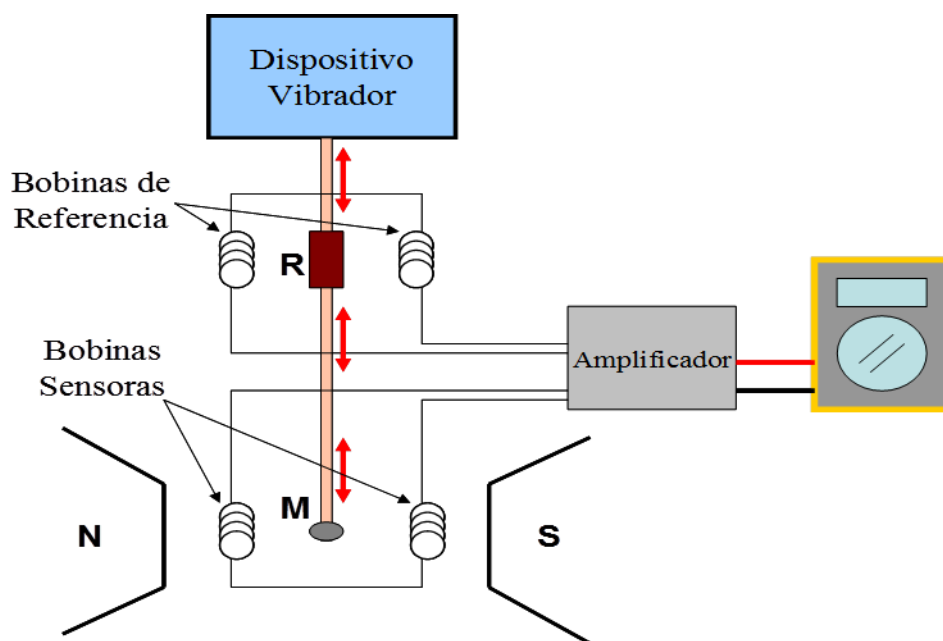


Fig. 3.7. Esquema de un Magnetómetro de Muestra Vibrante.

3.3.2 Características de la Magnetometría

Los ciclos de histéresis se realizaron en el PPMS (Physical Property Measurement System), fabricado por Quantum DesignTM en configuración de magnetómetro de muestra vibrante del Nanomagnetism Group of Northeastern University. El campo magnético máximo aplicado fue de -3.0 T a 3.0T.

3.4 Microscopia Electrónica de Barrido ^[3.14, 3.15]

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es de suma utilidad para el estudio de la microestructura de las muestras. La versatilidad del microscopio de barrido para el estudio de sólidos proviene de la amplia variedad de señales que se generan cuando el haz de electrones interacciona con la muestra. Este equipo permite la observación de la morfología y topografía sobre la superficie de los sólidos con muy buena resolución y gran profundidad de campo.

3.4.1 Características de la Microscopia Electrónica

El equipo consiste en un emisor de electrones que pueden ser focalizados con lentes electromagnéticas. Este delgado haz de electrones es acelerado por una diferencia de potencial (5-50kV), enfocado sobre la muestra mediante un sistema de lentes y se defleca por medio de bobinas con el fin de barrer la superficie seleccionada de la muestra.

Las emisiones originadas por la interacción de los electrones incidentes con la materia (electrones secundarios, rayos X característicos, fotones de distintas energías, etc.) son detectadas, convertidas en señales electrónicas y amplificadas convenientemente, suministrando información que permite la caracterización de la muestra. Estas señales se utilizan para modular la intensidad del haz de electrones de un tubo de rayos catódicos, así se obtiene en la pantalla un registro visual de las

variaciones de la señal seleccionada. La gran profundidad de campo y alta resolución permite obtener información sobre tamaño de partículas, poros, etc. El rango de aumentos de equipos convencionales puede llegar hasta 70000x y las máximas resoluciones son de 50Å. En la figura 3.9 se esquematizan los componentes del equipo. En este estudio se utilizó un equipo TESCAN VEGA 3, con el que se pudo observar las muestras hasta un aumento de 60000x y pudieron ser obtenidas en Technische Universität Darmstadt, en Alemania.

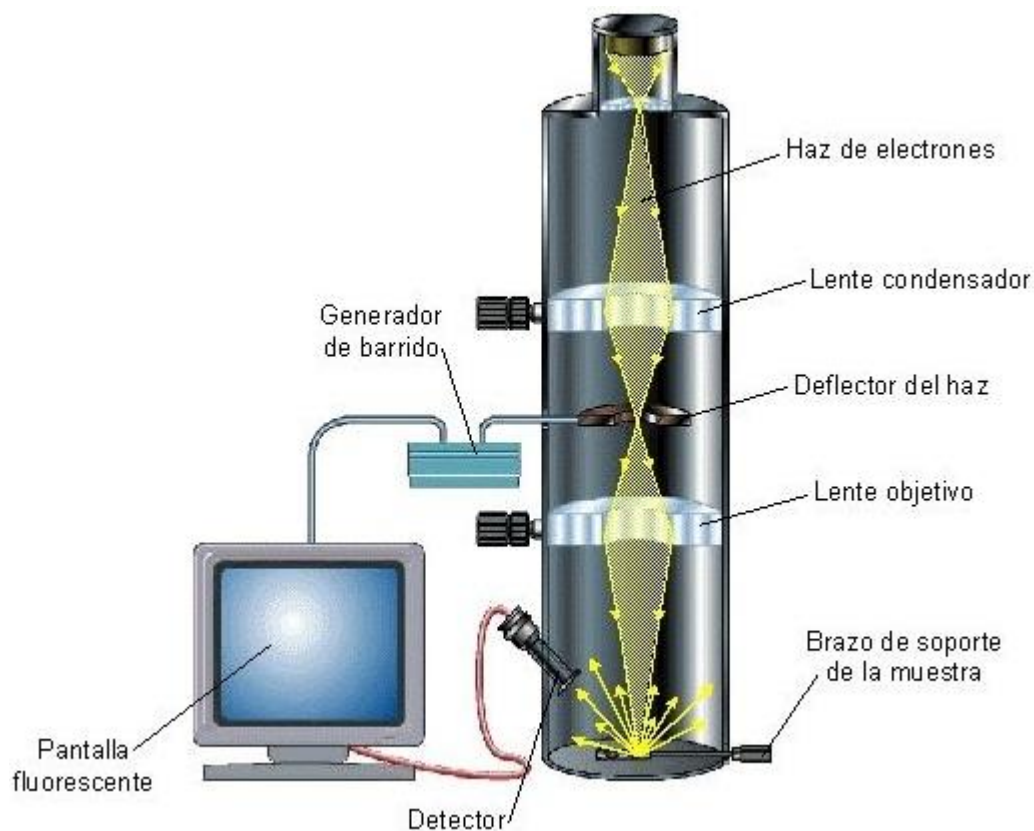


Fig.3.9. Esquema del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

A continuación se hace una descripción del proceso experimental para la elaboración de las diferentes muestras de las aleaciones estudiadas.

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 melt-spinning) y se hará un brevemente recuento del proceso realizado, el cual se realizó con los equipos, e instrumentos de los grupos de *Metalurgia y Transiciones de Fase de la Universidad del Valle (GMTF)*, *Nanomagnetism Group of Northeastern University (Boston –EE.UU.)* y *Funktionale Materialien of Technische Universität Darmstadt (Darmstadt-Alemania)*.

3.5.1 Fundición en Horno de Arco^[3.16, 3.17]

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. Esto 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 3.10

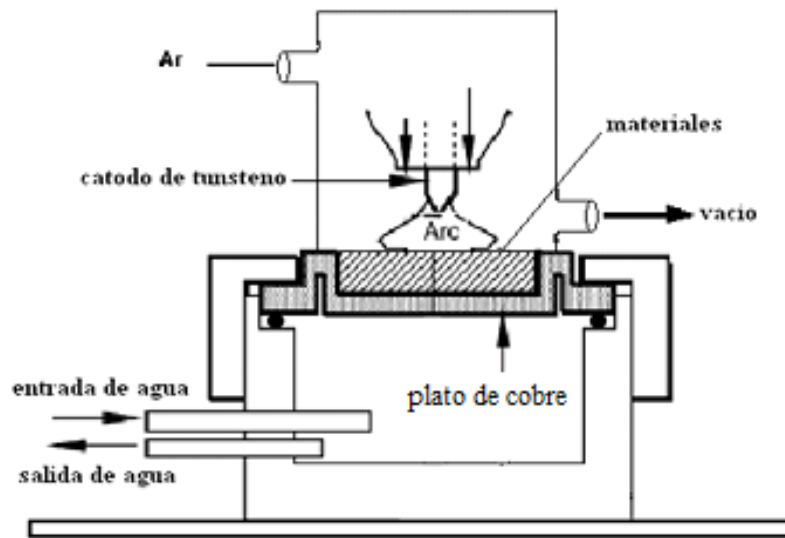


Fig.3.10. Horno de Arco

3.5.2 Solidificación Rápida: Melt-Spinning^[3.18, 3.19]

3.5.2.1 Descripción del Proceso de Enfriamiento Ultrarrápido.

A pesar de que las técnicas de solidificación rápida datan de casi 50 años, su aplicación a las aleaciones de imanes permanentes sólo aparece hace ~15 años. La solidificación rápida de una aleación en fase líquida tiene como principal propósito el

obtener materiales con pequeño tamaño de grano, aumentando el rango de solubilidad de una aleación (respecto a las técnicas de obtención en equilibrio) y la formación de fases amorfas o de fases cristalinas metaestables. Se considera que un fenómeno es de solidificación rápida cuando el descenso de la temperatura asciende a valores superiores a 10^2 K/s, siendo usual que dicho parámetro sea cercano a los 10^5 K/s. Una de las técnicas comprendidas en este grupo es la conocida como melt-spinning, método utilizado para la fabricación de las aleaciones en forma de cintas que se estudian en este trabajo.

Cuando se enfría una aleación desde la fase líquida, al llegar a la temperatura de fusión T_f se produce la nucleación de cristales. Si se permite al sistema alcanzar el equilibrio inmediatamente después se produce el crecimiento de estos núcleos. Sin embargo, si el líquido es enfriado rápidamente se produce su subenfriamiento manteniéndolo en una situación metaestable. Cuando el ritmo de enfriamiento es suficientemente elevado, se llega a evitar la cristalización debido a que la movilidad atómica disminuye tan rápidamente que no es posible alcanzar el equilibrio termodinámico. Esto supone la formación de una fase amorfa.

3.5.2.2 Descripción de la Técnica de “Melt-Spinning” y Parámetros que Intervienen.

Las aleaciones que se procesan mediante solidificación rápida por la técnica de melt-spinning suelen ser grandes lingotes de la composición deseada, a menudo elaborados previamente mediante técnicas como: fundición en horno de arco o en horno de inducción. Estos lingotes de material son introducidos en un tubo de cuarzo (figura 3.11) en cuyo extremo cónico se ha realizado un orificio o ranura de dimensiones determinadas. La abertura está localizada justo sobre una rueda metálica (cobre) de radio conocido a una distancia establecida. La aleación se funde mediante inducción de alta frecuencia por medio de un solenoide que envuelve al tubo de cuarzo. Una vez fundida la aleación y alcanzada la temperatura deseada, la mezcla se expulsa a través

de un pequeño orificio gracias a la presión ejercida por un gas inerte (Ar-argón). El contacto con la rueda en rotación provoca la solidificación casi instantánea del metal fundido produciendo cintas cristalinas o amorfas del material en estudio. Esta técnica resulta especialmente beneficiosa para aleaciones MnAlC ya que presenta fases metaestables y mediante este método, se reduce el tiempo de fabricación de la muestra, disminuyendo el número de etapas del proceso de fabricación de aleaciones de este tipo, como tratamientos térmicos para obtener las fases de partida deseadas. El resultado final es la obtención de cintas delgadas y regulares.

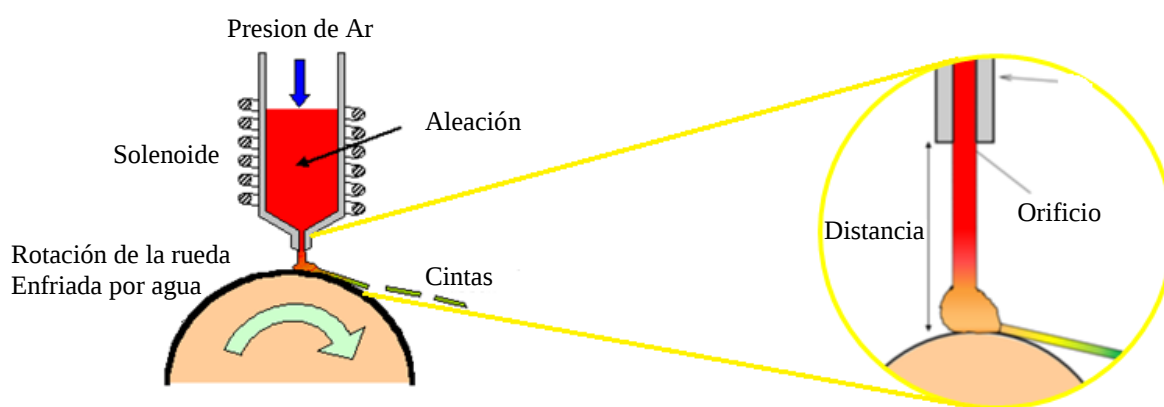


Fig.3.11. Proceso de melt-spinning: solidificación rápida

El proceso de solidificación de las cintas puede ser sumamente sensible a pequeñas variaciones de alguno de los numerosos parámetros existentes durante el desarrollo del mismo. Factores como la velocidad de la rueda, la temperatura del metal fundido expulsado, el grosor del orificio o la presión del gas de argón afectan a la viscosidad del fluido y al grosor de la cinta. Con la finalidad de obtener cintas anchas y de buena calidad, es decir, un material no demasiado frágil con una superficie suave y sin agujeros o grietas, se ha de optimizar la combinación de todos estos factores en función de las aleaciones deseadas.

3.5.3 Aleamiento Mecánico^[3.20, 3.21]

El Aleamiento Mecánico (AM) es una técnica de estado sólido que utiliza un molino de bolas de alta energía empleado para producir gran variedad de materiales tanto para uso comercial como de interés científico, materiales que pueden estar en equilibrio (homogenización del material) como fuera de él (destrucción del orden de largo rango). Este proceso involucra soldadura y fractura de las partículas en forma alternativa.

El AM ha alcanzado una amplia aplicación en la investigación en varios campos, como una herramienta para crear estructuras metaestables, soluciones solidas supersaturadas, materiales amorfos y los polvos nanocristalinos son algunos de los sistemas que pueden ser sintetizados con éxito usando técnicas como el aleamiento mecánico. Estas técnicas se han vuelto tan populares debido a su costo relativamente bajo, gran flexibilidad en la selección de los parámetros de proceso y gran variedad de productos acsequibles. Por otra parte, los límites y los inconvenientes de la técnica incluyen la contaminación y la dificultad de controlar todos los parámetros experimentales, por ejemplo: la temperatura, la homogeneidad de la molienda, etc. El AM permite la posibilidad de investigar las estructuras lejos del equilibrio, no fácilmente alcanzables con otros métodos.

Para realizar AM existen diferentes tipos de molinos de alta energía, ellos difieren en su capacidad, eficiencia de molienda, aditamentos adicionales para enfriamiento, calentamiento, etc. Uno de los molinos más usados es el molino planetario, tal como el existente en el GMTF.

En el AM el proceso inicia con la mezcla de polvos en la proporción indicada, luego se carga la mezcla de polvos en las jarras de acero inoxidable del molino junto con los cuerpos molidores (generalmente bolas de acero inoxidable), y por último se

muele el tiempo necesario según sean las necesidades. Los polvos comerciales usados en el AM son de alta pureza.

Existen algunas variables en el proceso de AM que tienen un efecto importante en la constitución final de los polvos, estas variables pueden ser: tipo de molino, contenedor de la molienda (Jarro, Cilindro, etc.), velocidad y tiempo de la molienda, razón en peso bolas/polvo, volumen ocupado en los jarros, atmósfera de la molienda, temperatura, y en nuestro caso incluimos una variable adicional que es el uso de un surfactante (ácido oleico), con la finalidad de reducir las partículas de la muestra en estudio a tamaños nanométricos promoviendo la fractura e impidiendo la soldadura de los polvos cuando estos están sometidos al proceso de molienda.

3.5.3.1 Molino Planetario

El molino planetario es el más usado en el AM, su nombre se debe a su geometría ya que consta de jarros que giran de manera similar a como lo hacen los planetas. Los jarros cilíndricos que giran alrededor de su propio eje, se encuentran situados en un disco que gira en sentido contrario a ellos (Fig. 3.12a). En la Fig. 3.12b se ilustra un corte transversal de uno de los jarros. Las altas velocidades angulares de los jarros y del disco producen fuerzas centrífugas que actúan sobre los contenidos de los jarros, los cuales consisten del material a moler y las bolas moledoras, generando en ellos colisiones en las que se libera gran cantidad de energía produciendo así aleaciones de polvos muy finos.

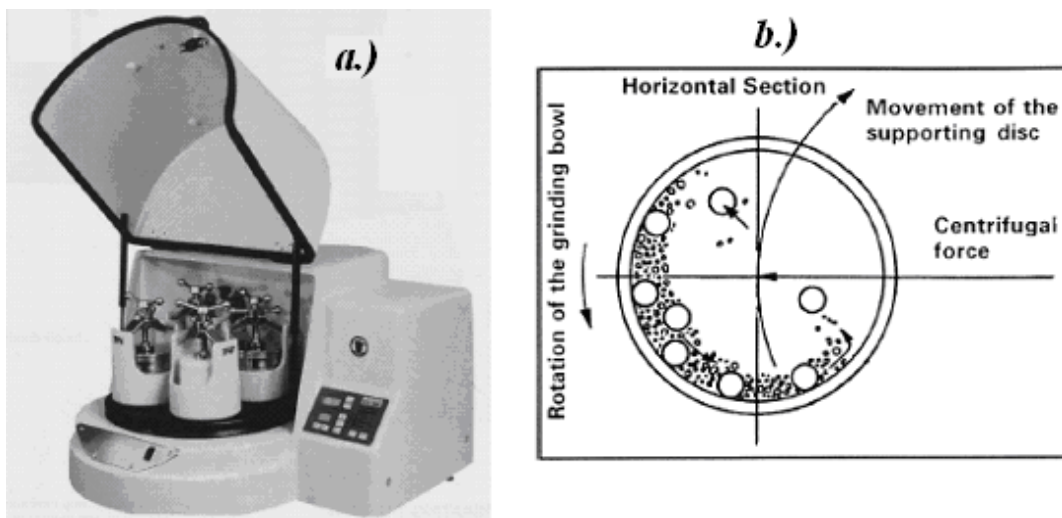


Fig.3.12. a) Molino planetario (Fritsch-Pulverisette 6). **b)** corte transversal de uno de los jarros

3.5.3.2 Cryomolino

Una técnica de aleamiento mecánico adicional empleada en este trabajo es la molienda por agitación magnética realizada a temperaturas criogénicas (o cryomilling). La cryomolienda es un método de molienda de baja energía con una baja velocidad de molienda, frecuencia de colisión y temperatura de funcionamiento. Una jarra que contiene el material de la muestra y el impactador se sumerge en nitrógeno líquido ($L-N_2$, $T \sim 77\text{ K}$) para disminuir la temperatura. La molienda a bajas temperaturas fragiliza la muestra, la cual se pulveriza con un impactador de acero en forma cilíndrica que está oscilando magnéticamente Figura 3.13.

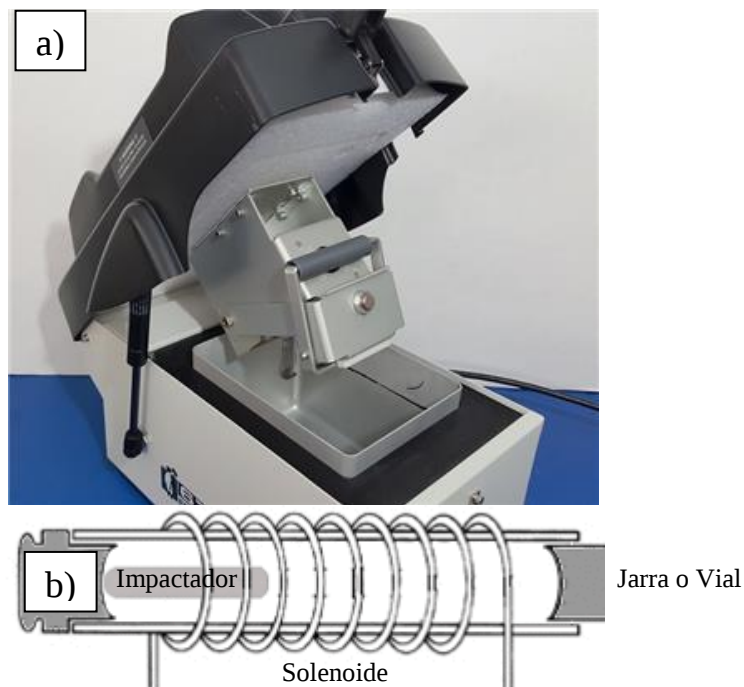


Fig.3.13. a) Cryomolin (SPEX SamplePrep 6770). **b)** corte transversal de uno de los jarros

3.5.3.3 Características del Aleamiento

Los materiales usados para la preparación de las diferentes muestras fueron cintas de MnAlC. Todas las muestras se molieron en cantidades de 1.0 gramos en dos clases de molinos: un molino planetario de alta energía *Fritsch-Pulverisette 6* a 150 rpm. Las moliendas se realizaron en jarros de acero con un vacío de 5.0×10^{-2} Torr., bolas de acero en su interior, y relación masa bolas a polvos fue de 20:1. El molino se programó para realizar moliendas con una hora de descanso por cada hora de molienda. El otro equipo usado fue un cryomolino de baja energía SPEX SamplePrep 6770, el molino utiliza una jarra o vial de acero inoxidable 440C sumergido en L-N₂ que contiene un impactador en forma cilíndrica de acero magnetizada y el material de la muestra. El jarro o vial se enfría previamente en L-N₂ por 10 min, entonces la cryomolineda se lleva a cabo en intervalos de 5 min, intercalado por un periodo de enfriamiento de 2 min. Durante la molienda un campo magnético oscilante es

aplicado para mover el impactador cilíndrico rápidamente hacia adelante y hacia atrás con una frecuencia de 10 ciclos/seg, para pulverizar la muestra.

3.5.4 Preparación de las Muestras

Los materiales usados para la preparación de las diferentes muestras fueron polvos finos con una pureza del 99.99 %. Todas las muestras se prepararon teniendo en cuenta la estequiometría $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$, y $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$ con $x = 0, 0.5, 1$, y 1.5 % at. de Ti. De acuerdo a la estequiometría planteada y a fin de determinar el peso de cada uno de los elementos (W) 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) “Ci” es la concentración deseada en porcentaje (%) del elemento i-ésimo, “Mi” 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 Manganeso, Aluminio, Carbono, Titanio y Hierro, para las diferentes composiciones. 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 colocaron en el melt-spinning en un tubo de cuarzo con el fin de producir cintas con la fase deseada (fase ϵ). Posteriormente las muestras se prensaron a una presión de 1500 psi y se encapsularon en un tubo de cuarzo en vacío para aislarlas del ambiente y prevenir la oxidación, después se sometieron a

tratamiento térmico a 500°C durante 20 minutos en un horno de resistencias con el fin de homogenizarlas y promover la fase τ . A continuación, estas son sometidas a un proceso de enfriamiento rápido al ser llevadas inmediatamente a una vasija con agua helada a 0°C, esto se lleva a cabo para retener las fases que se presentan a 500°C (metaestables). El siguiente paso consistió en tomar las muestras en forma de “cilindros” y reducirlas a polvos, este proceso se realizó con un mortero de ágata seguido de aleamiento mecánico a temperatura ambiente y a bajas temperaturas. Por último, se le realizaron medidas de difracción de rayos x, espectrometría Mössbauer, y magnetometría de muestra vibrante para caracterizar magnética y estructuralmente las muestras. El refinamiento y el ajuste de las mediciones se realizaron con los programas GSAS para rayos X y Mosfit para Mössbauer, respectivamente.

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., 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 Magnetism Materials, Addison Wesley Publishing Company Inc, (1972).
- [3.12] Saccone F. D., Anales AFA. 17, 297-300, (2005).
- [3.13] Foner S., The Review of scientific Instruments, 30, 7 548-557, (1959).
- [3.14] J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, and J. Michael, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, 3rd edition, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2003).
- [3.15] C. W. Oatley, The Scanning Electron Microscope, Cambridge University Press, Cambridge (1972).

- [3.16] I. Chung, “Wissenschaftliche Berichte FZKA 5644”, Forschungszentrum Karlsruhe, (1985).
- [3.17] Edelstein A. S. and Cammarata R. C., Nanomaterials: synthesis, properties and applications, Taylor and Francis Group, New York (1996).
- [3.18] T. Egami and W. L. Johnson, Introduction and background in elements of rapid solidification, Ed. M. A. Otonari, Springer Series in Materials Science, 1-21, (1998).
- [3.19] W. D. Callister, Introduccion a la Ciencia e Ingenieria de los Materiales, Editorial Reverte, (1997).
- [3.20] C. Surnayarayana, Progress in Materials Science, 46, 1-184, (2001).
- [3.21] Alireza Nouri, Cuie Wen, Critical Reviews in Solid and Materials Science, 39, 81-108, (2014).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos de la caracterización estructural, magnética y calorimétrica del sistema $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$, $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}/Fe$, y $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0, 0.5, 1, 1.5$ % atómico de Ti. La exposición de los resultados se realizará para las tres aleaciones. Inicialmente se exponen los resultados obtenidos por DRX, luego los resultados de VSM, siguiendo con los resultados de Microscopia SEM y finalizando para algunas de las composiciones con las medidas de EM, y DSC.

4.1 Sistema $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$

4.1.1 Difracción de Rayos X

La Fig. 4.1 muestra los difractogramas de rayos X a temperatura ambiente de las aleaciones producidas por melt spinning y tratadas térmicamente a tiempos de 10, 20, 30, y 40 min a 500°C, con la estequiometría $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$. Por medio del refinamiento de los patrones de difracción se determinó que para la muestra producida por melt spinning con $t = 0$ min, las reflexiones se realizaron en los planos característicos correspondientes a la fase Épsilon (ϵ) (estructura hexagonal compacta y grupo espacial $P6_3/mmc$), [4.1-4.2]. Para la muestra con $t = 10$ min, las reflexiones encontradas corresponden a los planos característicos de dos fases, una mayoritaria correspondiente a la fase ϵ y otra minoritaria que corresponde a la fase Tao (τ) (estructura tetragonal y grupo espacial $P4/mmm$), [4.3-4.4]. Para la muestra con $t = 20$ min, los planos de reflexión corresponden a una única fase, la Tao (τ), y para las muestras con $t = 30$ y 40 min, además de las reflexiones de la fase τ , hay presente una fase minoritaria correspondiente a la fase Beta (β -Mn) (estructura cubica y grupo espacial $P4_132$ [4.5]), esto indica que, para tratamientos térmicos mayores a 20 min, la aleación no es estable y hace posible la descomposición en otras fases.

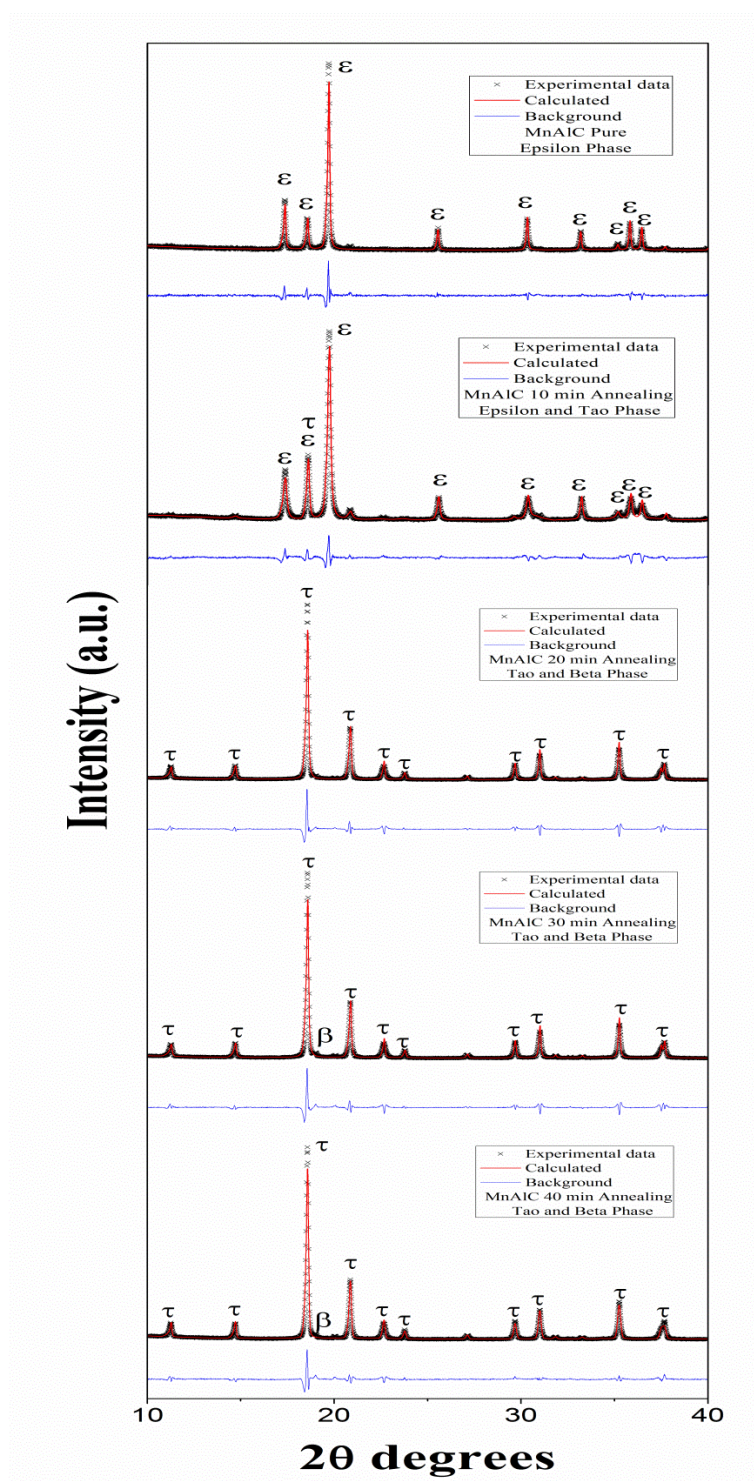


Fig. 4.1. Difractogramas de rayos-x de la aleación $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$, producidas por melt spinning y tratadas térmicamente a los tiempos $t = 10, 20, 30$, y 40 min a $500^{\circ}C$.

El refinamiento (Rietveld) de los difractogramas nos permite afirmar que la intensidad de los picos de la fase τ aumenta, mientras que para la fase ε los picos disminuyen drásticamente a medida que se aumenta el tiempo de tratamiento térmico. Adicionalmente para las muestras a $t = 0$ y 20 min. , solo hay presencia de una única fase ε y τ , respectivamente; esto indica que para tratamientos térmicos a 500°C durante 20 min. , se presenta un completo cambio en la estructura cristalina de la aleación, debido a la inclusión de los átomos de carbono que se difunden totalmente en la red del Mn-Al, lo que permite que la fase τ sea fácilmente estabilizada y previene la descomposición en fases de equilibrio como la fase β [4.6].

4.1.1.1 Dependencia con el tiempo de tratamiento térmico del parámetro de red, el porcentaje de fase, el volumen de la celda y el tamaño de cristalito de la aleación $\text{Mn}_{54.3}\text{Al}_{44}\text{C}_{1.7}$

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 la muestra con estequiometría $\text{Mn}_{54.3}\text{Al}_{44}\text{C}_{1.7}$ son los reportados en la Tabla 4.1.

MnAlC $T.T.$	Phase	Φ_{PERP} ± 0.4 nm	Φ_{PARA} ± 0.4 nm	a ± 0.002 Å	c ± 0.002 Å	Volume ± 0.002 Å ³	Wt. ± 0.05 %
0	Epsilon	61.9	112.4	2.708	4.386	27.877	100
10	Epsilon	24.1	37.2	2.705	4.381	27.772	99.62
10	Tao	18.1	10.3	3.924	3.657	56.321	0.38
20	Tao	48.5	58.1	3.917	3.616	55.393	100
30	Tao	50.0	55.7	3.915	3.608	55.311	98.46
30	Beta	73.2	86.5	6.431	6.431	266.05	1.48
40	Tao	104.4	113.0	3.915	3.608	55.320	98.46
40	Beta	102.4	137.0	6.432	6.432	266.18	1.54

Tabla 4.1. Parámetros estructurales obtenidos del refinamiento de los patrones de rayos-X de la aleación $\text{Mn}_{54.3}\text{Al}_{44}\text{C}_{1.7}$, producidas por melt spinning y tratadas térmicamente a diferentes tiempos con $t = 10, 20, 30$, y 40 min a 500°C .

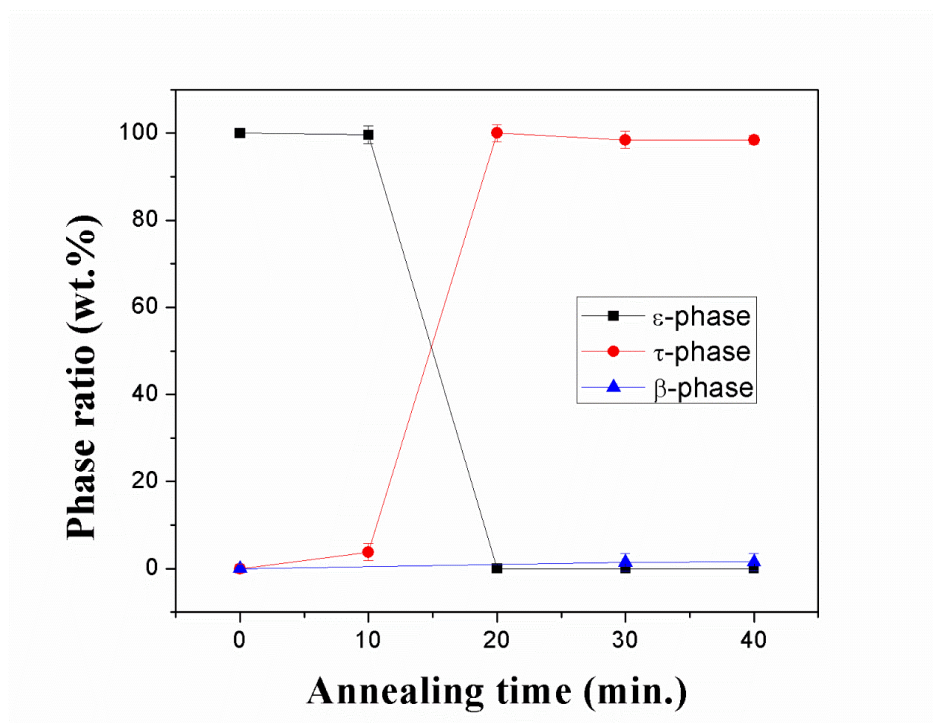


Fig. 4.2. Gráficas del % en peso de las fases ε , τ , y β de la aleación $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$, producidas por melt spinning y tratadas térmicamente a los tiempos $t = 10, 20, 30$, y 40 min a $500^\circ C$.

La Fig. 4.2 muestra el comportamiento de las fracciones en peso de las fases ε , τ , y β de la aleación con estequiometría $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$ en función del tiempo de tratamiento térmico a 10, 20, 30 y 40 min. Se puede ver que para esta aleación con carbono se encuentra una única fase ε , después del proceso de melt spinning. Este resultado, puede ser consecuencia de la estabilización de la fase ε atribuible a la inclusión de carbono en las aleaciones. Cuando aumentan los tiempos de tratamiento térmico la fase ε disminuye drásticamente hasta transformarse completamente en la fase τ para un tiempo de tratamiento térmico de 20 min. Para tiempos mayores a 20 min., la fase τ se vuelve inestable y aparece la formación de la fase β .

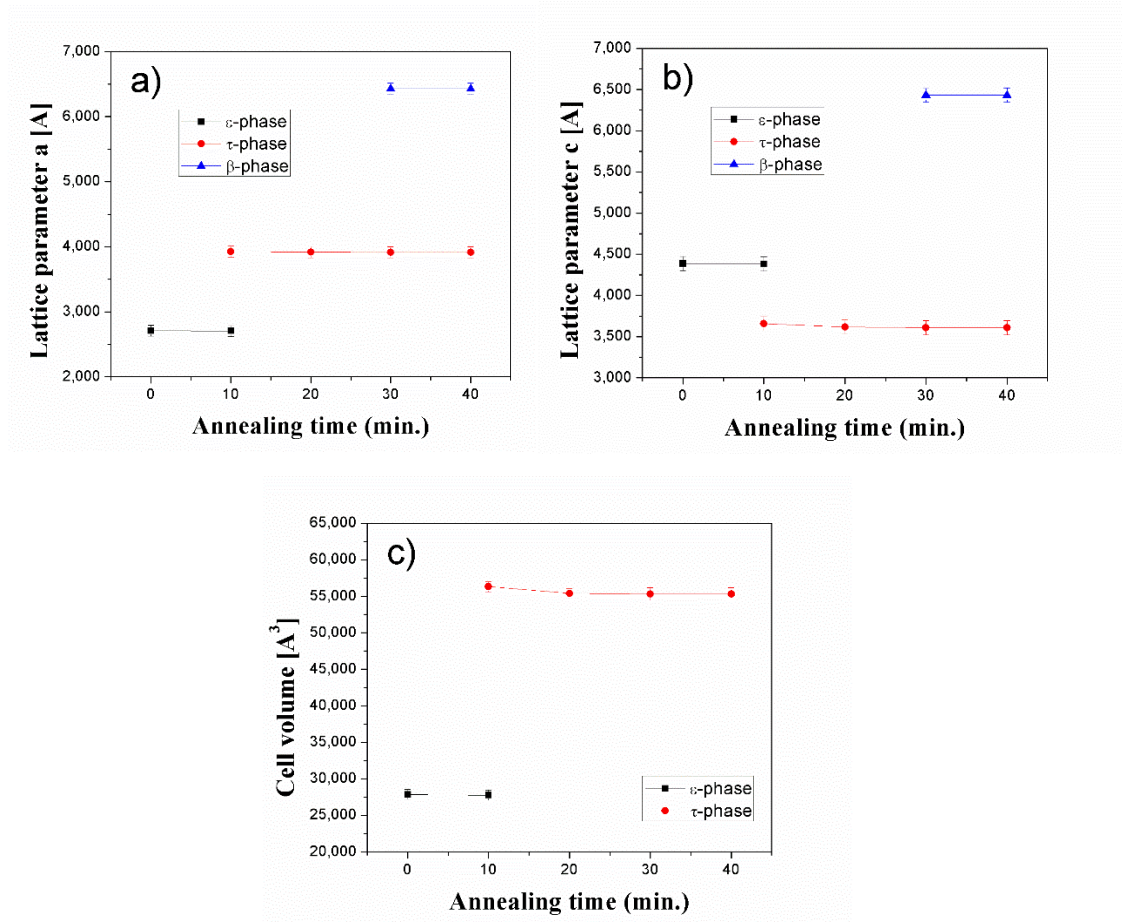


Fig. 4.3. a) *Parámetro de red a de las fases ϵ , τ , y β , b)* *Parámetro de red c de las fases ϵ , τ , y β , c))* *volumen de la celda de las fases ϵ , y τ , como función del tiempo de tratamiento térmico para la muestra de $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$ a $500^{\circ}C$.*

El comportamiento que tienen los parámetros de red y el volumen de las celdas con respecto al tiempo de tratamiento térmico de las fases ϵ , τ , y β para todos los tiempos se puede apreciar en la Fig. 4.3. En estas se observa que para $t = 0, 10, 20, 30$ y 40 min., los parámetros de red a y c , y el volumen de las fases ϵ y τ , tienden a disminuir con el tiempo de tratamiento térmico. Este comportamiento es una consecuencia de la inclusión de átomos de carbono, el cual tiene un radio atómico de $(0.91 \text{ \AA})$ y ocupa sitios intersticiales dentro de la estructura del Mn-Al, haciendo que la red se contraiga. Estos parámetros están en concordancia con los reportados en la literatura [4.7, 4.8].

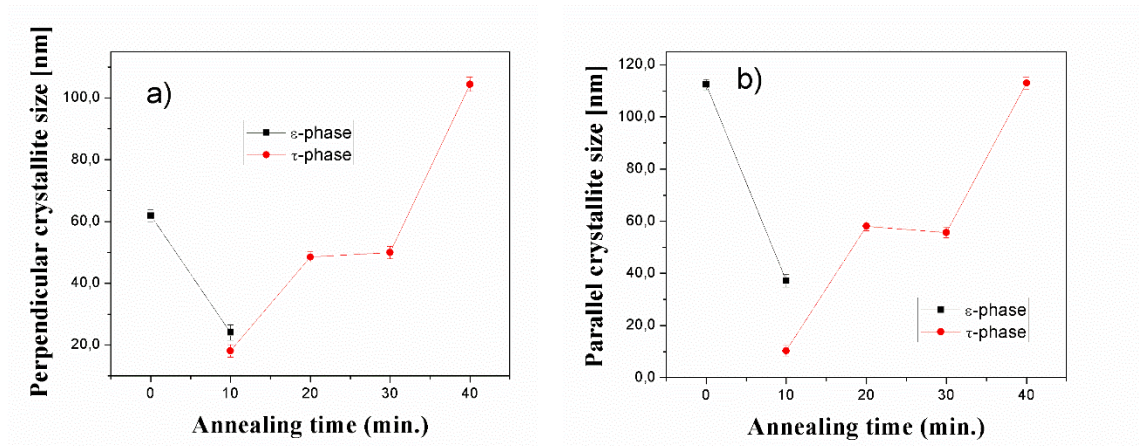


Fig. 4.4. *Tamaños de cristalitos perpendicular y paralelo como función del tiempo de tratamiento térmico para la muestra de $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$ a 500°C. Para las fases ϵ y τ .*

En la Fig. 4.4 se muestra la variación del tamaño de cristalito en la dirección perpendicular y paralela a la reflexión con respecto al tiempo de tratamiento térmico para las fases ϵ y τ . Se observa que para la fase ϵ el tamaño de cristalito perpendicular y paralelo disminuye drásticamente al aumentar el tiempo de tratamiento térmico. Esto se puede explicar como consecuencia del aumento del número de cristalitos de la fase τ a expensas de los cristalitos de la fase ϵ y a la migración del carbono de una a otra fase. De igual manera se observa que para la fase τ el tamaño de cristalito perpendicular y paralelo aumenta al incrementar el tiempo de tratamiento térmico a partir de $t = 10 \text{ min}$. Esto es una consecuencia del aumento del tiempo de tratamiento térmico. Se sabe que, al aumentar el tiempo de tratamiento, aumenta el tamaño de cristalito y de grano en cualquier sistema.

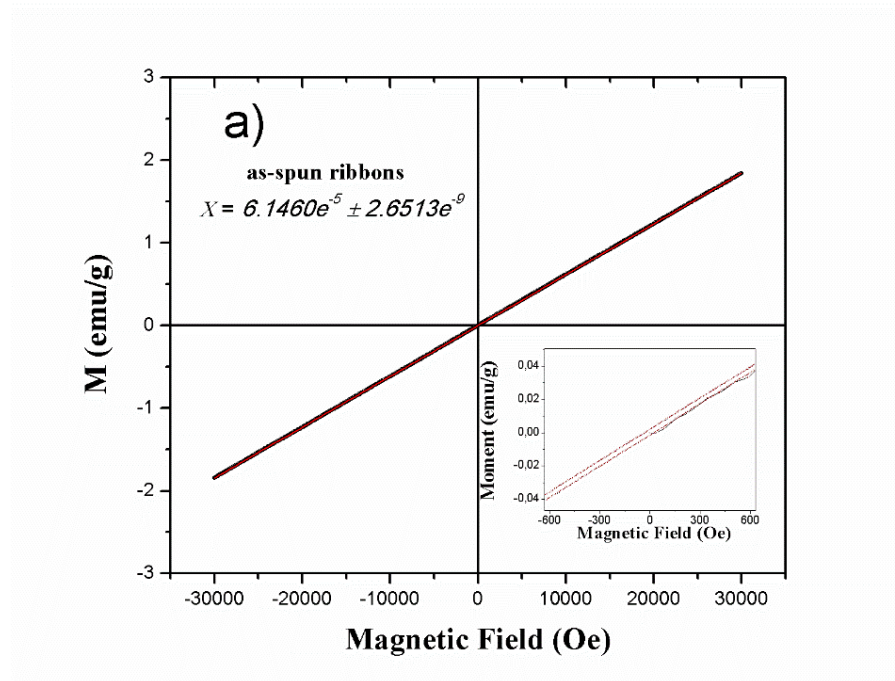
Los tamaños de cristalito para las fases ϵ y τ son del orden nanométrico, entre 10 y 112 nm. El tamaño de cristalito perpendicular y paralelo para la fase τ incrementa al aumentar el tiempo de tratamiento térmico. Se puede notar que sistemáticamente en la fase τ los tamaños de cristalito paralelo y perpendicular aumentan de la misma forma

y son aproximadamente iguales, indicando que en media la forma de los cristalitos es esférica.

En resumen las medidas de DRX para el sistema $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$, muestran que los tamaños de cristalito son del orden nanométrico entre 10 y 112 nm, y revelan que la adición de carbono ayuda a la formación y estabilización de la fase estructural ε y τ ; 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 el tiempo de tratamiento térmico, debido a que el carbono ocupa sitios intersticiales dentro de la estructura del Mn-Al lo cual hace que la red se contraiga.

4.1.2 Magnetometría de Muestra Vibrante

Dentro del proceso de caracterización magnética del sistema de $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$, se llevó a cabo el estudio sobre la evolución magnética del sistema como función del tiempo del tratamiento térmico mediante magnetometría de muestra vibrante (VSM).



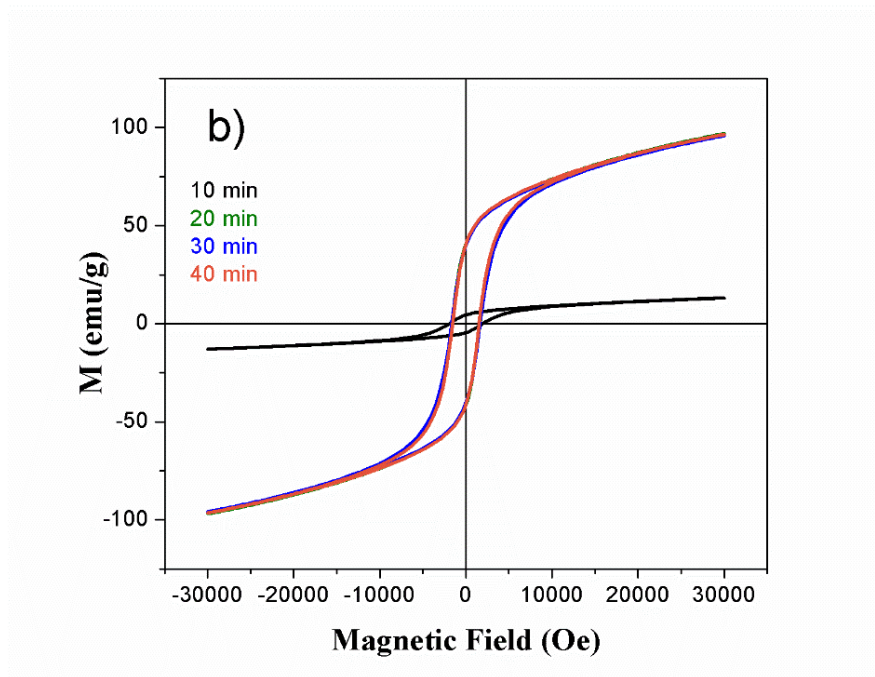


Fig. 4.5. a) Ciclos de histéresis para la muestra de $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$ producida por melt spinning as-spun, **b)** ciclos de histéresis para las muestras de $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$ producida por melt spinning y tratadas térmicamente a diferentes tiempos $t= 10,20, 30$ y 40 min., a $500^{\circ}C$.

En la figura 4.5 se presentan los ciclos de histéresis tomados a temperatura ambiente y a 3.0 T para el sistema $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$ producida por melt spinning. Como se puede observar estos ciclos son anchos, indicando que este comportamiento corresponde a materiales magnéticos duros. Pero el tiempo de tratamiento térmico hace que disminuya el ancho y aumente el tamaño de las curvas de histéresis en especial la de $t = 20$ min. De las curvas de histéresis se obtuvieron valores de magnetización remanente M_r , campo coercitivo H_c y producto máximo de energía $(BH)_{max}$ para un campo magnético aplicado máximo de 3.0 T. Los datos de todos los resultados obtenidos de cada ciclo de histéresis, se encuentran consignados en la Tabla 4.2.

Annealing time (min)	H_c ± 0.08 (kOe)	M_r ± 0.5 (emu/g)	$(BH)_{max}$ ± 0.03 (MGOe)
10	1.96	12.8	0.46
20	1.62	23.7	0.42
30	1.62	31.6	0.22
40	1.55	23.4	0.21

Tabla 4.2. Resultados de Campo coercitivo (H_c), Magnetización de remanente (M_r) y producto máximo de energía $(BH)_{max}$ obtenidos mediante los ciclos de histéresis para la muestra de $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$ producida por melt spinning y tratadas térmicamente a tiempos de $t = 10, 20, 30$ y 40 min., a $500^\circ C$.

4.1.2.1 Dependencia del campo coercitivo y la magnetización remanente con el tiempo de tratamiento térmico.

En las figuras 4.6, 4.7 y 4.8 se presentan los comportamientos del campo coercitivo (H_c), magnetización remanente (M_r) y el producto máximo de energía $(BH)_{max}$ y observamos que el H_c y el $(BH)_{max}$ disminuye y la M_r aumenta con el tiempo de tratamiento térmico; de tal forma que la aleación con $t = 20$ min., presenta $H_c = 1.62$ kOe, $(BH)_{max} = 0.46$ MGOe y una $M_r = 23.7$ emu/g. A pesar de la disminución del $(BH)_{max}$, y el H_c el comportamiento continúa siendo el de un material magnético duro.

Los resultados obtenidos de $(BH)_{max}$ y M_r para la muestra de $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$ con una única fase τ difieren a los reportados por Fazakas *et. al.* [4.9], ($(BH)_{max} = 1.2$ MGOe, $M_r = 23.7$ emu/g.), y solo los resultados de H_c concuerdan con los reportados por ellos ($H_c = 1.62$ kOe), quien obtuvo el mejor valor H_c ; y los resultados obtenidos por difracción de rayos X, ya que muestran que la única fase ferromagnética presente en la muestra es la fase τ al aumentar el tiempo de tratamiento térmico, mientras que la fase paramagnética ε desaparece a $t = 20$ min., y se transforma completamente en la fase τ . Después de $t = 20$ min., la fase τ se vuelve inestable y el tratamiento térmico promueve la fase paramagnética β la cual es minoritaria. Esta dureza magnética es

fundamental en materiales utilizados en discos duros porque permiten conservar la información magnética almacenada en ellos [4.10], y porque también es posible su aplicación como núcleos de motores en vehículos eléctricos y turbinas eólicas [4.11-4.12].

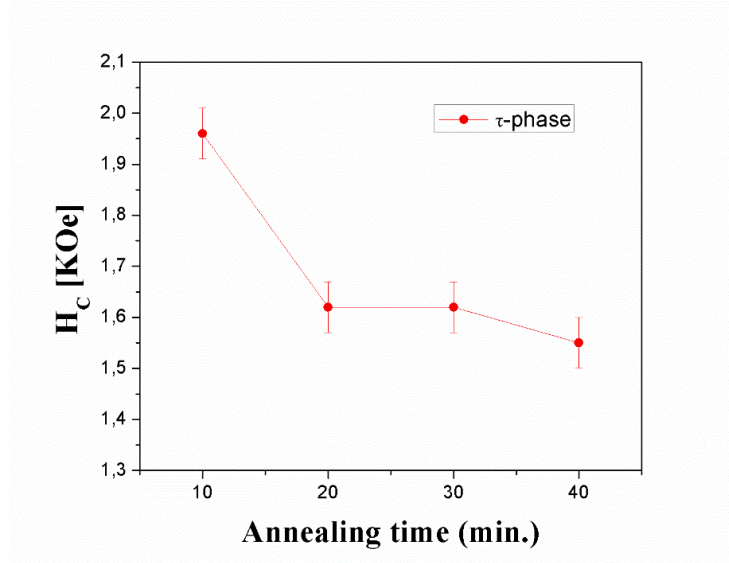


Fig. 4.6. Variación del campo coercitivo como función del tiempo de tratamiento térmico para la muestra de $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$ a 500°C. Para la fase τ .

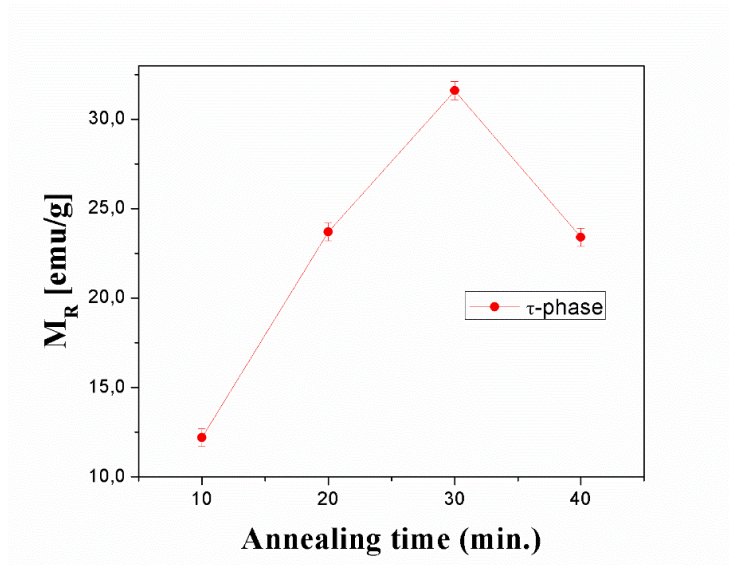


Fig. 4.7. Variación de la magnetización remanente como función del tiempo de tratamiento térmico para la muestra de $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$ a 500°C. Para la fase τ .

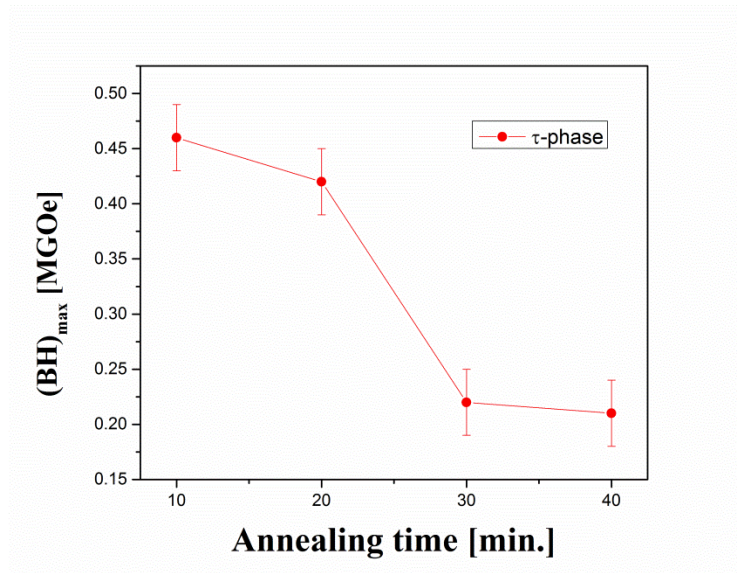


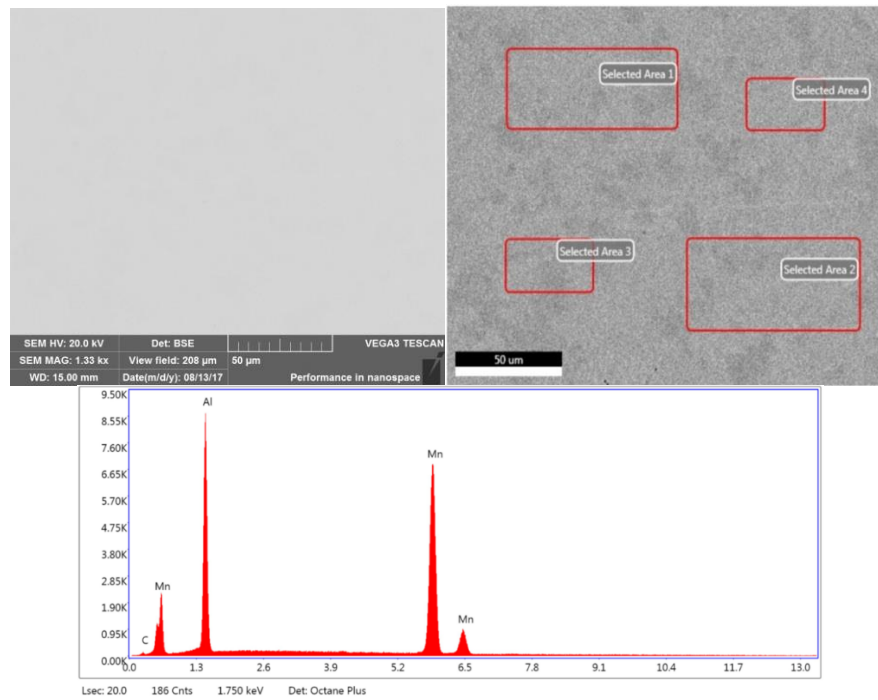
Fig. 4.8. Variación del producto máximo de energía como función del tiempo de tratamiento térmico para la muestra de $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$ a $500^{\circ}C$. Para la fase τ .

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 varía entre 1.96 a 1.55 kOe, valores de magnetización remanente que varían entre 12.8 a 31.6 emu/g y valores de $(BH)_{\max}$ que varían entre 0.46 y 0.21 MGOe; estos análisis presentan una buena correlación con los resultados de DRX, ya que nos muestra que para $t = 0$ y 20 min., solo hay presencia de fases puras como la fase paramagnética ϵ y la fase ferromagnética τ . Esto quiere decir que la adición de carbono ayuda a estabilizar las fases ϵ y τ , y no promueve otras fases de equilibrio como la fase γ y la fase β .

4.1.3 Microscopia Electrónica de Barrido

Se realizó un estudio sobre la evolución de la microestructura y composición de las muestras del sistema como función del tiempo de tratamiento térmico.

En la figura 4.9 se presentan las imágenes de contraste tomada con electrones de retrodispersión (BSE) y análisis de EDX para las muestras producidas por melt spinning “as spun”; aquí se puede observar una muestra homogénea mediante análisis en diferentes regiones de la muestra y los valores de composición de la muestra respecto a la estequiometría utilizada son cercanos a la nominal; un ligero exceso de Mn puede derivarse de la preparación inicial de la muestra. Un exceso de 3% en peso de Mn fue adicionado para compensar la pérdida de Mn volatilizado durante el proceso de melt spinning. Adicionalmente, logra evidenciar que mediante la adición de carbono se logra estabilizar la fase pura Épsilon (ϵ) y se puede observar que no hay presencia de fases secundarias en la muestra.



Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
C K	0.63	1.93	62.07	13.41	0.0089	1.2714	0.1656	1.0000
AlK	18.65	41.77	3426.12	6.78	0.1381	1.0959	0.4601	1.0015
MnK	80.72	56.30	4757.12	1.75	0.6422	0.9389	0.9962	1.0032

Fig. 4.9. Microscopia electrónica de barrido SEM y análisis de EDX para la muestra de $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$ producida por melt spinning as-spun, fases ϵ .

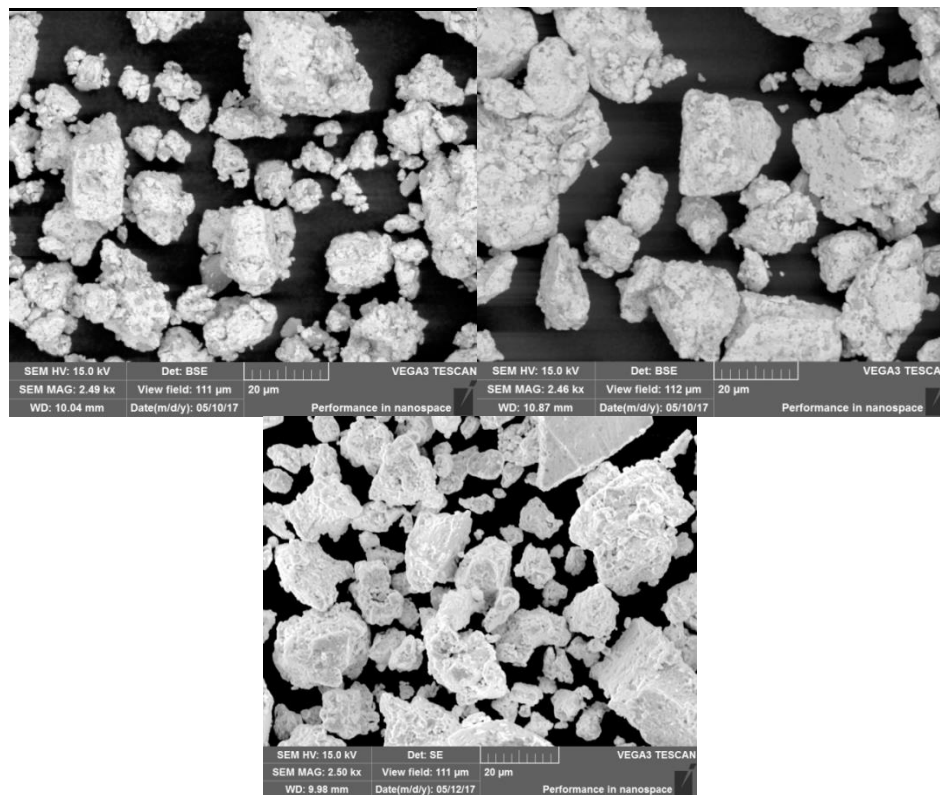


Fig. 4.10. Microscopia electrónica de barrido SEM para la muestra de $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$ producida por melt spinning as-spun, y tratadas térmicamente a diferentes tiempos $t = 10, 20$ y 30 min.

En la figura 4.10 se presentan las imágenes de contraste tomada con electrones de retrodispersión (BSE) para las muestras producidas por melt spinning y tratadas térmicamente. Se puede observar que todas las muestras consisten de partículas con forma asimétrica, y con tamaños de partícula tendiente a crecer con el incremento en temperatura en el tratamiento térmico. Adicional a esto se evidencia una tendencia de las partículas a aglomerarse, sin promover óxidos en su superficie.

4.2 Sistema $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}/\alpha\text{-Fe}$

4.2.1 Difracción de Rayos X

La Fig. 4.11 muestra los difractogramas de rayos X a temperatura ambiente de las aleaciones producidas por melt spinning, tratadas térmicamente durante 20 min a 500°C, y molidas a temperaturas criogénicas con la estequiometría $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}/\alpha\text{-Fe}$, donde el contenido de Fe es del 20% en peso. Por medio del refinamiento de los patrones de difracción se determinó que para la muestra producida por melt spinning as-spun presenta solo la fase ε y la tratada térmicamente durante 20 min a 500°C presenta la fase ε y la fase τ (ver figura 4.11a y 4.11b); en acuerdo con lo reportado en la sección anterior y garantizando reproducibilidad en el proceso empleado [4.1-4.4, 4.13]. Esto indica que efectivamente la adición de carbono estabiliza la formación de la fase ε y τ . Sin embargo, posteriores tratamientos térmicos causan la aparición de pequeñas cantidades de la fase β (ver figura 4.11c y 4.11d) [4.14]. Por otro lado, la figura 4.11 c y d, presentan reflexiones características a la fase del $\alpha\text{-Fe}$ cuando se forma el nanocompuesto. Refinamiento Rietveld de los rayos X de estas muestras revelan que el tamaño de cristalito promedio es de ~ 60 nm para el $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$, y de ~ 45 nm para el $\alpha\text{-Fe}$, después de hacer la criomolienda.

4.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido

La Fig. 4.12 muestra las curvas de DSC de la aleación de $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$ producida por melt spinning y de la muestra de $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}/\alpha\text{-Fe}$, después de hacer la criomolienda. Estos resultados revelan predominantemente picos exotérmicos centrados en 531°C y 525°C respectivamente, lo cual corresponde a la transformación de fase $\varepsilon \rightarrow \tau$ inducida por el tratamiento térmico, observado por Lu et al. [4.15], lo que indica que la nucleación de la fase τ ocurre a esta temperatura.

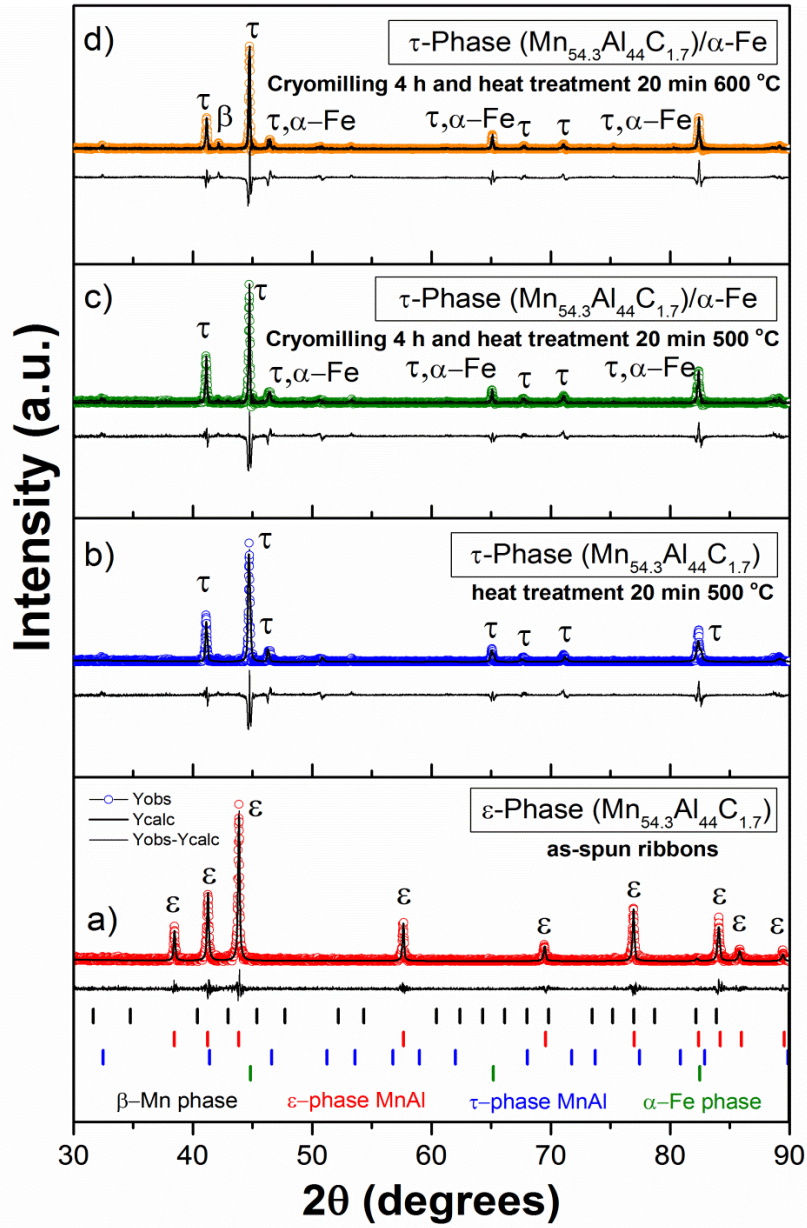


Fig. 4.11. Difractograma de rayos-x de (a) la aleación $\text{Mn}_{54.3}\text{Al}_{44}\text{C}_{1.7}$, producidas por melt spinning, (b) $\text{Mn}_{54.3}\text{Al}_{44}\text{C}_{1.7}$, después del tratamiento térmico durante 20 min a 500°C, (c) y (d) $\text{Mn}_{54.3}\text{Al}_{44}\text{C}_{1.7}/\alpha$ -Fe, después de la criomolienda durante 4 h y del tratamiento térmico durante 20 min a 500°C y 600°C.

Aunque se observa un comportamiento más complejo en la región de bajas temperaturas (después del melt spinning), donde se detecta un punto de inflexión alrededor de $T \sim 517^\circ\text{C}$. Este comportamiento sugiere y revela una alta sensibilidad probablemente debido a la presencia de pequeñas cantidades de fases metaestables, las cuales no pueden ser detectadas por DRX [4.16].

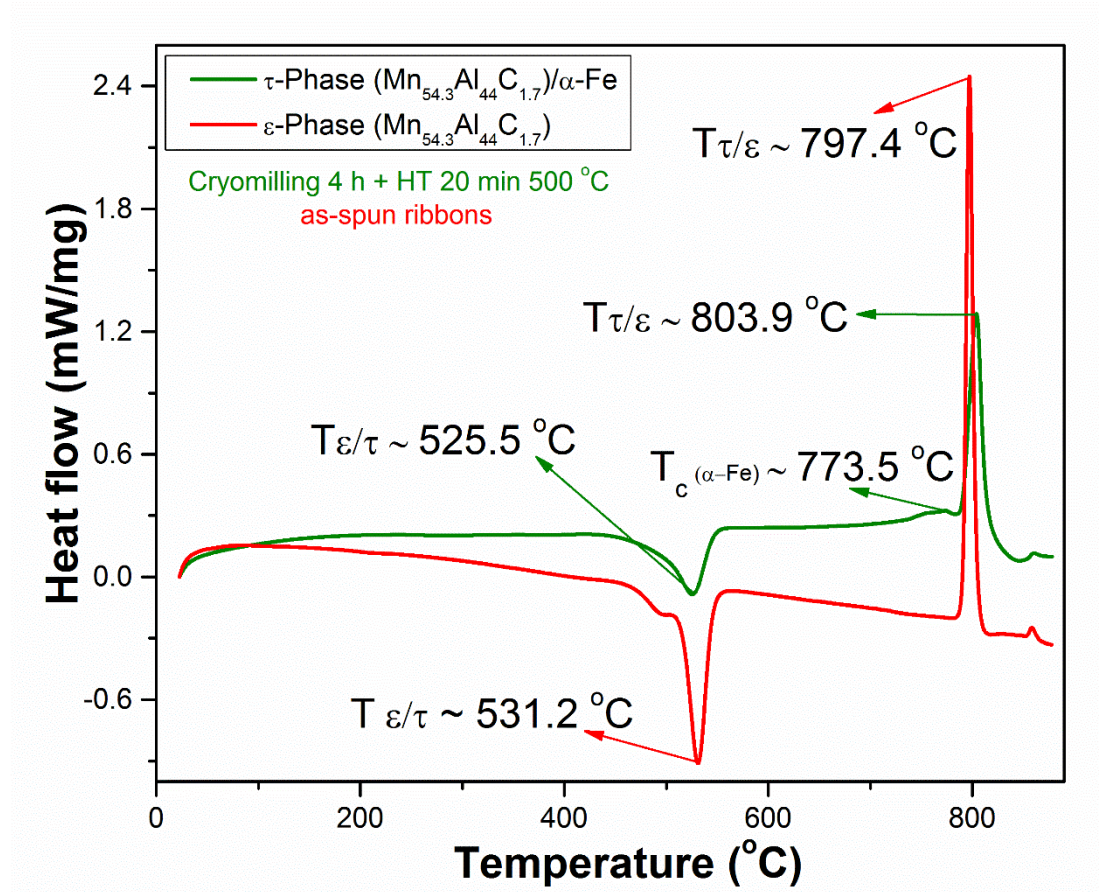


Fig. 4.12. Curvas de DSC de la aleación $\text{Mn}_{54.3}\text{Al}_{44}\text{C}_{1.7}$, producida por melt spinning (línea roja), y del nanocompuesto de $\text{Mn}_{54.3}\text{Al}_{44}\text{C}_{1.7}/\alpha\text{-Fe}$, después de la criomolienda durante 4 h y del tratamiento térmico durante 20 min a 500°C .

En adición, aparece un prominente pico endotérmico alrededor de 797°C y 803°C , los cuales corresponden con la transformación de fase $\tau \rightarrow \varepsilon$ inducida por el tratamiento térmico. Este resultado está en común acuerdo con el observado por Liu et al. [4.17]. De acuerdo a estos resultados; para la aleación de MnAl con contenido de C, solo dos

picos con gran intensidad aparecen en las curvas de DSC, indicando que el C puede prevenir la formación de las fases β y γ , y adicionalmente un 1.7% atómico de C reduce la temperatura de transformación de $\tau \rightarrow \varepsilon$ de acuerdo al diagrama de fase (Fig. 2.8), de $\sim 913^\circ\text{C}$ a $\sim 797^\circ\text{C}$. También se puede evidenciar una leve reducción de la temperatura de transformación de $\varepsilon \rightarrow \tau$ de acuerdo al diagrama de fase (Fig. 2.8), de $\sim 550^\circ\text{C}$ a $\sim 531^\circ\text{C}$, lo cual puede ser atribuido al refinamiento de la estructura cristalina de la fase (ε) [4.16].

4.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido

En la Fig. 4.13 (a) se muestra las micrografías de SEM de la aleación de $\text{Mn}_{54.3}\text{Al}_{44}\text{C}_{1.7}$ producida por melt spinning. La imagen de contraste tomada con electrones de retrodispersión (BSE), no muestra fases secundarias en la aleación producida por melt spinning; lo que es una clara indicación de que solo está presente la fase ε . La Fig. 4.13 (b, c, y d) muestra una imagen de las muestras de $\text{Mn}_{54.3}\text{Al}_{44}\text{C}_{1.7}$, $\alpha\text{-Fe}$, y $\text{Mn}_{54.3}\text{Al}_{44}\text{C}_{1.7}/\alpha\text{-Fe}$, después de la criomolienda a diferentes tiempos con surfactante. Imágenes de SEM a alta resolución muestra que la más significativa consecuencia de la adición de surfactante durante el proceso de criomolienda, es la reducción del tamaño de partículas (son menores que $50\ \mu\text{m}$) y para largos tiempos de molienda permite que la morfología de las partículas sea irregular (con forma aplanadas para la aleación de $\text{Mn}_{54.3}\text{Al}_{44}\text{C}_{1.7}$ y esféricas para el $\alpha\text{-Fe}$) [4.18]. Según la Fig. 4.13 (d) se puede ver un acoplamiento íntimo entre el $\text{Mn}_{54.3}\text{Al}_{44}\text{C}_{1.7}$ y $\alpha\text{-Fe}$.

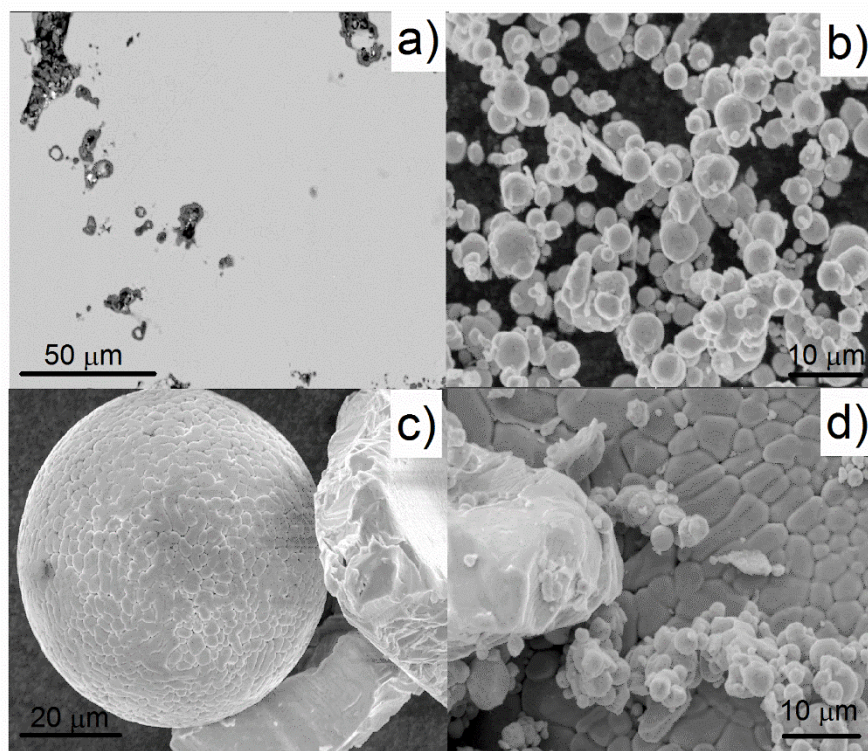


Fig. 4.13 Imágenes de SEM de (a) $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$ después de melt spinning, (b) α -Fe después de criomolienda durante 7 h (c) $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$ después de criomolienda durante 7 h y (d) $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}/\alpha$ -Fe después de criomolienda durante 4 h y después de tratamiento térmico durante 20 min a 500°C.

4.2.4 Magnetometría de Muestra Vibrante

4.2.4.1 Ciclos de Histéresis

En la Fig. 4.14 se muestran las medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado de las muestras de $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$, y $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}/\alpha$ -Fe, después de ser producidas por melt spinning y tratadas térmicamente a 500°C durante 20 min y

después de realizar el proceso de criomolienda y tratadas térmicamente a 500 y 600°C durante 20 min.

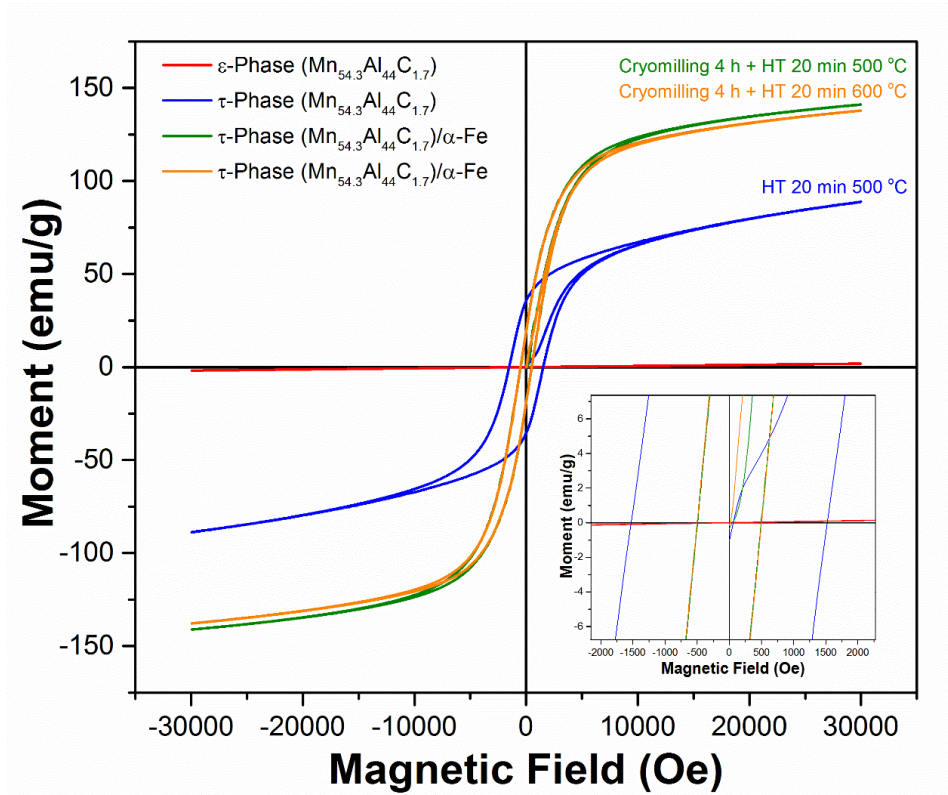


Fig. 4.14 ciclos de histéresis de las muestras de $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$ después de melt spinning (línea roja), $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$ después del tratamiento térmico a 500°C durante 20 min (línea azul), y $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}/\alpha-Fe$ después de la criomolienda durante 4 h y después de tratamiento térmico durante 20 min a 500 y 600°C (línea verde y naranja).

Para la muestra de $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$, tratada térmicamente a 500°C durante 20 min., una magnetización de saturación de 88 emu/g, una coercitividad de 1.6 kOe y un valor del (BH)max de 0.66 MGOe fueron obtenidas para un campo aplicado máximo de 3 T, lo cual confirma la formación de la fase pura τ , tal como se identificó por las medidas realizadas en DRX. Todas las muestras de $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}/\alpha-Fe$ (criomolienda + tratamiento térmico a 500 y 600°C), mostraron un comportamiento ferromagnético sin ninguna mejora en los valores de coercitividad alrededor de ~500 Oe, en

comparación con los valores del material de partida ($\tau\text{-Mn}_{54.3}\text{Al}_{44}\text{C}_{1.7}$), pero la magnetización de saturación se incrementa sustancialmente con el contenido de hierro (Fe) hasta llegar a valores de 137 y 141 emu/g, respectivamente. Sin embargo, en los ciclos de histéresis, el proceso en las muestras de $\text{Mn}_{54.3}\text{Al}_{44}\text{C}_{1.7}/\alpha\text{-Fe}$ (criomolienda + tratamiento térmico a 500 y 600°C), muestran un comportamiento característico de imanes permanentes sin ninguna anomalía en la curva de desmagnetización del segundo cuadrante, indicando la existencia de una fuerte interacción de intercambio entre granos de $\text{Mn}_{54.3}\text{Al}_{44}\text{C}_{1.7}$ y $\alpha\text{-Fe}$, similar al comportamiento reportado por Saravanan et al. [4.19]; quien reporto valores de $H_c = 2.3\text{KOe}$ muy superior a los obtenidos este trabajo $H_c = \sim 500\text{ Oe}$, pero con valores de $M_s = 40.3\text{ emu/g}$, muy inferiores a los $M_s = 141\text{ emu/g}$ obtenido en este trabajo.

4.2.4.2 Análisis de Thamm – Hesse

Los gráficos de Thamm – Hesse se obtuvieron a partir de las medidas de los ciclos de histéresis a temperatura ambiente como se describe en [4.19]. Estos gráficos se muestran en la Fig. 4.15 para la muestra de partida de $\text{Mn}_{54.3}\text{Al}_{44}\text{C}_{1.7}$ y las muestras $\text{Mn}_{54.3}\text{Al}_{44}\text{C}_{1.7}/\alpha\text{-Fe}$. Basados en estos resultados, se puede ver que para la muestra de $\text{Mn}_{54.3}\text{Al}_{44}\text{C}_{1.7}$, la interacción dominante dentro del material es la interacción dipolar magnética entre los granos ferromagnéticos y/o entre partículas el cual es indicado por la presencia de un solo pico (mínimo en la parte negativa del diagrama) en los gráficos de Thamm – Hesse [4.20]. Por otro lado, para la muestra de $\text{Mn}_{54.3}\text{Al}_{44}\text{C}_{1.7}/\alpha\text{-Fe}$, la interacción dominante dentro de la muestra es la interacción de intercambio el cual es indicado por un solo pico (máximo en la parte positiva del diagrama), en los gráficos de Thamm – Hesse. Este comportamiento sugiere que dentro del material hay un acoplamiento ferromagnético íntimo entre los granos de la fase dura $\text{Mn}_{54.3}\text{Al}_{44}\text{C}_{1.7}$, y los granos de la fase blanda $\alpha\text{-Fe}$ [4.20]. Esto es una consecuencia del refinamiento del tamaño de grano y/o partícula y el acoplamiento íntimo producido por el proceso de criomolienda; la presencia del surfactante juega múltiples

roles tales como: impedir la soldadura en frio de partículas trituradas, dispersión de partículas, previene la amorfización y preserva la estructura cristalina [4.21].

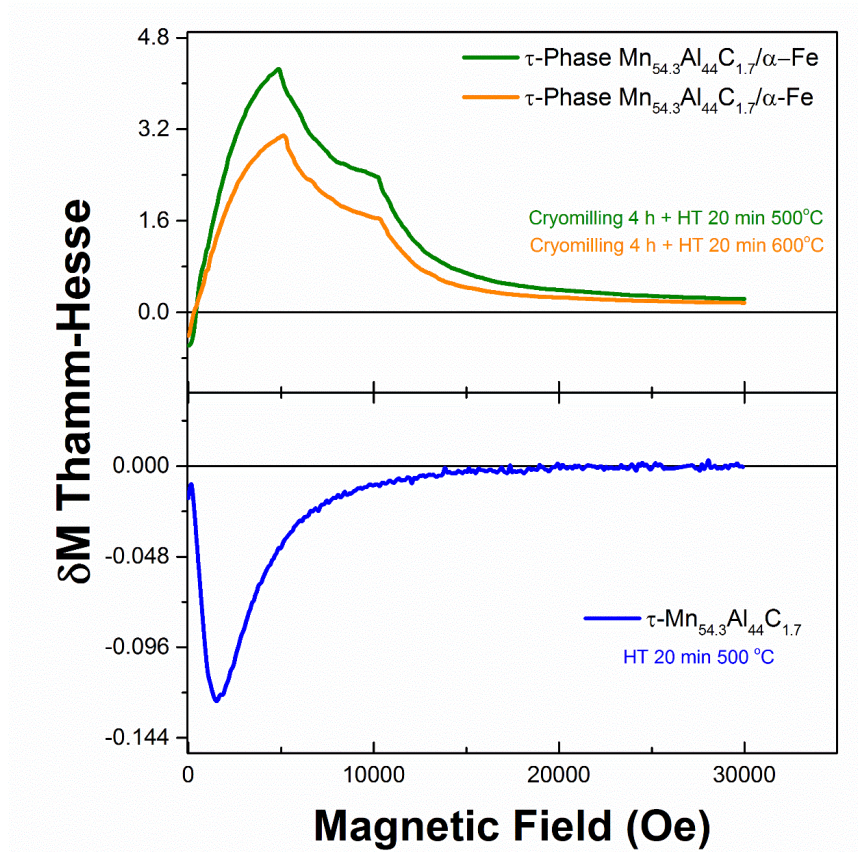


Fig. 4.15 Graficos de Thamm - Hesse de (a) $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$ después del tratamiento térmico a 500°C durante 20 min (línea azul), y (b) $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}/\alpha$ -Fe después de la criomolienda durante 4 h y después de tratamiento térmico durante 20 min a 500 y 600°C (línea verde y naranja).

4.2.5 Espectroscopia Mössbauer

En la Fig. 4.16 se muestra el espectro Mössbauer del $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}/\alpha$ -Fe, después de realizar el proceso de criomolienda durante 4 h y después de hacer el tratamiento térmico a 500°C durante 20 min. En este resultado se evidencia que la muestra exhibe un comportamiento ferromagnético con líneas anchas (consecuencia del proceso de molienda que desordena la muestra), indicando que el campo magnético hiperfino de

la fase blanda (α -Fe), en el sistema nanocompuesto incrementa a 330.2 kOe, con respecto a la muestra de calibración 330.0 kOe, el cual puede ser atribuido a una mayor intensidad del campo magnético hipérfino promovido por el acoplamiento ferromagnético con la fase dura ($Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$).

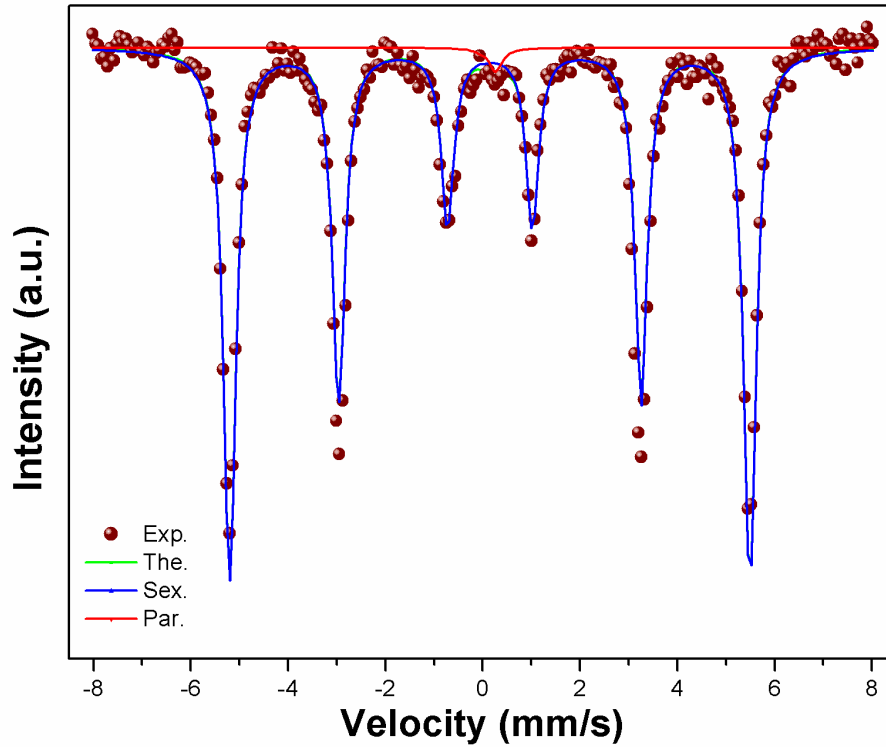


Fig. 4.16 Espectro Mössbauer de la muestra $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}/\alpha$ -Fe después de la criomolienda durante 4 h y después de tratamiento térmico durante 20 min a 500°C.

Adicional a esto, se puede observar la presencia de una fase paramagnética minoritaria (porcentaje de área de 1.2%, desvío isomérico de $IS = 0.09(4) \text{ mm s}^{-1}$, desdoblamiento cuadrupolar de $QS = 0.00 \text{ mm s}^{-1}$, y semiancho de línea de $\Gamma_{\text{exp}} = 0.16 \text{ mm s}^{-1}$), posiblemente debido a una región entre dos fases no acopladas (frontera de grano incoherente entre dos fases), Esto indicaría que existen pequeñas regiones donde las fases no se acoplan.

4.3 Sistema $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0, 0.5, 1, 1.5$ % atómico de Ti

4.3.1 Difracción de Rayos X

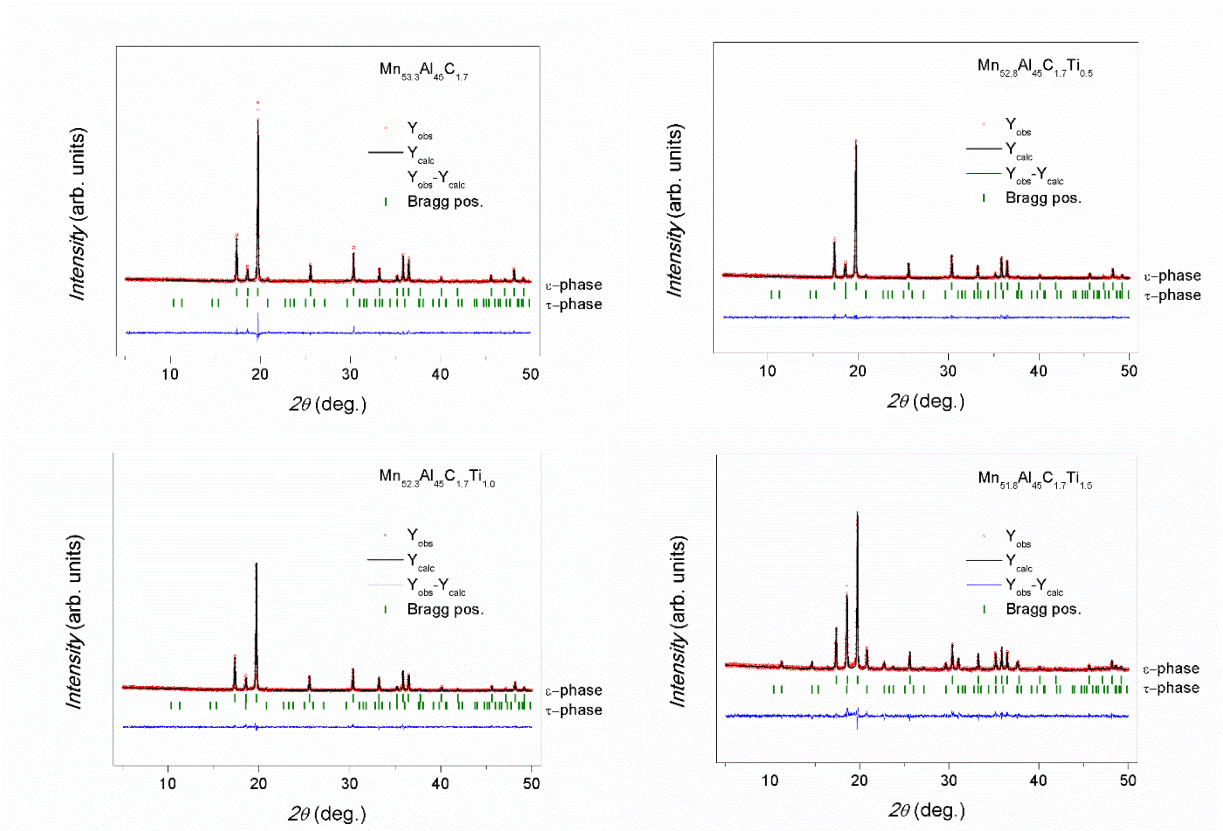


Fig. 4.17. Difractogramas de rayos-x de las aleaciones producidas por melt spinning a una velocidad $V_r = 10$ m/s, con la estequiometría $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ % atómico de Ti.

La Fig. 4.17, muestra los difractogramas de rayos X a temperatura ambiente de las aleaciones producidas por melt spinning a una velocidad de rueda de $V_r = 10$ m/s, con la estequiometría $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ % atómico de Ti. Por medio del refinamiento de los patrones de difracción se determinó que para la muestra producida por melt spinning con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ % atómico de Ti, las reflexiones se realizaron en los planos característicos correspondientes a una fase

mayoritaria ϵ (estructura hexagonal compacta y grupo espacial $P6_3/mmc$), [4.1-4.2] y a una fase minoritaria τ (estructura tetragonal y grupo espacial $P4/mmm$), [4.3-4.4]. Solo para la muestra con $x = 1.5$ % atómico de Ti, aumenta las intensidades de las reflexiones encontradas de la fase τ .

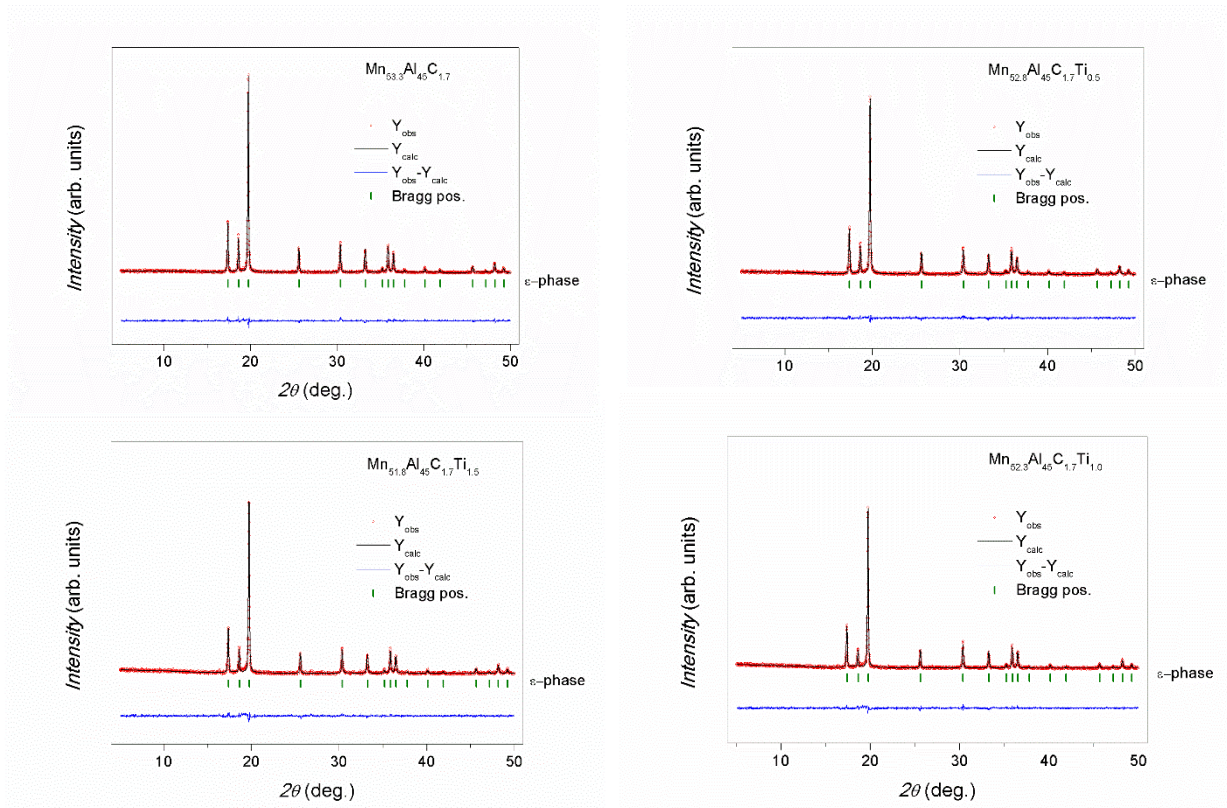


Fig. 4.18. Difractogramas de rayos-x de las aleaciones producidas por melt spinning a una velocidad $V_r = 20$ m/s, con la estequiometría $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0.0$, 0.5 , 1.0 , 1.5 % atómico de Ti.

La Fig. 4.18, muestra los difractogramas de rayos X a temperatura ambiente de las aleaciones producidas por melt spinning a una velocidad de rueda de $V_r = 20$ m/s, con la estequiometría $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0.0$, 0.5 , 1.0 , 1.5 % atómico de Ti. Por medio del refinamiento de los patrones de difracción se determinó que para las

muestras producidas por melt spinning con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ % atómico de Ti, sólo los picos de la fase ε aparecen.

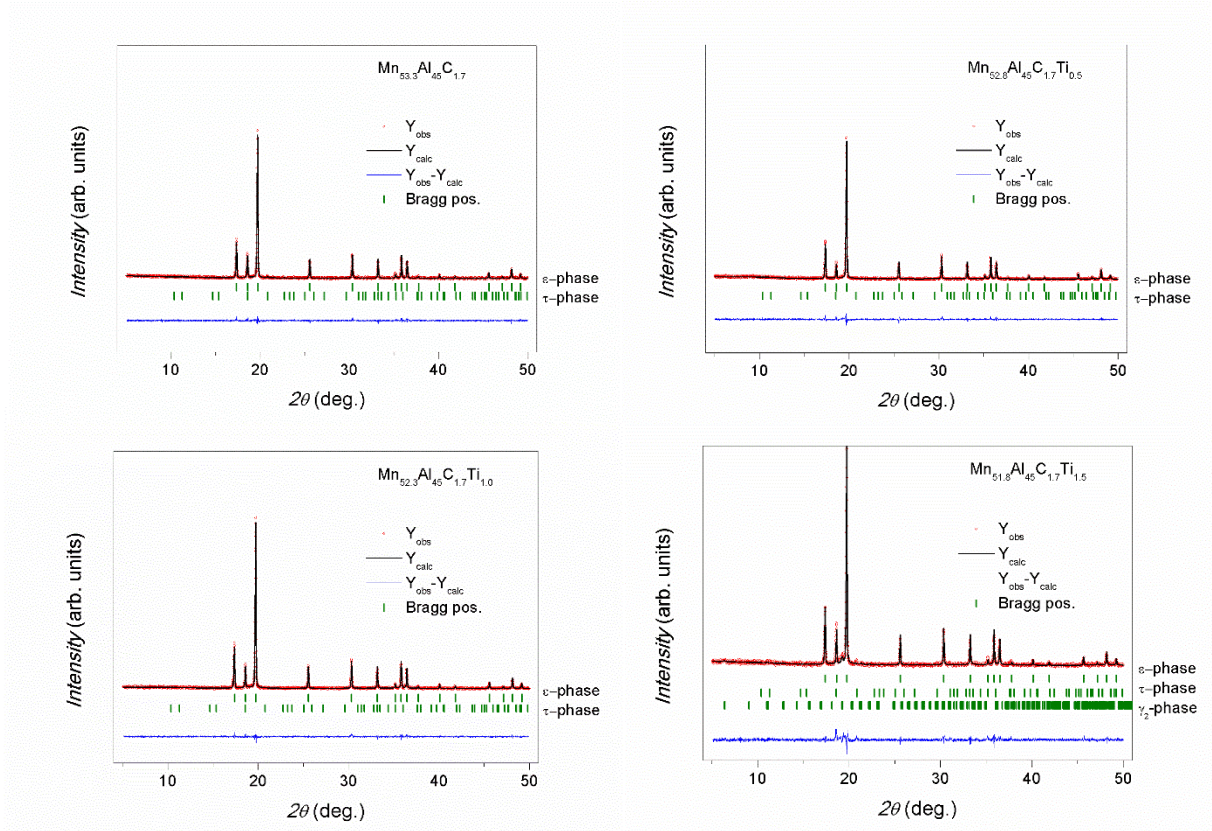


Fig. 4.19. Difractogramas de rayos-x de las aleaciones producidas por melt spinning a una velocidad $V_r = 30$ m/s, con la estequiometría $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ % atómico de Ti.

La Fig. 4.19, muestra los difractogramas de rayos X a temperatura ambiente de las aleaciones producidas por melt spinning a una velocidad de rueda de $V_r = 30$ m/s, con la estequiometría $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ % atómico de Ti. Por medio del refinamiento de los patrones de difracción se determinó que para las muestras producidas por melt spinning con $x = 0, 0.5$, y 1.0 % atómico de Ti, los picos son mayoritariamente de la fase ε y otros a una fase minoritaria τ . Solo para la

muestra con $x = 1.5$ % atómico de Ti, además de las reflexiones de la fase ϵ y τ , hay presente una fase minoritaria correspondiente a la fase γ_2 (estructura romboédrica, grupo espacial R3m, y parámetros de red $a=12.631$ Å y $c=7.923$ Å, [4.22]).

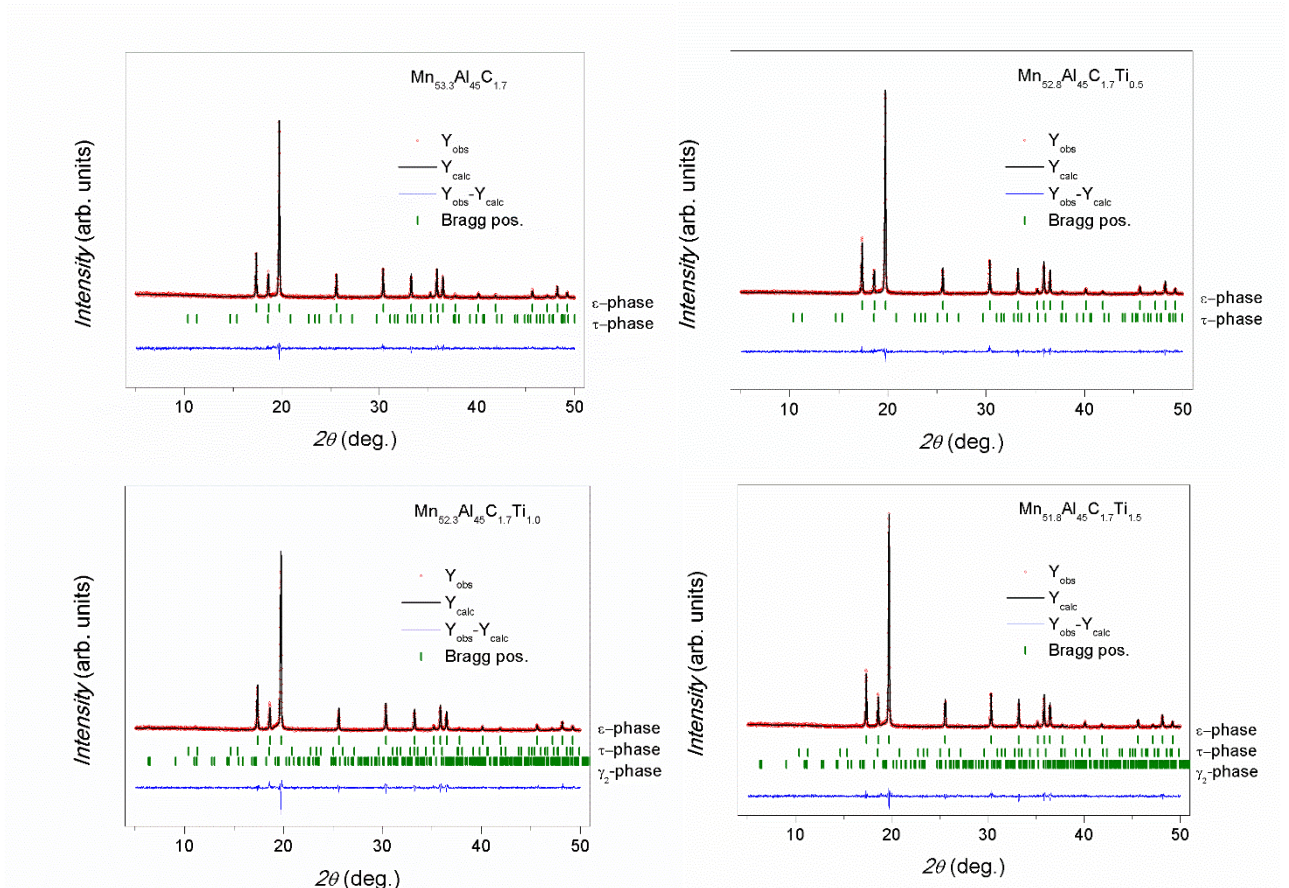


Fig. 4.20. Difractogramas de rayos-x de las aleaciones producidas por melt spinning a una velocidad $V_r = 40$ m/s, con la estequiometría $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0$, 0.5, 1.0, 1.5 % atómico de Ti.

La Fig. 4.20, muestra los difractogramas de rayos X a temperatura ambiente de las aleaciones producidas por melt spinning a una velocidad de rueda de $V_r = 40$ m/s, con la estequiometría $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ % atómico de Ti. Por medio del refinamiento de los patrones de difracción se determinó que para la muestra producida por melt spinning con $x = 0.0$, y 0.5 % atómico de Ti, los picos

son mayoritariamente de la fase ϵ y otros a una fase minoritaria τ . Para la muestra con $x = 1.0$, y 1.5 % atómico de Ti, además de los picos de la fase ϵ y τ , se presentan picos una fase minoritaria correspondiente a la fase γ_2 .

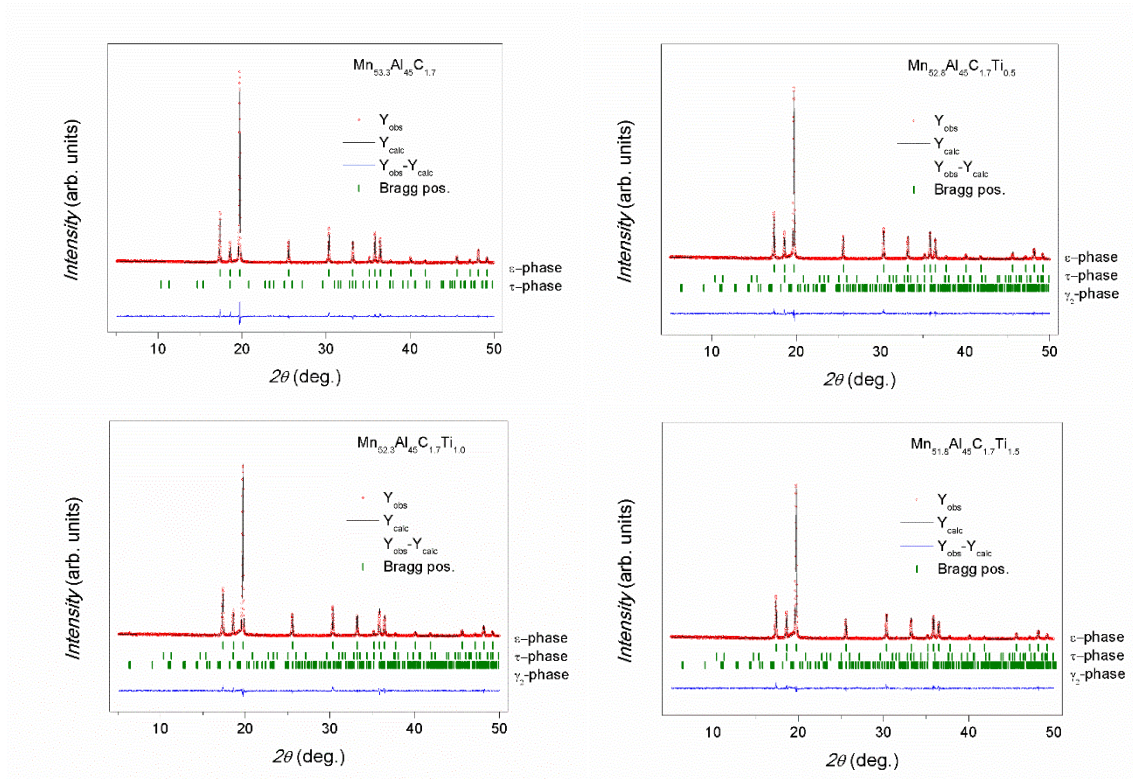


Fig. 4.21. Difractogramas de rayos-x de las aleaciones producidas por melt spinning a una velocidad $V_r = 50$ m/s, con la estequiometría $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0, 0.5, 1.0, 1.5$ % atómico de Ti.

La Fig. 4.21, muestra los difractogramas de rayos X a temperatura ambiente de las aleaciones producidas por melt spinning a una velocidad de rueda de $V_r = 50$ m/s, con la estequiometría $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ % atómico de Ti. Por medio del refinamiento de los patrones de difracción se determinó que solo para la muestra producida por melt spinning con $x = 0.0$ Ti, los picos corresponden a una fase mayoritaria ϵ y a una fase minoritaria τ . Para la muestra con $x = 0.5, 1.0$, y 1.5 %

atómico de Ti, además de los picos de las fases ε y τ , se presentan picos de una fase minoritaria correspondiente a la fase γ_2 .

Estos resultados indican que al hacer el proceso de melt spinning a diferentes velocidades $V_r = 10, 20, 30, 40$, y 50 m/s, solo para la muestra con $V_r = 20$ m/s, es posible obtener la fase ε pura. Para las otras muestras con $V_r = 10, 30, 40$, y 50 m/s, existe una coexistencia entre las fases de equilibrio ε y γ_2 con la fase metaestable τ . Por lo tanto, el parámetro de velocidad en el proceso de melt spinning es de gran importancia, dado que permite controlar la producción de una sola fase; que en este caso es la fase deseada ε .

4.3.1.1 Dependencia con la velocidad del parámetro de red, el volumen de la celda y el tamaño de cristalito de la aleación $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0, 0.5, 1, 1.5$ % atómico de Ti.

Del refinamiento de los difractogramas se determinó, además del tipo de estructuras que presentan estas aleaciones, los valores del 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 la muestra con estequiometría $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ % atómico de Ti, y con diferente velocidad $V_r = 10, 20, 30, 40$, y 50 m/s, son los reportados en la Tabla 4.3.

En la Tabla 4.3, se observa que para la fase ε los tamaños de cristalito perpendicular y paralelo disminuyen al aumentar la velocidad V_r en el proceso de melt spinning. Esto se puede explicar como consecuencia de un aumento en la tasa de enfriamiento de la muestra después del proceso de melt spinning lo que impide el crecimiento de los cristales dentro de la muestra [4.23].

$Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$ x (at. %), with $V_r = 10$ m/s	Phase	Φ_{PERP} ± 0.4 nm	Φ_{PARA} ± 0.4 nm	a ± 0.002 $\text{\AA}$	c ± 0.002 $\text{\AA}$	Volume ± 0.002 $\text{\AA}^3$
0	Epsilon	83.5	134.7	2.708	4.384	27.851
0.5	Epsilon	71.2	129.0	2.707	4.381	27.824
1	Epsilon	97.4	148.3	2.708	4.383	27.847
1.5	Epsilon	77.8	118.4	2.708	4.379	27.820
$Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$ x (at. %), with $V_r = 20$ m/s	Phase	Φ_{PERP} ± 0.4 nm	Φ_{PARA} ± 0.4 nm	a ± 0.002 $\text{\AA}$	c ± 0.002 $\text{\AA}$	Volume ± 0.002 $\text{\AA}^3$
0	Epsilon	65.2	99.3	2.706	4.380	27.780
0.5	Epsilon	57.7	106.5	2.705	4.376	27.738
1	Epsilon	48.4	102.8	2.706	4.377	27.761
1.5	Epsilon	62.1	102.6	2.707	4.379	27.796
$Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$ x (at. %), with $V_r = 30$ m/s	Phase	Φ_{PERP} ± 0.4 nm	Φ_{PARA} ± 0.4 nm	a ± 0.002 $\text{\AA}$	c ± 0.002 $\text{\AA}$	Volume ± 0.002 $\text{\AA}^3$
0	Epsilon	53.6	108.0	2.706	4.380	27.795
0.5	Epsilon	55.4	104.4	2.711	4.389	27.946
1	Epsilon	43.6	97.3	2.710	4.387	27.911
1.5	Epsilon	49.1	110.9	2.707	4.377	27.799
$Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$ x (at. %), with $V_r = 40$ m/s	Phase	Φ_{PERP} ± 0.4 nm	Φ_{PARA} ± 0.4 nm	a ± 0.002 $\text{\AA}$	c ± 0.002 $\text{\AA}$	Volume ± 0.002 $\text{\AA}^3$
0	Epsilon	52.6	112.4	2.705	4.379	27.758
0.5	Epsilon	47.1	71.6	2.706	4.381	27.805
1	Epsilon	18.1	21.8	2.708	4.379	27.811
1.5	Epsilon	28.2	63.1	2.708	4.383	27.856
$Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$ x (at. %), with $V_r = 50$ m/s	Phase	Φ_{PERP} ± 0.4 nm	Φ_{PARA} ± 0.4 nm	a ± 0.002 $\text{\AA}$	c ± 0.002 $\text{\AA}$	Volume ± 0.002 $\text{\AA}^3$
0	Epsilon	37.5	41.7	2.709	4.387	27.899
0.5	Epsilon	22.1	58.0	2.708	4.383	27.842
1	Epsilon	19.4	49.3	2.708	4.381	27.834
1.5	Epsilon	26.3	35.5	2.707	4.380	27.814

Tabla 4.3. Parámetros estructurales de la fase (ϵ), obtenidos del refinamiento de los patrones de rayos-X de la aleación $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ % atómico de Ti, y con velocidades $V_r = 10, 20, 30, 40$, y 50 m/s, producidas por melt spinning.

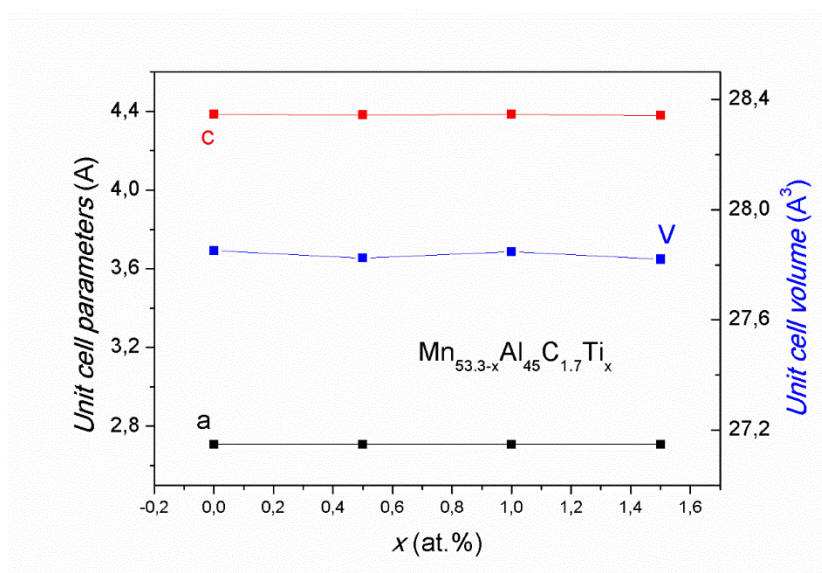


Fig. 4.22. Parámetro de red a y c y volumen de la celda de la fase ϵ , de las muestras producidas por melt spinning a una velocidad $V_r = 10$ m/s, con la estequiometría $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ % atómico de Ti.

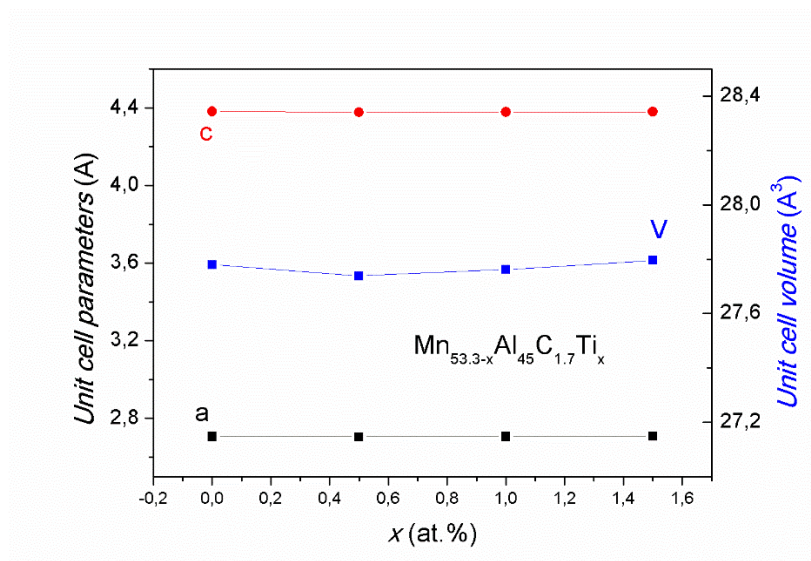


Fig. 4.23. Parámetro de red a y c y volumen de la celda de la fase ϵ , de las muestras producidas por melt spinning a una velocidad $V_r = 20$ m/s, con la estequiometría $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ % atómico de Ti.

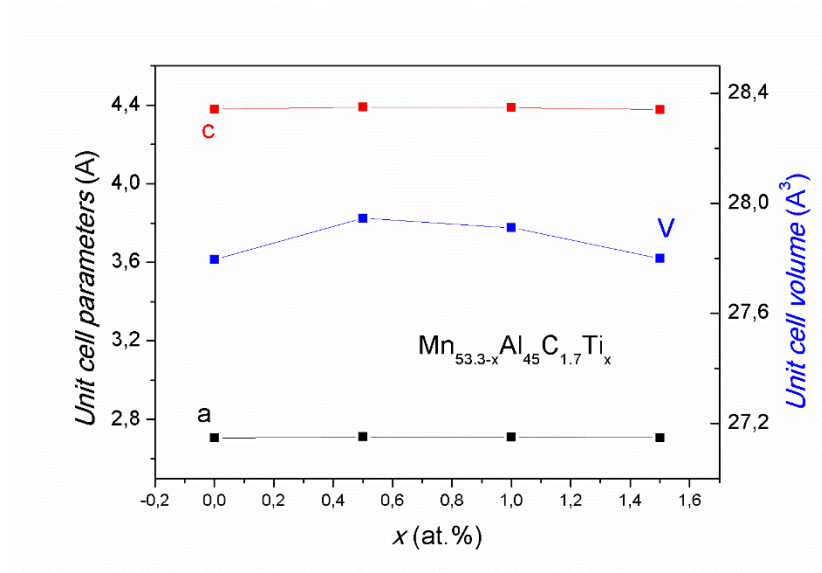


Fig. 4.24. Parámetro de red a y c y volumen de la celda de la fase ϵ , de las muestras producidas por melt spinning a una velocidad $V_r = 30$ m/s, con la estequiometría $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ % atómico de Ti.

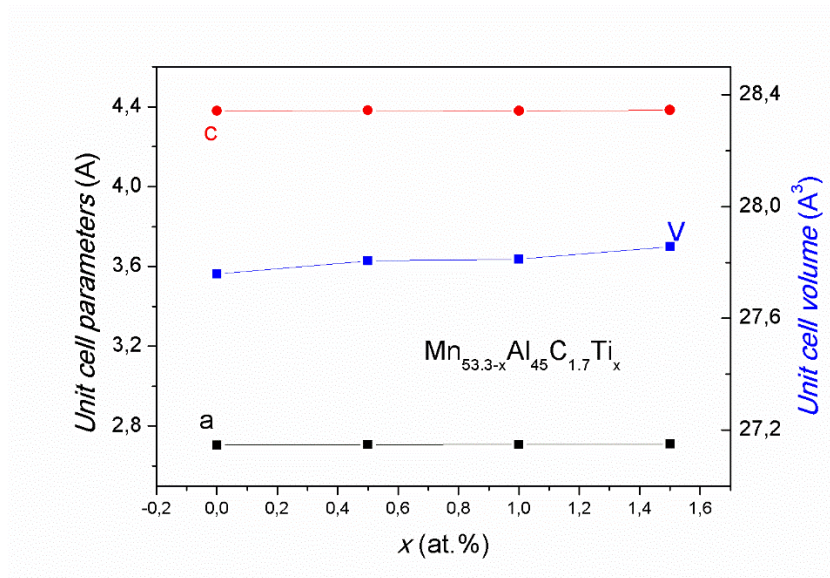


Fig. 4.25. Parámetro de red a y c y volumen de la celda de la fase ϵ , de las muestras producidas por melt spinning a una velocidad $V_r = 40$ m/s, con la estequiometría $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ % atómico de Ti.

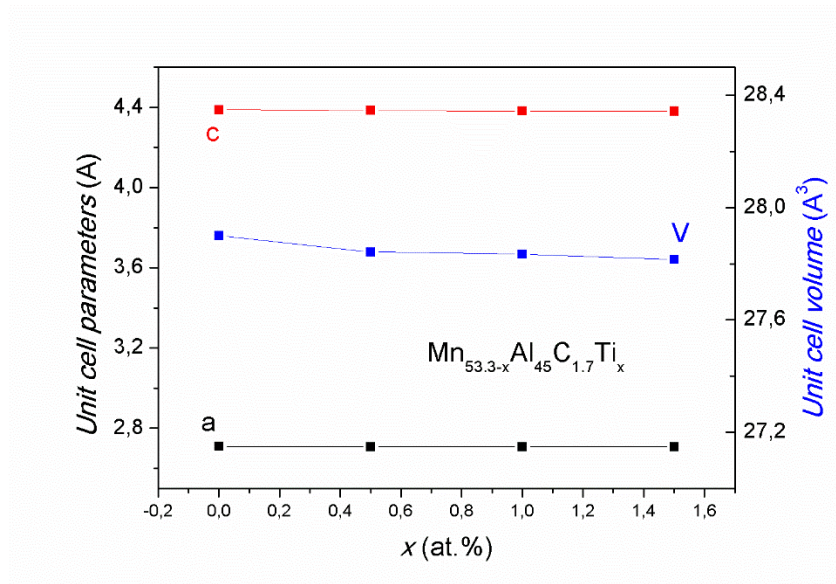


Fig. 4.26. Parámetro de red a y c y volumen de la celda de la fase ε , de las muestras producidas por melt spinning a una velocidad $V_r = 50$ m/s, con la estequiometría $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ % atómico de Ti.

El comportamiento que tienen los parámetros de red y el volumen de la celda con respecto al porcentaje atómico de Titanio Ti de la fase ε , se pueden apreciar en las Fig. 4.22., Fig. 4.23, Fig. 4.24, Fig. 4.25, y Fig. 4.26. En estas se observa que para $x = 0.0, 0.5, 1.0$, y 1.5 at. % de Ti, los parámetros de red a y c , y el volumen de la fase ε , tienden a ser en promedio constante con la concentración de Ti. Este comportamiento es una consecuencia de la inclusión de átomos carbono, el cual tiene un radio atómico de (0.91 Å) y ocupa sitios intersticiales dentro de la estructura del Mn-Al, haciendo que la red se contraiga; y de la sustitución de átomos de Titanio, el cual tiene un radio atómico de (1.47 Å) y ocupa sitios de Manganeso el cual tiene un radio atómico de (1.26 Å) dentro de la estructura del Mn-Al, lo que hace que en promedio los parámetros se mantengan constantes. Estos parámetros están en concordancia con los reportados por la literatura [4.7, 4.8, 4.24].

4.3.1.2 Dependencia del cambio de estructura cristalina con el tratamiento térmico de la aleación $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ % atómico de Ti.

Del refinamiento de los difractogramas de rayos X a temperatura ambiente de las aleaciones producidas por melt spinning a una velocidad $V_r = 20$ m/s, y tratadas térmicamente a temperaturas de 450, 500, 525 y 550°C, durante 20 min, con estequiometría $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ % atómico de Ti, se determinó que para la muestra con tratamiento térmico a 450°C durante 20 min (Fig. 4.27), sólo aparecen los picos correspondientes a la fase ϵ .

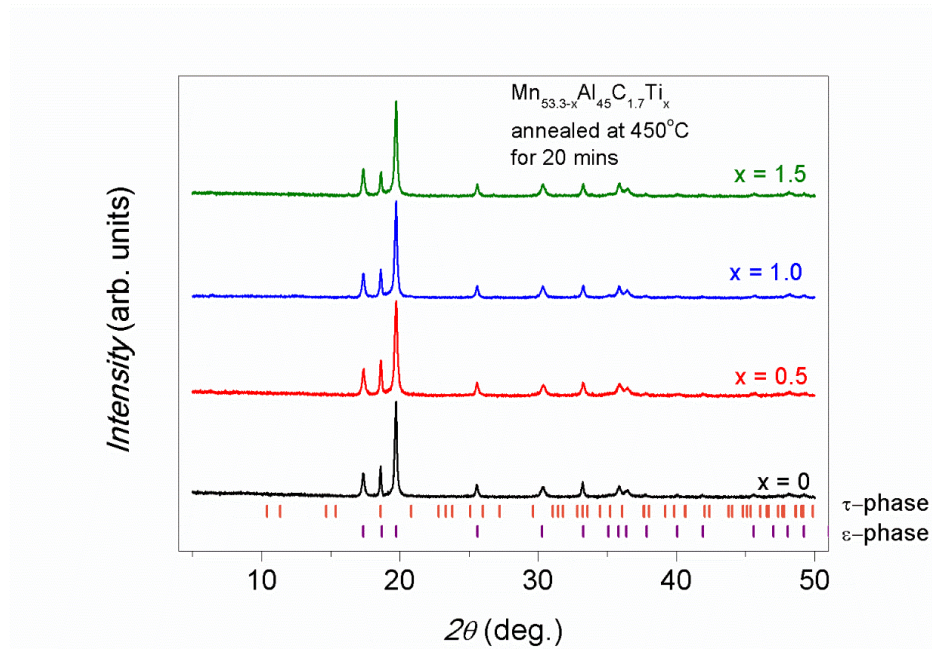


Fig. 4.27. Difractogramas de rayos-x de las aleaciones producidas por melt spinning a una velocidad $V_r = 20$ m/s, con la estequiometría $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0, 0.5, 1, 1.5$ % atómico de Ti, y tratadas térmicamente a 450°C durante 20 min.

Para la muestra producida por melt spinning con tratamiento térmico a 500 y 525°C durante 20 min (Fig. 4.28 y Fig. 4.29), los picos corresponden a las fases ϵ y τ .

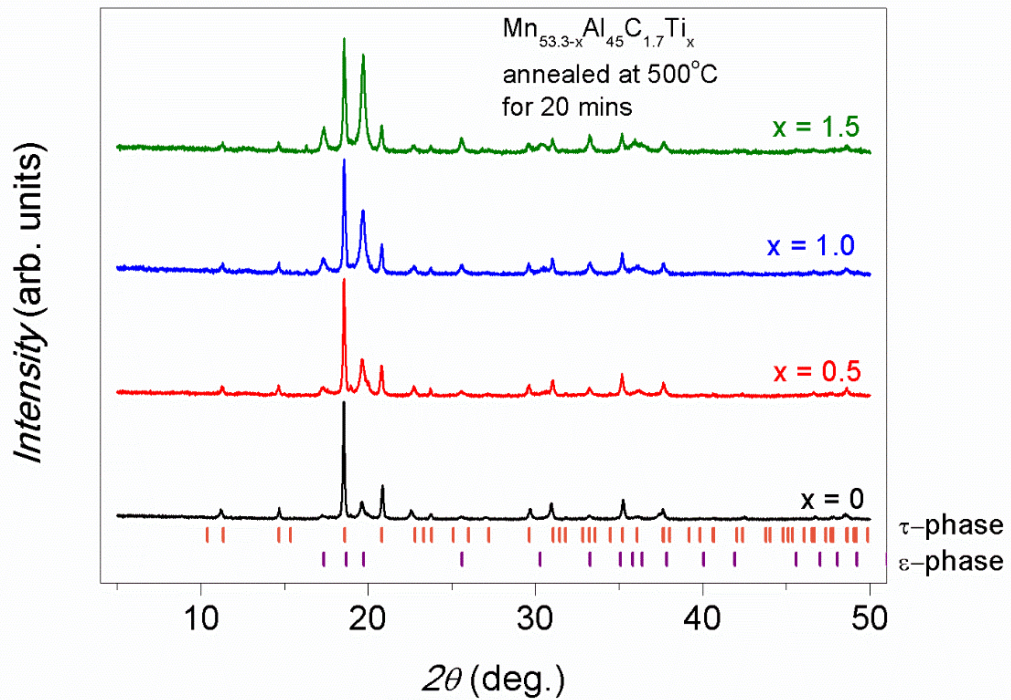


Fig. 4.28. Difractogramas de rayos-x de las aleaciones producidas por melt spinning a una velocidad $V_r = 20$ m/s, con la estequiometría $\text{Mn}_{(53.3-x)}\text{Al}_{45}\text{C}_{1.7}\text{Ti}_x$, con $x = 0.0$, 0.5, 1.0, 1.5 % atómico de Ti, y tratadas térmicamente a 500°C durante 20 min.

Finalmente, para la muestra con tratamiento térmico a 550°C durante 20 min (Fig. 4.30), los picos que aparecen corresponden solo a la fase τ . Esto indica que, el contenido de Ti, aumenta la temperatura de transformación de fase inducida por el tratamiento térmico, lo que no permite la completa transformación estructural de la fase ϵ a la fase τ , para tratamientos térmicos menores a 550°C.

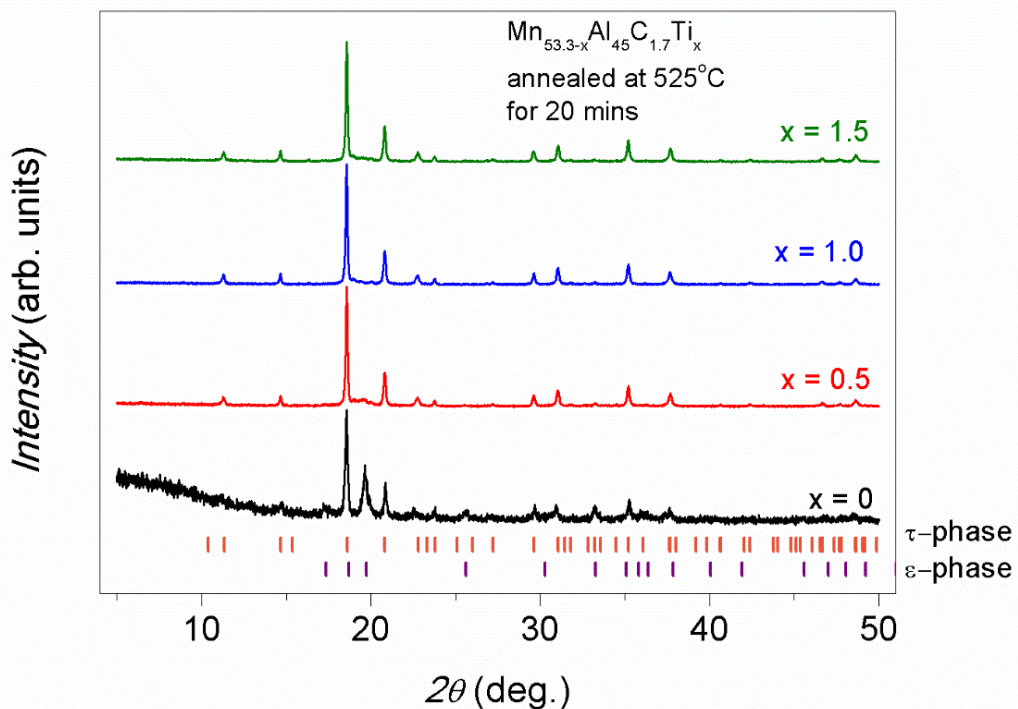


Fig. 4.29. Difractogramas de rayos-x de las aleaciones producidas por melt spinning a una velocidad $V_r = 20$ m/s, con la estequiometría $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0.0$, 0.5, 1.0, 1.5 % atómico de Ti, y tratadas térmicamente a 525°C durante 20 min.

En resumen las medidas de DRX para el sistema con estequiometría $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ % atómico de Ti, muestran que los tamaños de cristalito son del orden nanométrico entre 19 y 148 nm, y revelan que la adición de Titanio ayuda a la formación y estabilización de la fase estructural ϵ ; sin embargo, esto solo es posible para las muestras producidas por melt spinning a una velocidad $V_r = 20$ m/s, en donde los parámetro de red y el volumen de la celda unitaria de este sistema presenta una tendencia general a mantener constante con la inclusión de Ti. Para las muestras tratadas térmicamente, solo aquella con un tratamiento de 550°C, promueve la completa transformación estructural de la fase de ϵ a la fase τ ; lo que indica que el contenido de Ti, cambia la temperatura a la cual ocurre la transformación estructural de la fase de ϵ a la fase τ .

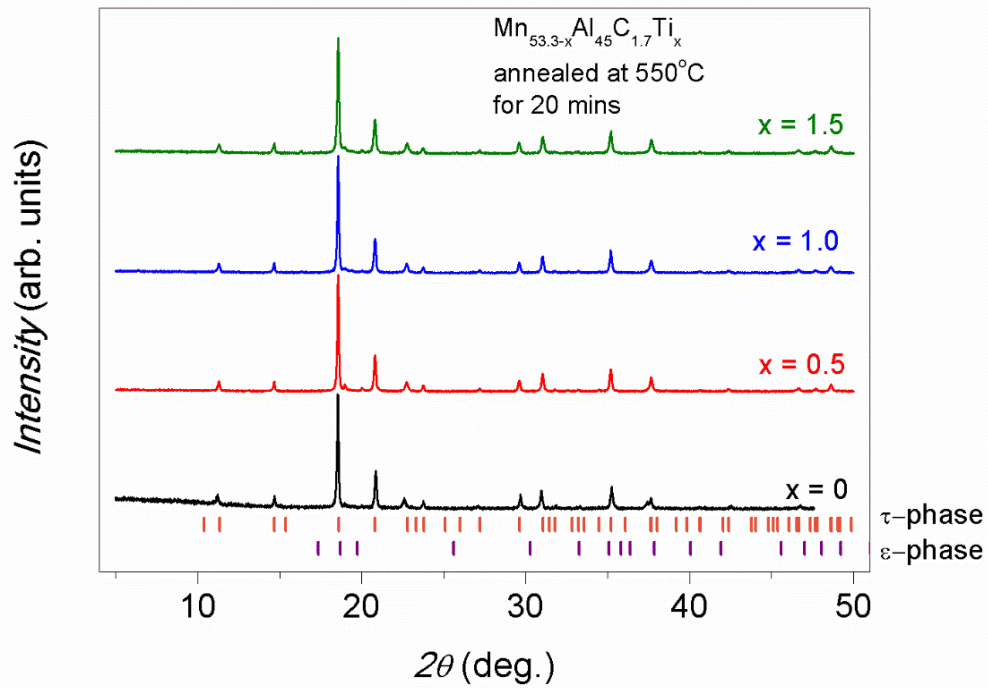


Fig. 4.30. Difractogramas de rayos-x de las aleaciones producidas por melt spinning a una velocidad $V_r = 20$ m/s, con la estequiometría $\text{Mn}_{(53.3-x)}\text{Al}_{45}\text{C}_{1.7}\text{Ti}_x$, con $x = 0.0$, 0.5, 1.0, 1.5 % atómico de Ti, y tratadas térmicamente a 550°C durante 20 min.

4.3.2 Magnetometría de Muestra Vibrante

4.3.2.1 Ciclos de Histéresis

En las Figs. 4.31 y 4.32 se presentan las medidas de magnetización a temperatura ambiente en función del campo magnético aplicado en el eje fácil y en el eje difícil de magnetización de las muestras producidas por melt spinning a una velocidad $V_r = 20$ y 50 m/s, con la estequiometría $\text{Mn}_{(53.3-x)}\text{Al}_{45}\text{C}_{1.7}\text{Ti}_x$, con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ % atómico de Ti, y tratadas térmicamente a 550°C durante 20 min. Como se puede observar estos ciclos son anchos, indicando que este comportamiento corresponde a

materiales magnéticos duros. Pero la inclusión de (Ti), hace que aumente el ancho y disminuya el tamaño de las curvas de histéresis. De las curvas de histéresis se obtuvieron valores de magnetización remanente M_r , magnetización de saturación M_s , campo coercitivo H_c , y producto máximo de energía $(BH)_{\max}$, para un campo magnético aplicado de 3.0 T. Los datos de todos los resultados obtenidos de cada ciclo de histéresis, se encuentran consignados en las Tablas 4.4 y 4.5.

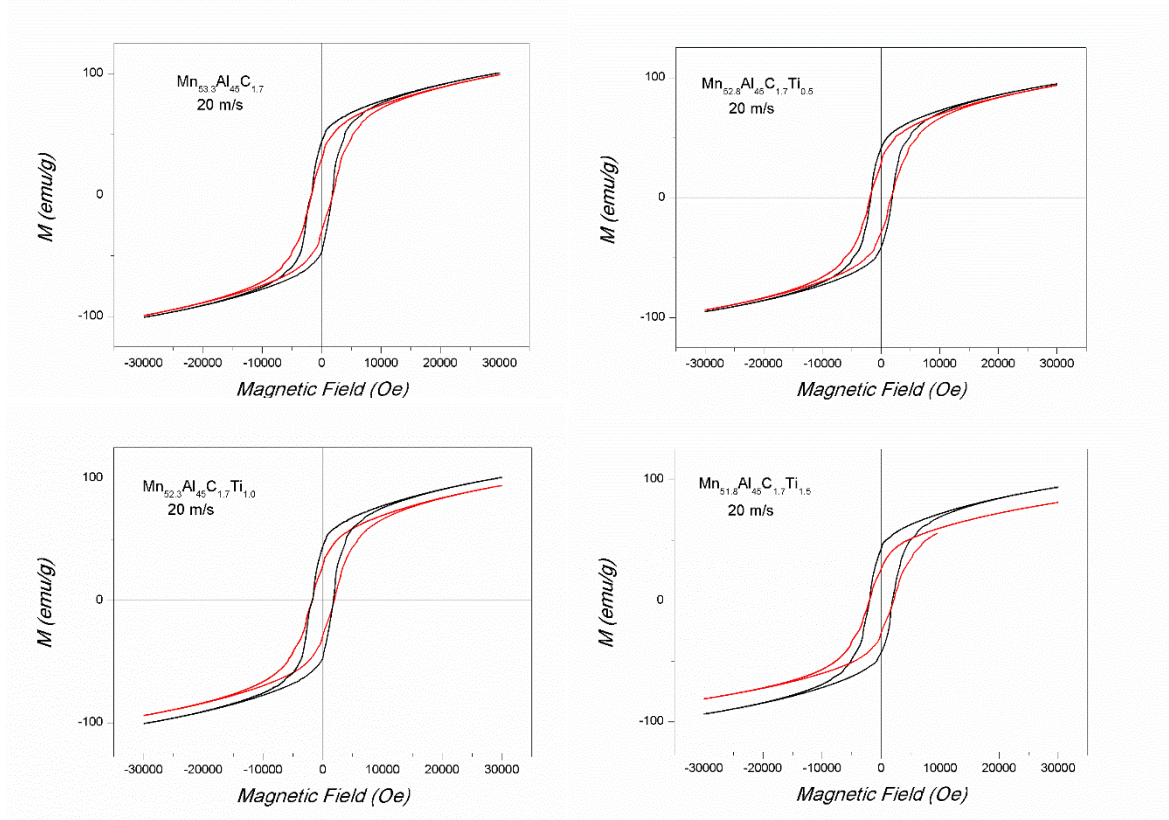


Fig. 4.31 Ciclos de histéresis de las aleaciones producidas por melt spinning a una velocidad $V_r = 20$ m/s, con la estequiometría $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ % atómico de Ti, y tratadas térmicamente a 550°C durante 20 min.

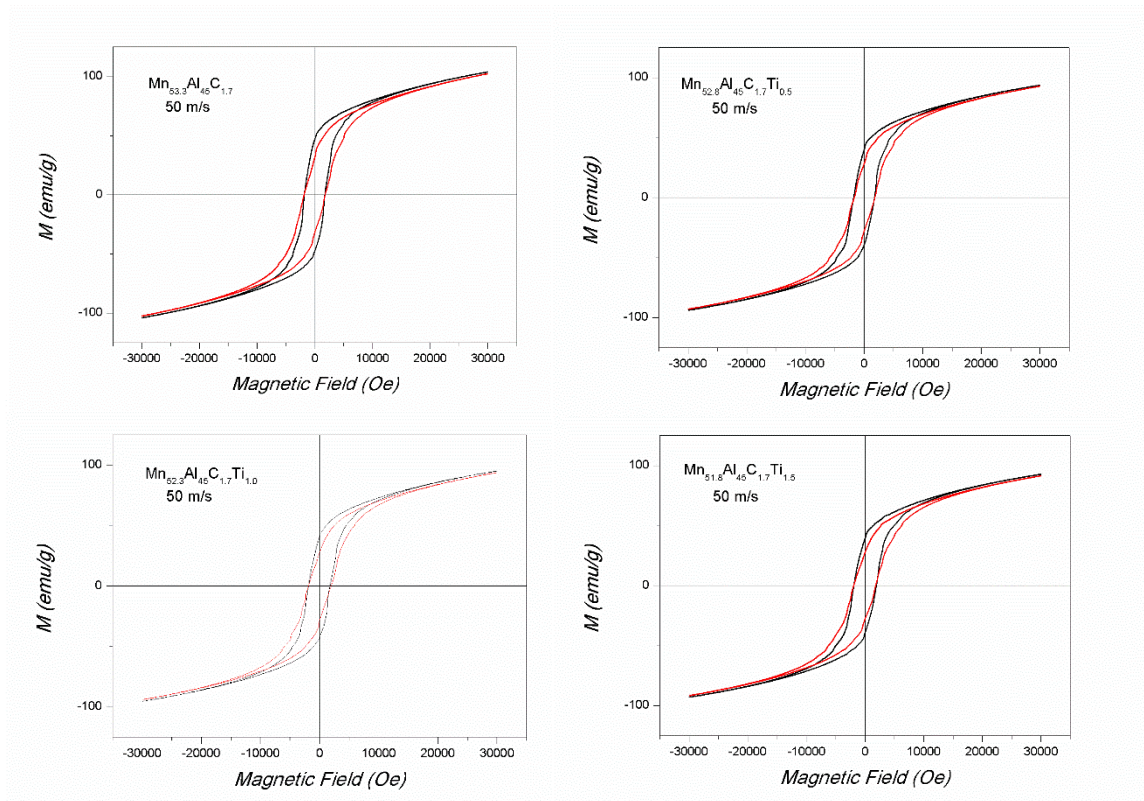


Fig. 4.32 Ciclos de histéresis de las aleaciones producidas por melt spinning a una velocidad $V_r = 50$ m/s, con la estequiometría $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ % atómico de Ti, y tratadas térmicamente a 550°C durante 20 min.

$Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$ ($x = \% \text{ at. Ti}$) $V_r = 20$ m/s τ -phase	Hc ± 0.08 kOe easy	Mr ± 0.5 emu/g easy	Ms ± 0.5 emu/g easy	$(BH)_{\max}$ ± 0.03 MGOe easy	Hc ± 0.08 kOe hard	Mr ± 0.5 emu/g hard	Ms ± 0.5 emu/g hard	$(BH)_{\max}$ ± 0.3 MGOe hard
0.0	1.73	43.9	100.6	0.66	1.73	28.8	99.1	0.41
0.5	1.82	41.1	94.8	0.56	1.82	27.7	93.5	0.35
1.0	1.75	43.6	100.6	0.66	1.75	28.5	94.0	0.22
1.5	1.98	43.3	93.6	0.59	1.98	25.7	80.9	0.33

Tabla 4.4. Resultados de Campo coercitivo (H_c), Magnetización de remanente (Mr), Magnetización de saturación (Ms), y producto máximo de energía $(BH)_{\max}$, obtenidos mediante los ciclos de histéresis para la muestra $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ % atómico de Ti, y producidas por melt spinning con un $V_r = 20$ m/s y tratadas térmicamente a 550°C durante 20 min.

$Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$ ($x = \% \text{ at. Ti}$) $V_r = 50 \text{ m/s}$ τ -phase	Hc ± 0.08 kOe easy	Mr ± 0.5 emu/g easy	Ms ± 0.5 emu/g easy	$(BH)_{\max}$ ± 0.03 MGOe easy	Hc ± 0.08 kOe hard	Mr ± 0.5 emu/g hard	Ms ± 0.5 emu/g hard	$(BH)_{\max}$ ± 0.03 MGOe hard
0.0	1.85	46.9	103.9	0.65	1.85	31.0	102.4	0.40
0.5	1.74	39.6	93.7	0.73	1.74	27.5	92.9	0.36
1.0	1.9	40.9	95.2	0.79	1.9	27.6	93.8	0.40
1.5	1.94	36.0	92.8	0.75	1.94	27.6	91.5	0.32

Tabla 4.5. Resultados de Campo coercitivo (H_c), Magnetización de remanente (M_r), Magnetización de saturación (M_s), y producto máximo de energía $(BH)_{\max}$, obtenidos mediante los ciclos de histéresis para la muestra $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ % atómico de Ti, y producidas por melt spinning con un $V_r = 50 \text{ m/s}$ y tratadas térmicamente a 550°C durante 20 min.

4.3.2.2 Dependencia del campo coercitivo, la magnetización remanente, la magnetización de saturación y el $(BH)_{\max}$ con la inclusión de Titanio.

En las Figs. 4.33 y 4.34 se presentan los comportamientos del campo coercitivo (H_c), la magnetización remanente (M_r) y la magnetización de saturación (M_s) a un campo aplicado de 3.0 T; y observamos que el H_c aumenta, el $(BH)_{\max}$ tiene una tendencia a permanecer constante y la M_r y M_s disminuyen con la inclusión de Titanio para muestras producidas a una velocidad $V_r = 20 \text{ m/s}$. Adicionalmente observamos que el H_c y $(BH)_{\max}$ aumenta mientras que la M_r , y M_s disminuyen con la inclusión de Titanio para muestras producidas a una velocidad $V_r = 50 \text{ m/s}$; esta tendencia del H_c , M_r , M_s y del $(BH)_{\max}$, se debe principalmente a la velocidad con que se produjeron las cintas; puesto que a mayor velocidad mayor es la rata de enfriamiento o solidificación del material lo que permite que se obtenga una microestructura más fina con granos más pequeños que posibilitan incrementar el H_c y $(BH)_{\max}$, pero por otro lado permite que aparezcan fases secundarias como las fases β y γ que hace que la M_s y la M_r disminuyan. Los valores iniciales de la aleación con $x = 0.0$ presenta $H_c = 1.73 \text{ kOe}$ tanto en el eje fácil como en el eje difícil de magnetización; una $M_r = 43.9 \text{ emu/g}$, en el eje fácil de magnetización y $M_r = 28.8 \text{ emu/g}$, en el eje difícil de magnetización;

una $M_s = 100.6$ emu/g, en el eje fácil de magnetización y $M_s = 99.1$ emu/g, en el eje difícil de magnetización; y un $(BH)_{\max} = 0.66$ MGOe, en el eje fácil de magnetización y un $(BH)_{\max} = 0.40$ MGOe en el eje difícil de magnetización. A pesar de la disminución del M_r , la M_s el comportamiento continúa siendo el de un material magnético duro.

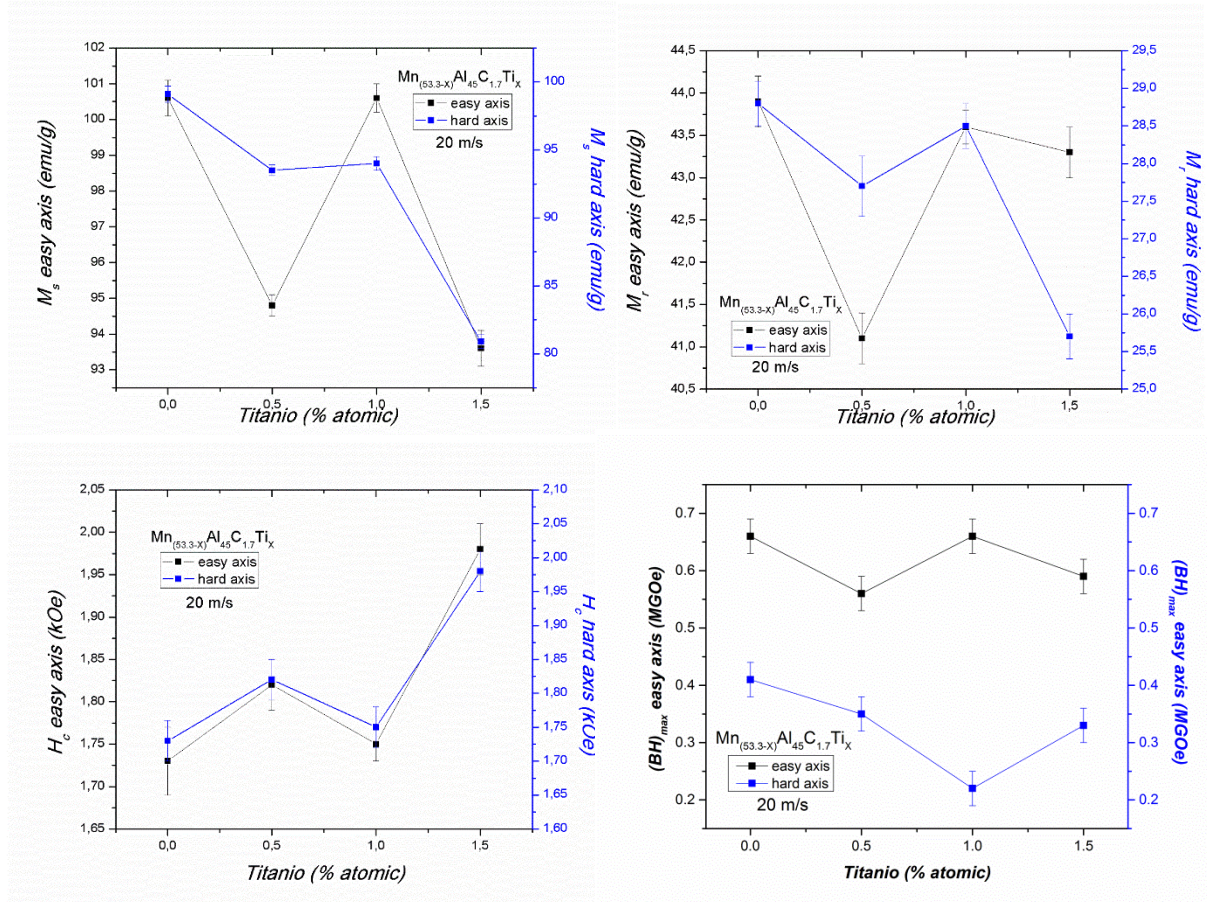


Fig. 4.33. Variación del campo coercitivo H_c , la magnetización remanente M_r , la magnetización de saturación, y el $(BH)_{\max}$ como función del contenido de Ti para la muestra producida por melt spinning a una velocidad $V_r = 20$ m/s, con la estequiometría $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0, 0.5, 1, 1.5$ % atómico de Ti, y tratadas térmicamente a 550°C durante 20 min.

Los resultados de la muestra sin contenido de Ti, concuerdan con los reportados por Jian *et. al.* [4.7], y los obtenidos por difracción de rayos X, ya que muestran que la única fase ferromagnética presente en la muestra es la fase τ , evitando la aparición de fases de equilibrio como las fases ε , β y γ_2 .

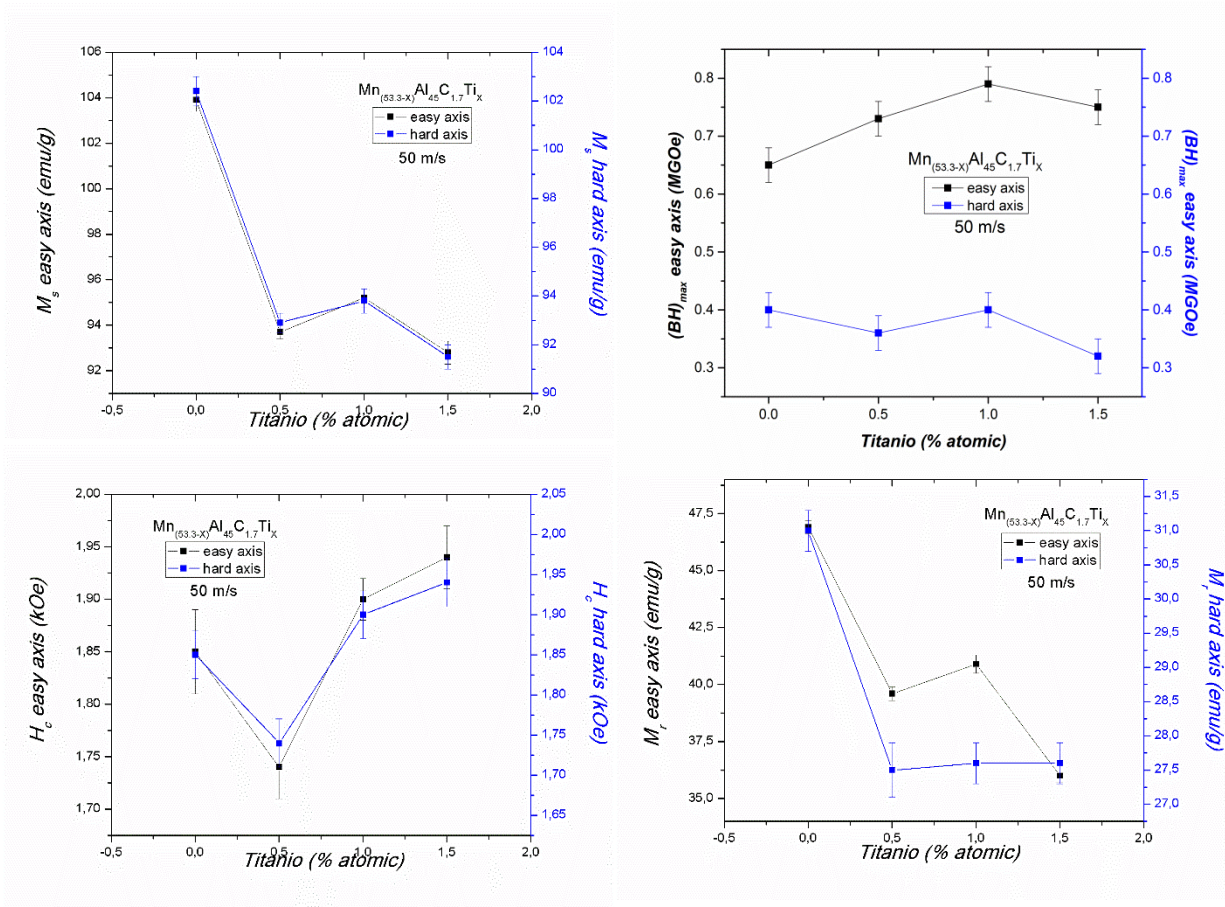


Fig. 4.34. Variación del campo coercitivo H_c , la magnetización remanente M_r , y la magnetización de saturación, como función del contenido de Ti para la muestra producida por melt spinning a una velocidad $V_r = 50$ m/s, con la estequiometría $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ % atómico de Ti, y tratadas térmicamente a $550^\circ C$ durante 20 min.

Esta dureza magnética que presentan las muestras en el campo coercitivo H_c , la magnetización remanente M_r , magnetización de saturación M_s , y el producto $(BH)_{\max}$ es hacen elegible nuestra muestra en aplicaciones de materiales magnéticos ya que el contenido de Ti, hace que la M_r y la M_s a lo largo del eje fácil de magnetización aumente sustancialmente, para las muestras producidas por melt spinning a $V_r = 20$ y 50 m/s, lo que lo hace atractivo para futuras aplicaciones tecnológicas, por ejemplo en discos duros porque permiten conservar la información magnética almacenada en ellos [4.10], y porque también es posible su aplicación como núcleos de motores en vehículos eléctricos y turbinas eólicas ya que los valores de M_r y M_s son altos, respecto a los del material MnAlC sin dopar [4.25].

4.3.2.3 Dependencia de la magnetización como función de la temperatura.

En la Fig. 4.35 se presenta el comportamiento de la magnetización como función de la temperatura para la muestra producida por melt spinning a una $V_r = 20$ m/s y tratadas térmicamente a 550°C . Aquí observamos que la magnetización tiende a cero a temperaturas cercanas a 600 K para la muestra sin contenido de Ti, lo cual nos da un indicativo acerca de la temperatura de Curie (T_c) de este sistema; el cual está por debajo del T_c del sistema τ -MnAl que es alrededor de (635 K). Esta reducción del valor del T_c , es debido a la inclusión de Carbono dentro del sistema que hace que este parámetro disminuya [4.26]. Pero para las muestras con contenido de Ti, la temperatura de Curie T_c aumenta hasta alcanzar valores cercanos a 650 K; lo que indica que el Ti, además de que ayuda a estabilizar la fase τ , aumenta la M_r y la M_s , también ayuda a aumentar la temperatura de Curie.

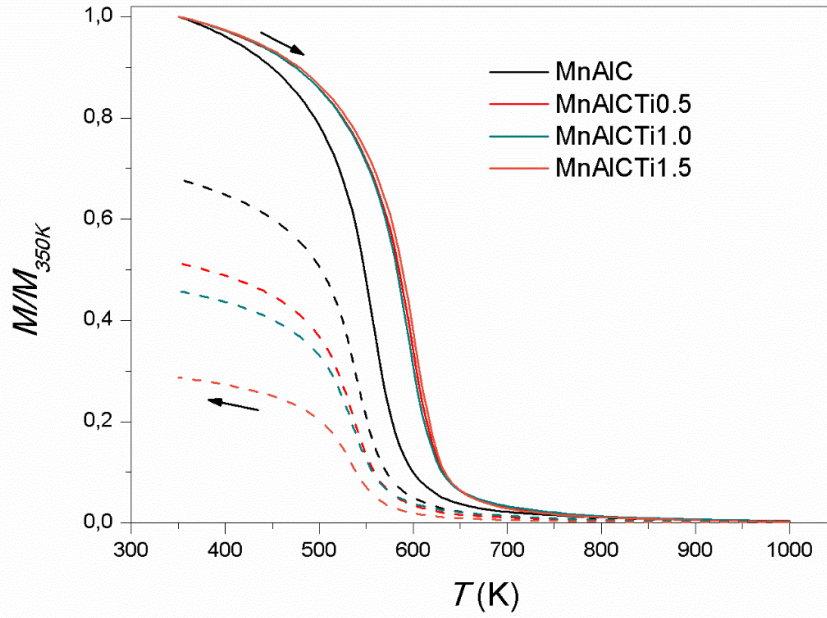


Fig. 4.35. Variación de la magnetización como función de la temperatura para la muestra producida por melt spinning a una velocidad $V_r = 20$ m/s, con la estequiometría $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ % atómico de Ti, y tratadas térmicamente a 550°C durante 20 min.

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 varía entre 1.96 a 1.73 kOe, valores de magnetización remanente que varían entre 46.9 a 36.0 emu/g, valores de magnetización de saturación que varían entre 103.4 a 93.3 emu/g, y valores de (BH)max que varía entre 0.22 a 0.79 MGOe. Estos análisis presentan una buena correlación con los resultados de DRX, ya que nos muestra que para un tratamiento térmico a 550°C durante 20 min., solo hay presencia de la fase pura como la fase ferromagnética τ . Esto quiere decir que la adición de Titanio ayuda a estabilizar la fase τ , aumentando los valores de campo coercitivo, magnetización remanente, magnetización de saturación y

temperatura de Curie T_c ; en relación a los valores reportados para el sistema MnAlC [4.24].

4.3.3 Microscopia Electrónica de Barrido

Se realizó un estudio sobre la evolución de la microestructura y composición de la muestra del sistema como función de la adición del Ti.

En las Figs. 4.36, 4.37, 4.38, 4.39, y 4.40, se presentan las imágenes de SEM y análisis de EDX para las muestras $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ % atómico de Ti, producidas por melt spinning “as spun” a diferentes velocidades $V_r = 10, 20, 30, 40$, y 50 m/s. Se puede observar que la muestra a $V_r = 20$ m/s, es homogénea y mediante imágenes de contraste tomada con electrones de retrodispersión (BSE), no muestra fases secundarias en la aleación producida por melt spinning; lo que es una clara indicación de que solo está presente la fase ε ; en comparación con las muestras producidas a $V_r = 10, 30, 40$, y 50 m/s; en donde a lo largo de las figuras 4.36, 4.38, 4.39 y 4.40 se pueden notar diferentes regiones y áreas donde se logra promover fases de equilibrio como: la fase ε , la fase τ y la fase γ_2 . Adicionalmente, los valores obtenidos de composición de todas las muestras respecto a la estequiometría utilizada son cercanos, y estos resultados están en concordancia con los obtenidos por DRX. Finalmente, los análisis de EDX realizados en las diferentes regiones en las muestras dan como resultado pequeñas variaciones de composición ricas en Mn lo que reafirma la presencia de la fase γ_2 dentro de las muestras, producto de las diferentes tasas de enfriamiento que son obtenidos por el cambio de velocidad en el proceso de melt spinning.

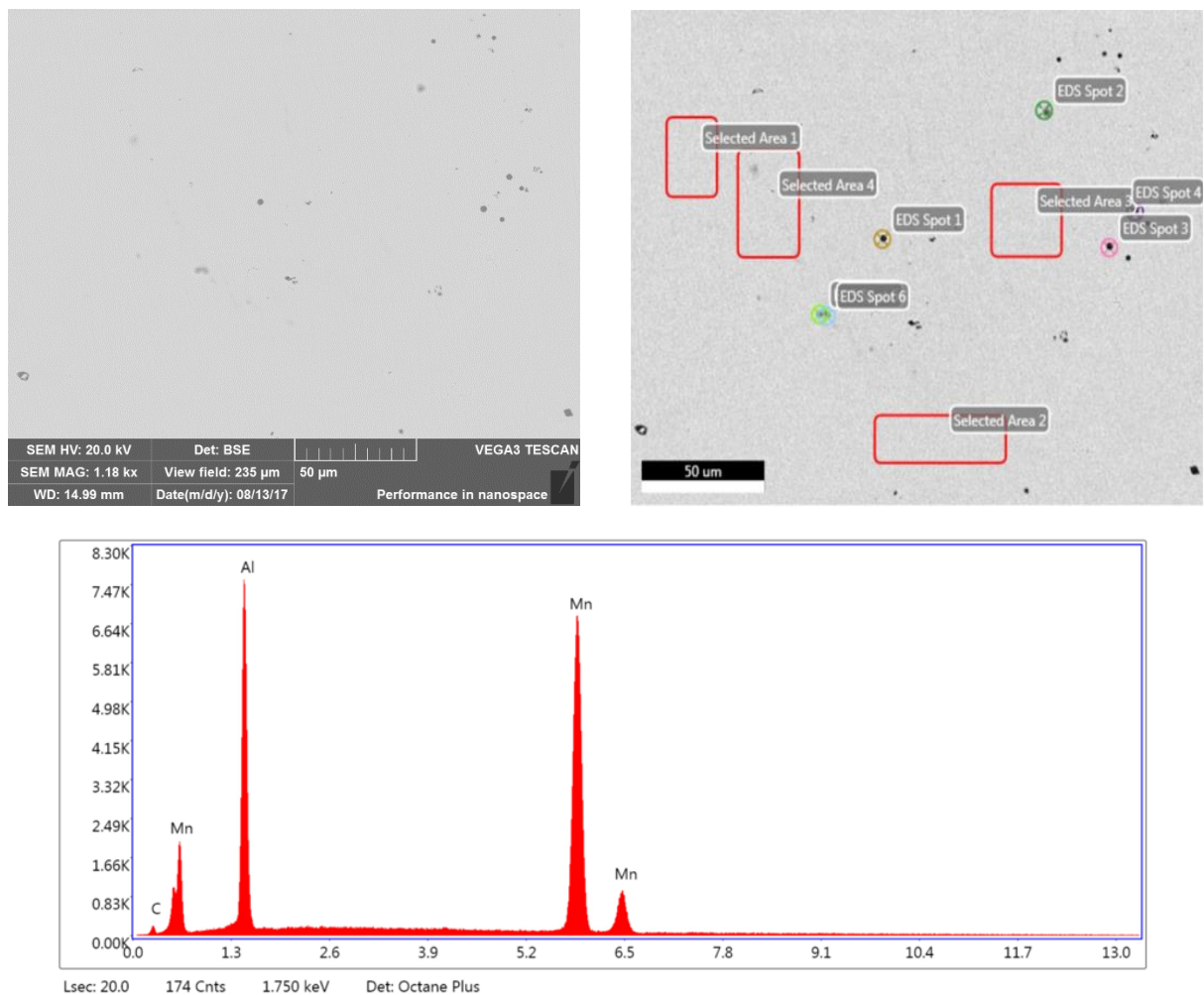


Fig. 4.36. Imágenes de SEM de las aleaciones producidas por melt spinning a una velocidad $V_r = 10 \text{ m/s}$, con la estequiometría $\text{Mn}_{(53.3-x)}\text{Al}_{45}\text{C}_{1.7}\text{Ti}_x$, con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5 \%$ atómico de Ti.

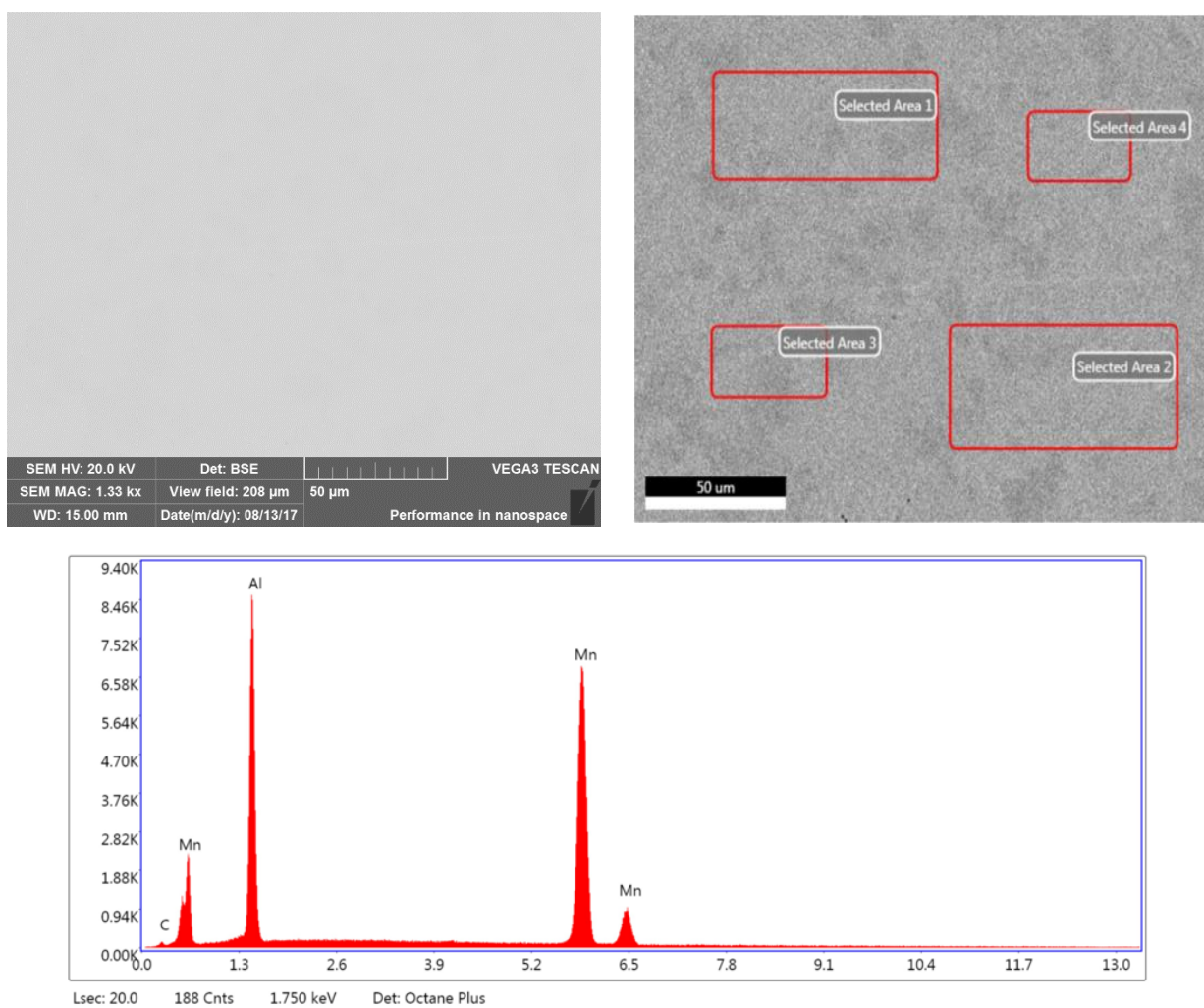


Fig. 4.37. Imágenes de SEM de las aleaciones producidas por melt spinning a una velocidad $V_r = 20 \text{ m/s}$, con la estequiometría $\text{Mn}_{(53.3-x)}\text{Al}_{45}\text{C}_{1.7}\text{Ti}_x$, con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5 \%$ atómico de Ti.

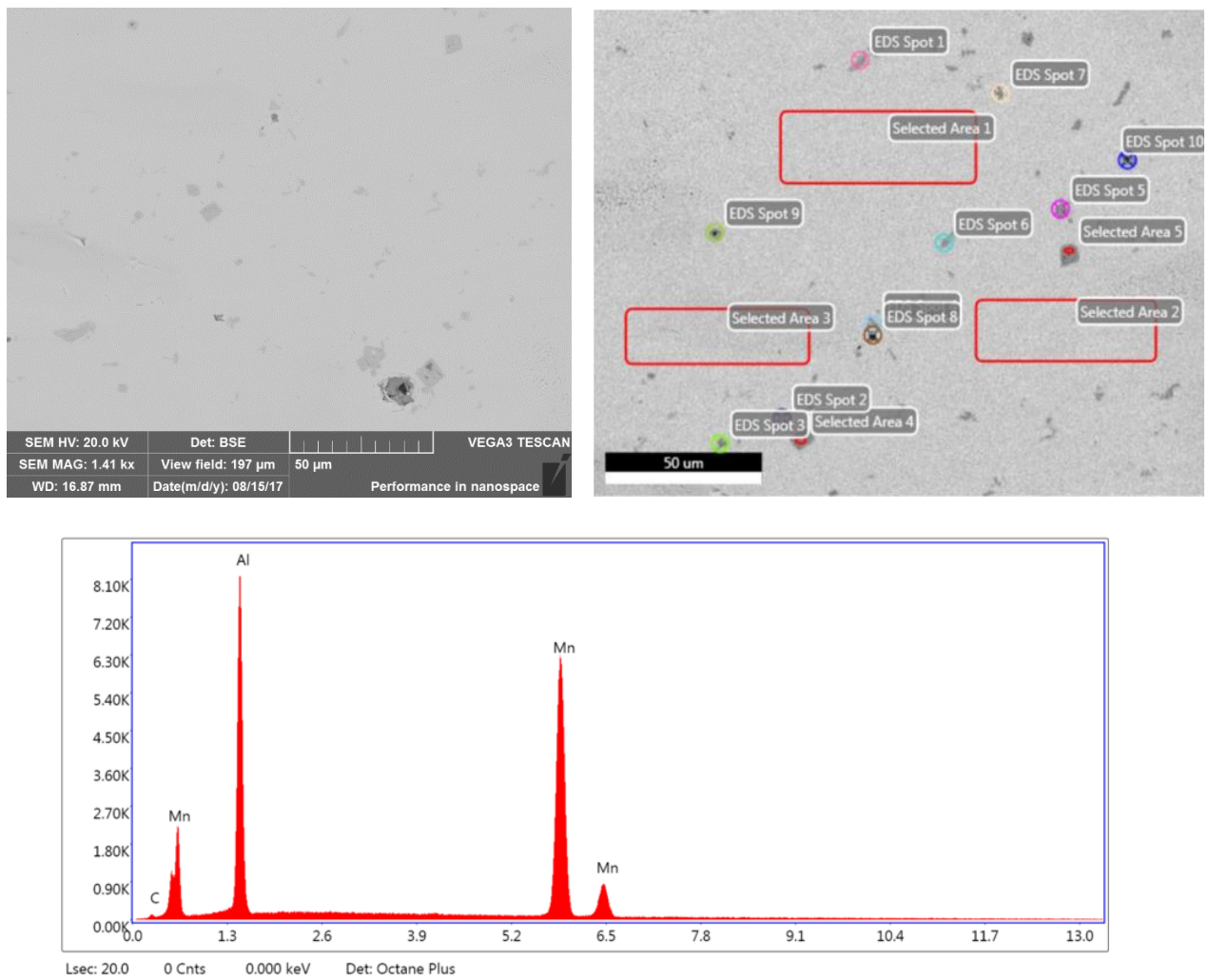


Fig. 4.38. Imágenes de SEM de las aleaciones producidas por melt spinning a una velocidad $V_r = 30 \text{ m/s}$, con la estequiometría $\text{Mn}_{(53.3-x)}\text{Al}_{45}\text{C}_{1.7}\text{Ti}_x$, con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5 \%$ atómico de Ti.

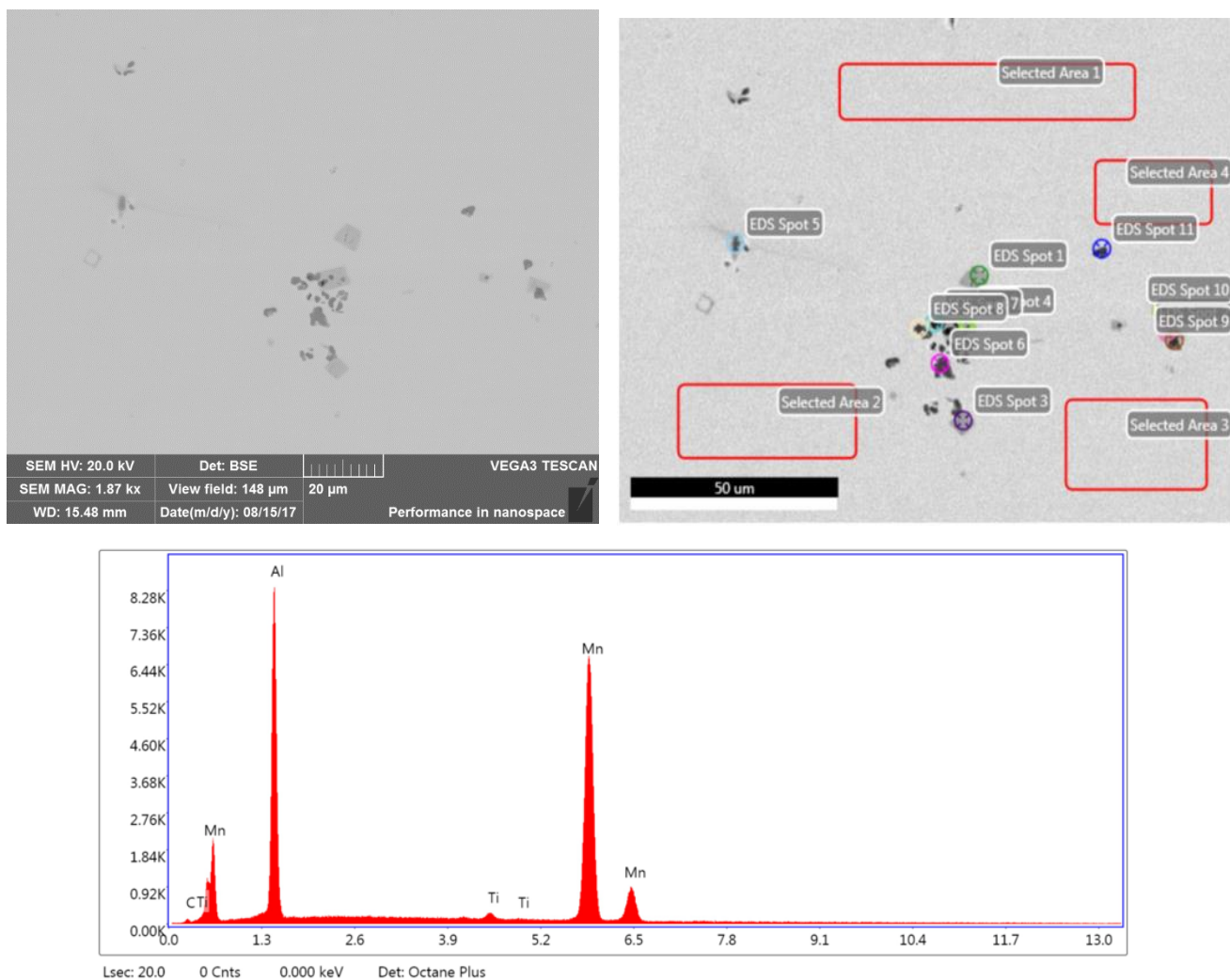


Fig. 4.39. Imágenes de SEM de las aleaciones producidas por melt spinning a una velocidad $V_r = 40 \text{ m/s}$, con la estequiometría $\text{Mn}_{(53.3-x)}\text{Al}_{45}\text{C}_{1.7}\text{Ti}_x$, con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5 \%$ atómico de Ti.

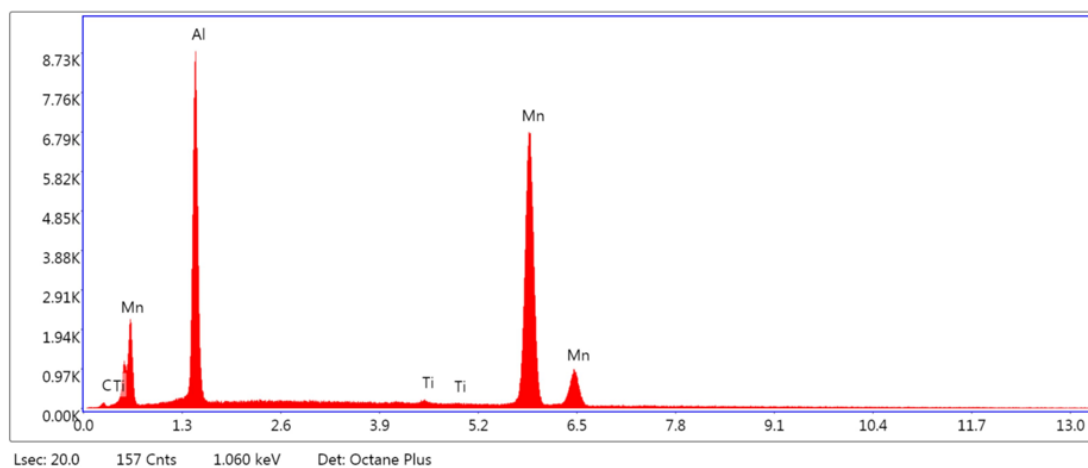


Fig. 4.40. Imágenes de SEM de las aleaciones producidas por melt spinning a una velocidad $V_r = 50$ m/s, con la estequiometría $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ % atómico de Ti.

En la Fig. 4.41 se presentan las imágenes de SEM para las muestras de $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ % atómico de Ti, producidas por melt spinning a $V_r = 20$ m/s, y tratadas térmicamente a 550°C durante 20 min, aquí se puede observar una tendencia de las partículas a aglomerarse, sin promover fases

secundarias u óxidos en su superficie. Adicionalmente se puede observar una distribución de tamaños de partícula con forma irregular que van del orden de 1 a 50 μm . Este resultado es un claro indicador de que el proceso de melt spinning y el tratamiento térmico promueven una microestructura fina dentro del material.

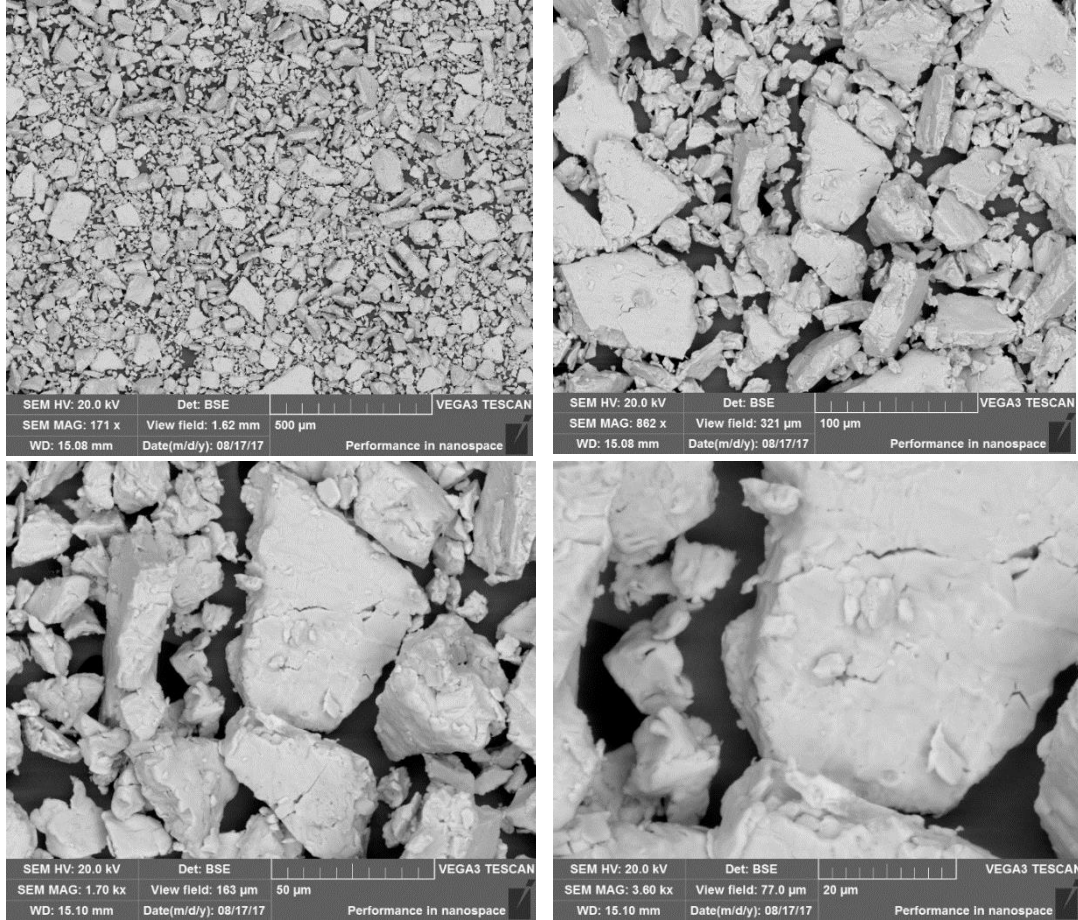


Fig. 4.41. Imágenes de SEM de las aleaciones producidas por melt spinning a una velocidad $V_r = 20 \text{ m/s}$, con la estequiometría $\text{Mn}_{(53.3-x)}\text{Al}_{45}\text{C}_{1.7}\text{Ti}_x$, con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5 \%$ atómico de Ti, y tratadas térmicamente a 550°C durante 20 min.

REFERENCIAS

- [4.1] Kono, H. Journal of the Physical Society of Japan, 13, 1444-1451 (1958).
- [4.2] A. Chaturvedi, R. Yaqub, and I. Baker, Journal of Physics: Condensed Matter, 26, 064201 (2014).
- [4.3] J. J. Wyslocki, P. Pawlik, A. Przybył, Materials Chemistry and Physics, 60(2), 211-213 (1999).
- [4.4] B. Predel, Al-Mn (Aluminum-Manganese), Springer Materials - The Landolt-Börnstein Database 2017.
- [4.5] McAlister, A., J. Murray, Journal of Phase Equilibria, 8(5), 438-447 (1987).
- [4.6] Yanar, C., J. M. K. Wiezorek, V. Radmilovic, W. A. Soffa, Metallurgical and Materials Transactions A – Physical Metallurgy and Materials Science, 33(8), 2413-2423 (2002).
- [4.7] Hong Jian, Konstantin P. Skokov, Oliver Gutfleisch, Journal of Alloys and Compounds, 622, 524–528, (2015).
- [4.8] A. Pasko, F. Mazaleyrat, M. LoBue, E. Fazakas, and L.K. Varga, EPJ Web of Conferences, 40, 06008, (2013).
- [4.9] E. Fazakas, L.K. Varga, F. Mazaleyrat, Journal of Alloys and Compounds, 434–435, 611–613, (2007).
- [4.10] J. M. D. Coey, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, VOL. 47, No. 12, DECEMBER 2011.
- [4.11] R Skomski, J. Phys.: Condens. Matter, 15, R841–R896, (2003).
- [4.12] Laura H. Lewis and Felix Jimenez-Villacorta, METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A, Vol. 44A, January 2013.
- [4.13] O. Obi, L. Burns, Y. Chen, T. Fitchorov, S. Kim, K. Hsu, D. Heiman, L.H. Lewis, and V.G. Harris, J. Alloys Compd. 582, 598-602, (2014).
- [4.14] Yunlong Geng, Michael J. Lucis, Pamela Rasmussen, and Jeffrey E.

- Shield, *Journal of Applied Physics*, 118, 033905, (2015).
- [4.15] Wei Lu, Junchao Niu, Taolei Wang, Kada Xia, Zhen Xiang, Yiming Song, Zhongliang Mi, Weifang Zhang, Wei Tian, and Yan Yan, *J. Alloys Compd.* 685, 992-996, (2016).
 - [4.16] Felix Jiménez-Villacorta, Joshua L. Marion, John T. Oldham, Maria. Daniil, Matthew A. Willard, and Laura H. Lewis, *Metals*, 4, 8-19, 2014.
 - [4.17] Z. W. Liu, C. Chen, Z.G. Zheng, B.H. Tan, and R.V. Ramanujan, *J. Mater. Sci.* 47, 2333-2338, (2012).
 - [4.18] Alireza Nouri, and Cuie Wen, *Crit. Rev. Sol. Stat. Mater. Sci.*, 39, 81–108, (2014).
 - [4.19] P. Saravanan, V.T.P. Vinod, Morislav Cernik, Dibyendu Chakravarty, P. Ghosal and S.V. Kamat, *Mater.Lett.* 137, 369-372, (2014).
 - [4.20] M.A. Chuev, and J. Hesse, *J. Phys.: Condens. Matter* 19, 506201, (2007).
 - [4.21] B. Z. Cui, L.Y. Zheng, W.F. Li, J.F. Liu, G.C. Hadjipanayis, *Acta Mater.*, 60, 1721–1730, (2012).
 - [4.22] Luke G. Marshall, Ian J. McDonald, L. H. Lewis, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 404, 215–220, (2016).
 - [4.23] Y. J. Kim, and J. H. Perepezko, *Journal of Applied Physics* 71, 676 (1992).
 - [4.24] R. Gavrea, R. Hirian, S. Mican, D. Benea, O. Isnard, M. Coldea, V. Pop, *Intermetallics*, 82, 101e106, (2017).
 - [4.25] R.W. McCallum, L. H. Lewis, R. Skomski, M. J. Kramer, and I. E. Anderson, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 44, 451–77, 2014.
 - [4.26] Da Li, DeSheng Pan, ShaoJie Li, and ZhiDong Zhang, *Sci. China-Phys. Mech. Astron.* 59, 617501, (2016).

5. CONCLUSIONES

Se realizó la caracterización estructural, magnética y calorimétrica por medio de Difracción de Rayos-X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Espectrometría Mössbauer (EM), y Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM), de los sistemas $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$, $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}/Fe$, y $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$, con $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ % atómico de Ti, obtenidos por melt spinning y posteriormente tratadas térmicamente. Con base a los resultados obtenidos se puede concluir que:

Para el sistema $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$

- El refinamiento de los patrones de difracción mostró que para la muestra producida por melt spinning con $t = 0$ y 20 min, se presentan las únicas fases estructurales ε y τ ; debido a la inclusión de los átomos de carbono que se difunden totalmente en la red del Mn-Al, y ayudan a estabilizar estas fases. Para las muestras con $t = 10, 30$ y 40 min, las reflexiones encontradas corresponden a las fases estructurales ε , τ y β ; debido a que la aleación no es estable con el tiempo de tratamiento térmico y hace posible la descomposición en otras fases. los parámetros de red a y c , y el volumen de las fases ε y τ , tienden a disminuir con el tiempo de tratamiento térmico. Este comportamiento es una consecuencia de la inclusión de átomos de carbono, el cual tiene un radio atómico de (0.91 Å) y ocupa sitios intersticiales dentro de la estructura del Mn-Al, haciendo que la red se contraiga.
- Los tamaños de cristalito son del orden nanométrico entre 10 y 112 nm. Donde se puede notar que el tamaño de cristalito paralelo y perpendicular de la fase τ presenta una tendencia a incrementar con el tiempo del tratamiento térmico, indicando que la forma de los cristalitos es esférica.

- 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 1.93 a 1.51 kOe, valores de magnetización remanente que varían entre 12.8 a 31.6 emu/g, pero el tiempo de tratamiento térmico hace que disminuya el ancho y aumente el tamaño de las curvas de histéresis.
- Las imágenes de SEM y análisis de EDX para las muestras producidas por melt spinning nos presenta una muestra homogénea con una estequiometría cercana a la utilizada; lo que indica que mediante la adición de carbono se logra promover la fase pura ϵ . Para las muestras tratadas térmicamente, se observa una tendencia de las partículas a aglomerarse, sin promover fases secundarias u óxidos en su superficie.

Para el sistema $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}/Fe$ (20%wt Fe)

- Los resultados de DRX nos presenta que para las muestras producidas por melt spinning y tratada térmicamente durante 20 min a 500°C, se promueve directamente la fase ϵ y la fase τ , lo que garantiza la reproducibilidad en el proceso empleado. El refinamiento Rietveld de los rayos X de estas muestras revelan que el tamaño de cristalito promedio es de ~60 nm para el $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$, y de ~45 nm para el $\alpha-Fe$, después de hacer la criomolienda.
- Resultados de DSC revelan predominantemente picos exotérmicos centrados en 531°C y 525°C, además de 797°C y 803°C respectivamente, lo cual corresponde a la transformación de fase $\epsilon \rightarrow \tau$ y a la transformación de fase $\tau \rightarrow \epsilon$ inducida por el tratamiento térmico.

- Resultados de SEM, no muestra fases secundarias en la aleación producida por melt spinning; lo que es una clara indicación de que solo está presente la fase ϵ . Adicionalmente, nos muestra que la más significativa consecuencia de la adición de surfactante durante el proceso de criomolienda, es la reducción del tamaño de partículas; lo cual permite ver un acoplamiento íntimo entre el $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$ y $\alpha-Fe$.
- Los ciclos de histéresis muestran, que para la muestra de $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$, tratada térmicamente a 500°C durante 20 min., fue obtenida una coercitividad de 1.6 kOe y una magnetización de saturación de 88 emu/g, confirmando la formación de la fase pura τ . Las muestras de $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}/\alpha-Fe$ (criomolienda + tratamiento térmico a 500 y 600°C), mostraron un comportamiento ferromagnético con $H_c \sim 500$ Oe, y $M_s \sim 137$ y 141 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 para la muestra de $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$, la interacción dominante dentro del material es la interacción dipolar magnética entre los granos ferromagnéticos. Por otro lado, para la muestra de $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}/\alpha-Fe$, la interacción dominante dentro de la muestra es la interacción de intercambio. Este comportamiento sugiere que dentro del material hay un acoplamiento ferromagnético íntimo entre los granos de la fase dura $Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$, y los granos de la fase blanda $\alpha-Fe$.
- El estudio magnético obtenido por EM muestra que después de realizar el proceso de criomolienda durante 4 h y después de hacer el tratamiento térmico a 500°C durante 20 min, el espectro exhibe un sextete con líneas anchas, con un campo magnético hiperfino de la fase blanda ($\alpha-Fe$), de 330.2 kOe, con respecto a la muestra de calibración 330.0 kOe, el cual puede ser atribuido a un acoplamiento ferromagnético con la fase dura ($Mn_{54.3}Al_{44}C_{1.7}$). Adicional a esto, se observó la

presencia de una fase paramagnética minoritaria, atribuible a pequeñas regiones entre dos fases no acopladas (frontera de grano incoherente entre dos fases).

Para el sistema $Mn_{(53.3-x)}Al_{45}C_{1.7}Ti_x$ con $x = 0, 0.5, 1, 1.5$ % atómico de Ti,

- Los resultados de DRX indicaron que al hacer el proceso de melt spinning a diferentes velocidades $V_r = 10, 20, 30, 40$, y 50 m/s, solo para la muestra con $V_r = 20$ m/s, es posible obtener la fase (ϵ) pura. Para las otras muestras con $V_r = 10, 30, 40$, y 50 m/s, existe una coexistencia entre las fases de equilibrio ϵ y γ_2 con la fase metaestable τ . Por lo tanto, el parámetro de velocidad en el proceso de melt spinning es de gran importancia, dado que permite controlar la producción de una sola fase; que en este caso es la fase deseada ϵ . los parámetros de red a y c , y el volumen de la celda, tienden a permanecer constante con la inclusión de Ti. Para las muestras tratadas térmicamente, solo la muestra con tratamiento térmico de 550°C , promueve la completa transformación estructural de la fase de ϵ a la fase τ .
- Los resultados de VSM para todas las muestras del sistema con un tratamiento térmico a 550°C durante 20 min., nos presentan un comportamiento ferromagnético con ciclos anchos con valores de H_c entre 1.96 a 1.73 kOe, M_r entre 46.9 a 36.0 emu/g y M_s entre 103.4 a 93.3 emu/g. Adicional a esto, los resultados de magnetización como función de la temperatura, mostro un incremento en la temperatura de Curie ~ 650 K para las muestras dopadas con Ti.
- Los resultados de SEM y análisis de EDX para las muestras producidas por melt spinning a $V_r = 20$ m/s, es homogénea y no muestra fases secundarias en la aleacion lo que indica que solo está presente la fase ϵ ; para las muestras

producidas por melt spinning a diferentes $V_r = 10, 20, 30, 40,$ y 50 m/s; se promueve fases de equilibrio como: la fase ε , la fase τ y la fase γ_2 . Para la muestra producida por melt spinning a $V_r = 20$ m/s, y tratadas térmicamente a 550°C durante 20 min, se puede observó una tendencia de las partículas a aglomerarse, sin promover fases secundarias u óxidos en su superficie.

PERSPECTIVAS

- Realizar estudios de nanocompuestos de MnAlC/MnBi en diferentes composiciones, obtenidas por melt spinning y tratadas térmicamente a diferentes temperaturas, para determinar cuál nanocompuesto mejora las propiedades magnéticas del material para aplicaciones industriales.
 - A continuación, se muestra algunos resultados preliminares del sistema MnBiC y MnAlC/MnBiC.

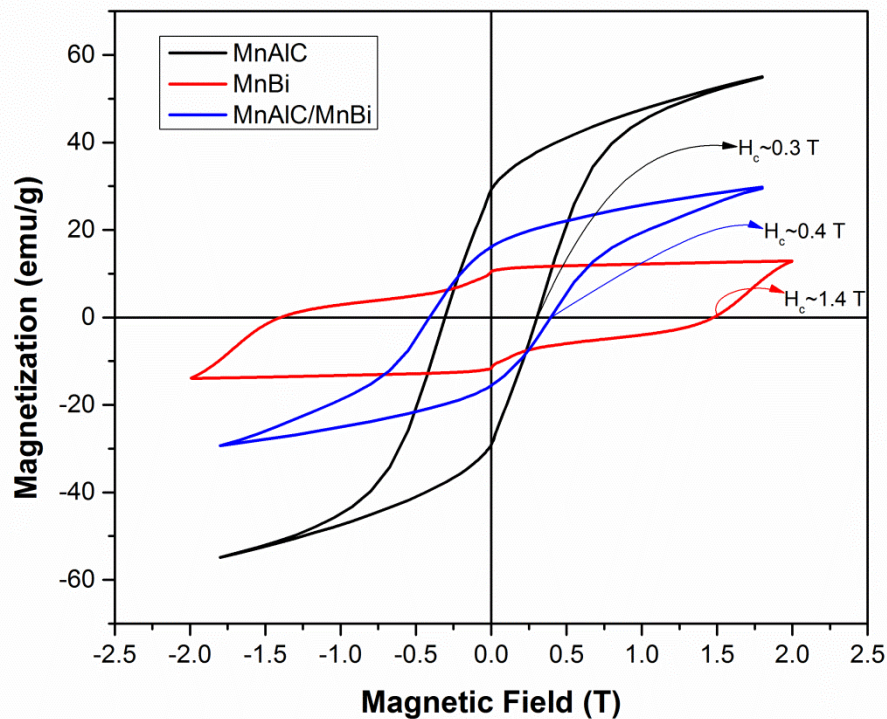


Fig. 1. Ciclos de histéresis de las aleaciones producidas por melt spinning a una velocidad $V_r = 20$ m/s y tratadas térmicamente a 550°C durante 20 min., de las muestras MnAlC, MnBi y MnAlBi.

En la figura 1. Se presentan los ciclos de histéresis de las muestras MnAlC, MnBi y MnAlC/MnBi producidos por melt spinning y tratados térmicamente a 500°C y

350°C. Aquí se puede evidenciar un comportamiento ferromagnético, para las muestras de MnAlC y MnBi, con valores de campo coercitivo de ~0.3 y ~1.4 T y una magnetización de saturación de ~57 y ~11 emu/g a un campo aplicado de 2.5 T. Adicionalmente para la muestra de MnAlC/MnBi se puede observar una fuerte interacción de intercambio entre los granos de la fase dura del MnAlC y los granos de la fase dura de la fase del MnBi, con valores de campo coercitivo de ~0.4 T y una magnetización de saturación de ~30 emu/g a un campo aplicado de 2.5 T. Este resultado abre una nueva posibilidad de producir imanes permanentes nanocompuestos entre materiales magnéticamente duros para producir “Exchange Spring Magnets” o imanes de intercambio.

ARTICULOS PUBLICADOS Y RECONOCIMIENTOS

Reconocimientos internacionales

1. Ganador del mejor poster en el 24th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAN 2017), realizado en Donostia-San Sebastian, España; donde se presentó el trabajo “Exchange coupling in MnAlC/ α -Fe nanocomposite magnets prepared by cryogenic milling” con el numero NM-14P.

Artículo sometido a publicación

1. El siguiente artículo “Exchange coupling in MnAlC/ α -Fe nanocomposite magnets”, se encuentra sometido para publicacion en la Hyperfine Interaction y está a la espera de respuesta por parte del editor.

Artículos en preparación para publicación

Los siguientes artículos se encuentran en preparación para ser sometidos a publicación:

1. Structural and magnetic properties of the $\text{Mn}_{(53.3-x)}\text{Al}_{45}\text{C}_{1.7}\text{Ti}_x$, with ($x = 0, 0.5, 1.0, 1.5\%$ at.) alloys.
2. Processing and characterization of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nanoparticles prepared by surfactant-assited ball milling.

Publicaciones

1. “Comparative Magnetic and Structural Properties Study of Micro- and Nanopowders of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Doped with Ni”, Juan Sebastian Trujillo Hernznadez, Jesus Anselmo Tabares, G. A. Pérez Alcázar, Journal of

Superrconductivity and Novel Magnetism, DOI 10.1007/s10948-017-4086-5, (2017).

2. “Evidence of Dipolar Magnetic Interaction in Melted Fe₅₀Al₅₀ Samples”, H. Bustos Rodríguez, Dagoberto Oyola Lozano, Yebrayl Antonio Rojas Martínez, Juan Sebastián Trujillo Hernández, G. A. Pérez Alcázar, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, DOI 10.1007/s10948-016-3429-y, (2016).
3. “Preparation of Fe₃O₄ Nanoparticles and Removal of Methylene Blue through Adsorption”, J. S. Trujillo Hernandez, A. Aragón Muriel, J. A. Tabares, G. A. Pérez Alcázar, A. Bolaños, Journal of Physics: Conference Series, 614, 012007, (2015).
4. “Structural, calorimetric and magnetic properties study of the Cu_{0,91}Fe_{0,09}O system”, H. D. Colorado, J. S. Trujillo Hernandez, G. A. Pérez Alcázar, Alberto Bolaños, Hyperfine Interactions, 224, 171-178, (2014).