



UNIVERSIDAD DEL VALLE

PROYECTO DE GRADO

**Caracterización magnética y estructural de nanopartículas de
 $Nd_2Fe_{14}B$ sinterizadas con micropartículas de $Fe_{93}Si_7$**

Camilo Eduardo Echeverry Naranjo

Trabajo presentado como requisito para optar al título de Físico

Director:

Ph.D Jesus Anselmo Tabares Giraldo

Co-Director:

Ms.D Juan Sebastian Trujillo

**Departamento de Física.
Facultad de Ciencias Naturales y Exactas.
Universidad del Valle.
10 de abril de 2018**



UNIVERSIDAD DEL VALLE

PROYECTO DE GRADO

**Caracterización magnética y estructural de nanopartículas de
 $Nd_2Fe_{14}B$ sinterizadas con micropartículas de $Fe_{93}Si_7$**

Camilo Eduardo Echeverry Naranjo

Tema y palabras claves:

- Fundición en Horno de Arco
- Difracción de Rayos X
- Espectrometría Mössbauer
- Magnetometría de Muestra Vibrante
- Microscopia Electrónica de Barrido
- Aleaciones Nd-Fe-B y Fe-Si
- Imanes de intercambio

**Departamento de Física.
Facultad de Ciencias Naturales y Exactas.
Universidad del Valle.
10 de abril de 2018**

Agradecimientos

Agradezco a mi mamá por apoyarme en mis momentos mas difíciles durante esta larga y dura carrera.

Agradezco a mi papá y Carina por por permitirme estar aquí y tolerar mis malos hábitos por estos cinco años.

Agradezco a mis directores de trabajo de grado Juan Sebastian Trujillo y Jesús Anselmo Tabares por guiarme y señalarme mis errores.

Un agradecimiento especial a mis compañeros del grupo, sin su indispensable ayuda no lograría terminar este trabajo y a mis profesores German Perez, Ligia Zamorra, Hernan Colorado y Richard Aquirre quienes me han dado un conocimiento indispensable para mi carrera.

Por último agradezco al proyecto INAPEM y a Colciencias por permitirme realizar este trabajo y al Centro de Excelencia en Nuevos Materiales CENM por permitirme realizar medidas magnéticas en el PPMS.

INAPEM: Grant Agreement Number: 691235-INAPEM

COLCIENCIAS: proyecto 110671250407. C.I. 71047

Resumen

Con el fin de disminuir la cantidad de tierras raras en los imanes permanentes, se produjeron mezclas de nanopartículas de $Nd_2Fe_{14}B$ con 5, 10, 15 y 20 % de una aleación de $Fe_{93}Si_7$ por sinterizado a $510^\circ C$, esto, con el fin de producir imanes de intercambio magnético, los cuales se componen de nanocompositas de fases magnéticamente duras y blandas, además, presentan altos valores de producto máximo de energía $(BH)_{MAX}$ en comparación con los de una sola fase magnética [1, 2]. Para lograr esto, se estudiaron las nanopartículas de $Nd_2Fe_{14}B$ que fueron producidos mediante molienda asistida por surfactante a 5, 10, 15 y 20 horas de molienda [3]. A estas muestras se les realizaron medidas de difracción de rayos x (DRX), Magnetometría de muestra vibrante (VSM por sus siglas en ingles) y Espectroscopia Mössbauer (EM), y se determinó, que a 10 horas de molienda se obtiene la fase $Nd_2Fe_{14}B$ con mayor producto $(BH)_{MAX}$; los cuales se usaron junto con los polvos de $Fe_{93}Si_7$ con tamaños menores a 325 Mesh. Se cristalizó al menos una fase de Fe_3B durante el sinterizado y la fase $Nd_2Fe_{14}B$ no se detecto después del sinterizado.

Abstract

In order to decrease the amount of rare earths in the permanent magnets, mixtures of $Nd_2Fe_{14}B$ nanoparticles were produced with 5, 10, 15 and 20 % of an alloy of $Fe_{93}Si_7$ by sintering at $510^\circ C$, in order to produce magnetic exchange magnets, which are nanocomposites of magnetically hard and soft phases, and have high values of maximum energy product $(BH)_{MAX}$ compared to those of a single magnetic phase[1, 2]. To achieve this, the $Nd_2Fe_{14}B$ nanoparticles that were produced by surfactant-assisted milling at 5, 10, 15 and 20 hours of milling [3]. X-Ray diffraction (DRX), vibrating-sample magnetometry (VSM) and Mössbauer Spectroscopy (EM) measurements were done, and it was determined that after 10 hours of grinding, the $Nd_2Fe_{14}B$ phase was obtained with higher $(BH)_{MAX}$ product; which were used together with the powders of $Fe_{93}Si_7$ with sizes lower than 325 Mesh. At least one phase of Fe_3B appears during the sintering process and the phase $Nd_2Fe_{14}B$ was not detected after the sintering process.

[1] Hao Zeng, Jing Li, J. P. Liu, Zhong L. Wang, and Shouheng Sun. Exchange-coupled nanocomposite magnets by nanoparticle self-assembly. *Nature*, 420:395–398, 2002.

[2] Kneller E.F.and Hawig R. The exchange-spring magnet: a new material principle for permanent magnets. *IEEE Transactions on Magnetism*, 27:3588–3560, 1991.

[3] K. Simeonidis, C. Sarafidis, E. Papastergiadis, M. Angelakeris, I. Tsiaoussis, and O. Ka-logirou. Evolution of $Nd_2Fe_{14}B$ nanoparticles magnetism during surfactant-assisted ball-milling. *Intermetallics*, 19:0–595, 2011.

Índice

1. Introducción	6
1.1. Antecedentes	6
1.2. Motivación	6
1.3. Acerca del trabajo	7
2. Marco Teórico	8
2.1. Que es el magnetismo	8
2.2. Materiales magnéticos	8
2.2.1. Materiales paramagnéticos	8
2.2.2. Materiales Ferromagnéticos	10
2.2.3. Curvas de histéresis y materiales ferromagnéticos blandos, duros y semi- duros	12
2.2.4. Energía de anisotropia	13
2.2.5. Paredes de dominio	14
3. Planteamiento del problema	16
4. Técnicas experimentales	20
4.1. Aleación mecánica y molienda mecánica	20
4.2. Preparación de muestras	22
4.3. Tratamiento térmico	23
4.4. Difracción de rayos X	23
4.4.1. Ley de Bragg	23
4.4.2. Factor de estructura	24
4.4.3. Funciones de perfil	25
4.4.4. Difractómetro	26
4.5. Magnetometría de muestra vibrante	27
4.6. Microscopia electrónica de barrido	28
4.7. Espectroscopia Mössbauer	29
5. Resultados y discusión	33
5.1. Nanopartículas de $Nd_2Fe_{14}B$	33
5.1.1. Caracterización estructural por difracción de rayos x	33
5.1.2. Caracterización estructural por microscopia electrónica de barrido	37
5.1.3. Caracterización magnética por magnetometría de muestra vibrante	39
5.1.4. Caracterización magnética por espectroscopia Mössbauer	43
5.2. Sinterizado de $Nd_2Fe_{14}B$ con $Fe_{93}Si_7$	49
5.2.1. Caracterización estructural por difracción de rayos	49
5.2.2. Caracterización magnética por magnetometría de muestra vibrante	50

1. Introducción

1.1. Antecedentes

En 1991 Eckart F. Kneller propuso un nuevo tipo de material para ser usado como imán permanente, el cual llamó *Exchange-Spring Magnet*[2]. En sus predicciones encontró que se puede mejorar las propiedades magnéticas de los materiales ferromagnéticos duros¹ mas allá del límite teórico (producto $(BH)_{MAX}$) si se mezclan dos materiales, uno de ellos es ferromagnético duro que proporciona un alto valor de campo coercitivo y otro ferromagnético blando que proporciona alta magnetización de saturación. En su trabajo encontró la mezcla ideal debe ser homogénea con las dimensiones de la fase ferromagnética blanda en el orden de nanómetros.

Una de las dificultades que presenta la producción del material predicho por Kneller es lograr un acople (interacción de intercambio) entre ambas fases magnéticas (materiales ferromagnéticos blandos y duros)[1, 2, 4]. Tampoco se ha encontrado evidencia experimental sobre el comportamiento de estos materiales si la fase ferromagnética blanda se encuentra a escala micrométrica.

1.2. Motivación

El compuesto $Nd_2Fe_{14}B$ es un material ferromagnético duro usado para producir los imanes permanentes más potentes conocidos hasta el momento[2, 4]. Los imanes creados a partir de $Nd_2Fe_{14}B$ presentan un producto $(BH)_{MAX}$ de hasta 50 MGOe[5]. Sin embargo, la producción de los imanes a base de Nd se hace cada vez mas costosa debido a la escasez de esta tierra rara y al creciente monopolio que ha adquirido China sobre este recurso, al producir aproximadamente el 97 % de las tierras raras en el 2010 como se muestra en la figura 1 y hasta el 2016 sigue siendo el mayor exportador[6].

¹También se les llama magnéticamente duros/blandos o simplemente duros/blandos cuando el contexto no da lugar a confusión con la dureza mecánica. La dureza mecánica no tiene nada que ver con la dureza magnética de los materiales.

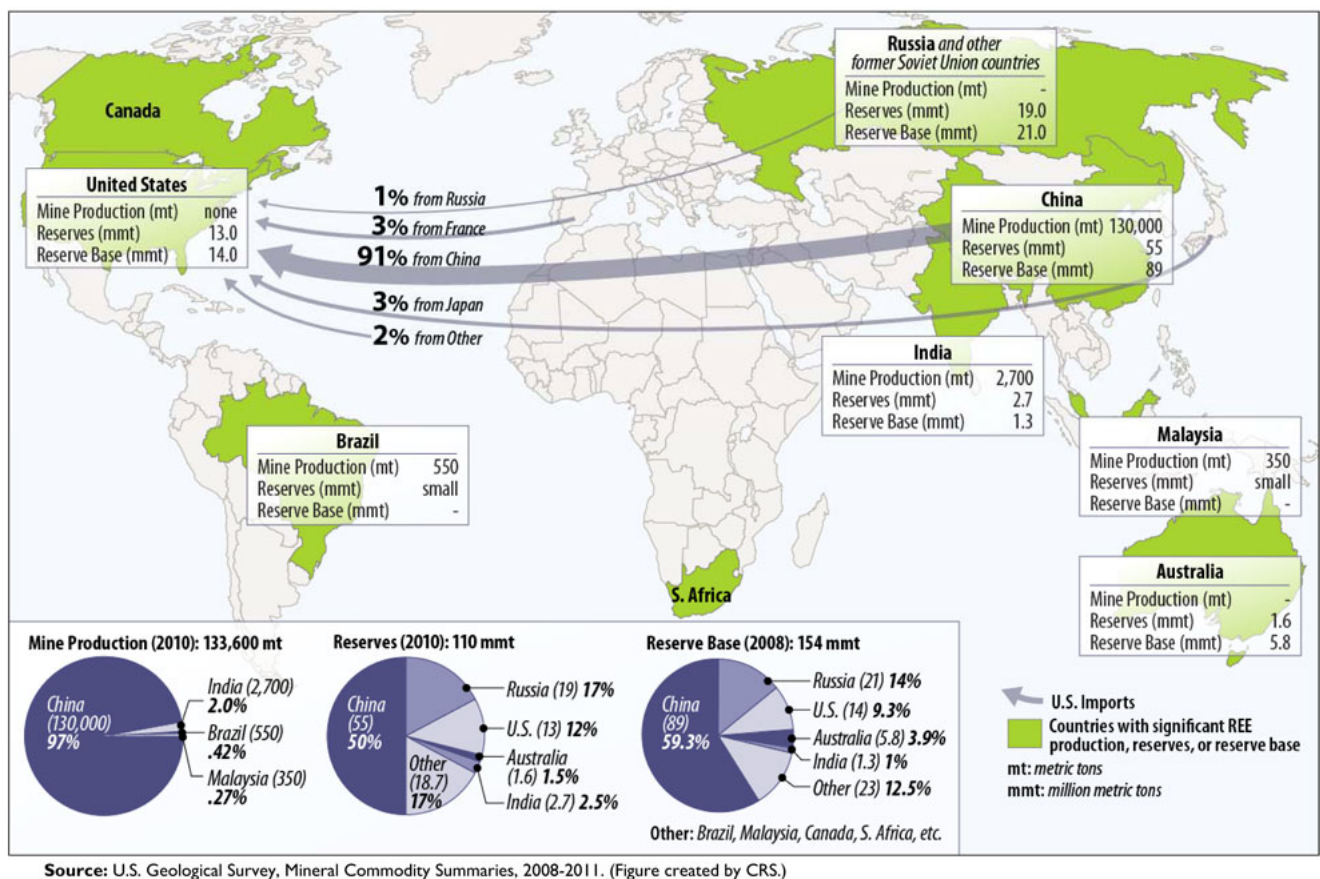


Figura 1: Importación, producción y reservas de tierras raras en el mundo. Tomado de U.S. Geological survey, mineral commodity summaries 2008-2011.

La ventaja de utilizar una mezcla de un material ferromagnético duro como el $Nd_2Fe_{14}B$ y uno blando como el $Fe_{93}Si_7$ consiste en disminuir la cantidad del ferromagnético duro en los imanes permanentes. Por consiguiente se disminuye la cantidad de tierras raras en estos imanes.

Con el fin de estudiar el material predicho por Kneller y corroborar la necesidad de alcanzar tamaños de partículas del orden de nanómetros para el material blando, se sinterizó a $510^\circ C$ una mezcla de nanopartículas de $Nd_2Fe_{14}B$ (material magnéticamente duro) con 5 %, 10 %, 15 % y 20 % de micropartículas de $Fe_{93}Si_7$ (material magnéticamente blando).

1.3. Acerca del trabajo

En el capítulo 2 se habla de la teoría del magnetismo y abarca temas como materiales paramagnéticos, ferromagnéticos, curvas de histéresis, materiales ferromagnéticos blandos, duros, energía de anisotropía y paredes de dominio. Se muestra la teoría necesaria para entender el trabajo de Kneller[2] en el cual calcula el tamaño de partícula de la fase ferromagnética blanda necesaria para mejorar las propiedades magnéticas en la mezcla de fases ferromagnéticas blandas y duras. En el capítulo 3 se explica lo que hizo Kneller y se presentan los objetivos del trabajo. En el capítulo 4 se presentan los métodos experimentales utilizados para preparar y medir las muestras. El capítulo 5 presenta los resultados obtenidos y su respectivo análisis. Por último, los capítulos 6 y 7 muestran las conclusiones y perspectivas del trabajo respectivamente.

2. Marco Teórico

2.1. Que es el magnetismo

El magnetismo es un fenómeno físico en el cual materiales se atraen o se repelen. Hoy en día se sabe, que la respuesta magnética de los materiales, está determinada por el momento magnético orbital de los electrones μ_L , su momento magnético de espín μ_S y el momento magnético de espín nuclear μ_I . El momento magnético neto de un átomo, es la suma de todos estos momentos magnéticos individuales, pero los μ_I son 3 órdenes de magnitud menor que los μ_L y μ_S , además, para las capas y subcapas llenas, los momentos magnéticos se cancelan, por lo tanto, la única contribución apreciable al momento magnético de los átomos se debe a los electrones de valencia[7]. En presencia de un campo magnético aplicado, existe una contribución debido al cambio de momento angular orbital, la cual se opone a la presencia del campo (contribución diamagnética).

2.2. Materiales magnéticos

Todos los materiales presentan una respuesta a la aplicación de un campo magnético, sin embargo no todos responden con la misma intensidad y forma. Por lo tanto los clasificamos los materiales magnéticos como: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos, ferrimagnéticos, superparamagnéticos y vidrios de espín.

Podemos clasificar los materiales magnéticos según la razón entre su magnetización M (densidad volumétrica de momentos dipolares magnéticos²) y el correspondiente campo aplicado H , la cual se llama susceptibilidad magnética:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (1)$$

Si $\chi < 0$ el material se llama diamagnético, $|\chi| \ll 1$ para estos materiales, si $\chi > 0$ pero $\chi \ll 1$ es paramagnético o antiferromagnético y si $\chi \gg 1$ es ferromagnético o ferrimagnético[8]. Dado que la respuesta magnética de los materiales paramagnéticos, antiferromagnéticos y diamagnéticos es muy pequeña e imperceptible macroscópicamente, estos se suelen considerar materiales no magnéticos, y aquellos en los que $\chi \gg 1$, los llamamos magnéticos. De los materiales magnéticos, los mas comunes son los paramagnéticos y ferromagnéticos; los demás no se tratan en este trabajo.

2.2.1. Materiales paramagnéticos

Cuando existe una cancelación parcial de μ_S en los átomos, estos adquieren un momento magnético neto distinto de cero. Estos materiales pueden ser ferro-, para-, antiferro- y ferrimag-

²Dado que el volumen cambia con la presión y la temperatura, para comparar resultados se suele reportar la magnetización específica σ . La magnetización específica es la densidad de momentos dipolares magnéticos por unidad de masa. En este trabajo se reportan solo resultados de magnetización específica y la llamamos simplemente magnetización.

neticos [9]. Los paramagnéticos son ligeramente atraídos por un campo magnético. En ausencia de campo los momentos magnéticos de estos átomos se orientan aleatoriamente causando una magnetización nula. Cuando se aplica un campo magnético, los momentos magnéticos intentan orientarse en la dirección del campo. La energía de la interacción esta dada por:

$$E = -\mu H \cos(\theta) \quad (2)$$

donde H es el campo aplicado, μ es el momento magnético neto del átomo y θ es el ángulo entre ellos.

Suponiendo que los momentos magnéticos pueden tomar cualquier dirección y usando la estadística de Maxwell-Boltzmann[9], es posible demostrar que la magnetización esta dada por:

$$M = M_0 \coth\left(\frac{\mu H}{k_b T}\right) - \frac{k_b T}{\mu H} = M_0 L\left(\frac{\mu H}{k_b T}\right) \quad (3)$$

donde $M_0 = n\mu$, k_b es la constante de Boltzmann y $L(s) = \coth(s) - \frac{1}{s}$ se conoce como función de Langevin[9, 8].

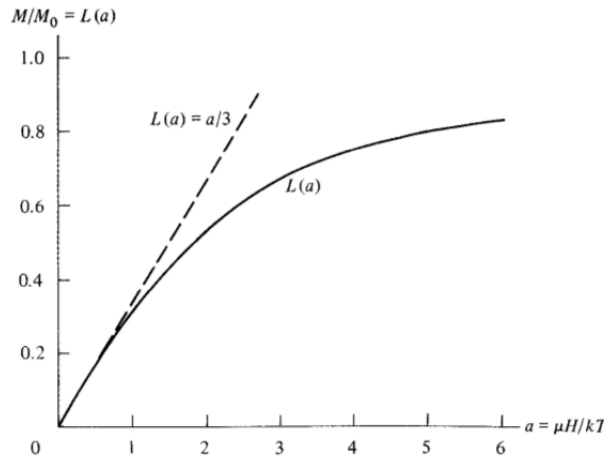


Figura 2: Función de Langevin. Las líneas punteadas muestran la pendiente de esta función cuando $a \rightarrow 0$. Tomada de *Introduction to magnetic materials* [9].

La ecuación 3 nos muestra que existe una competencia entre la energía térmica y la magnética. Mientras la energía magnética oriente los espines en dirección al campo, la energía térmica los orienta aleatoriamente. Esto se ve en la figura 2 en donde se gráfico la ecuación 3 en función de $s = \frac{\mu H}{k_b T}$. Nótese que se alcanza una saturación para valores grandes de a , es decir, campos altos y temperaturas bajas. Sin embargo cabe destacar que a es bastante pequeño aun con campos del orden de 1T a temperatura ambiente(del orden de 10^{-3})[9]. Dado que a es pequeño se puede expandir (3) a primer orden:

$$M = \frac{n\mu^2 H}{3k_b T} \quad (4)$$

De donde obtenemos la susceptibilidad:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{n\mu^2}{3k_bT} = \frac{C}{T} \quad (5)$$

Obsérvese que la susceptibilidad es inversamente proporcional a la temperatura. Esto se conoce como la ley de Curie[8, 9]. Sin embargo esta ley es un caso especial de la ley de Curie Weiss; la cual se obtiene a partir de la teoría cuántica del magnetismo[8, 9].

Aunque la ecuación 3 describe muy bien cualitativamente el fenómeno, cuantitativamente no. Una descripción mas precisa del fenómeno, considera que la proyección los momentos magnéticos a lo largo de un eje esta cuantizada; debido a la cuantización de los momentos orbitales e intrínsecos de los electrones. Esto nos lleva a[8, 9]:

$$M = n\mu_B g \mathbf{J} \left[\frac{2\mathbf{J} + 1}{2\mathbf{J}} \text{Coth} \left(\frac{2\mathbf{J} + 1}{2\mathbf{J}} \right) s' - \frac{1}{2\mathbf{J}} \text{Coth} \left(\frac{s'}{2\mathbf{J}} \right) \right] \quad (6)$$

donde $s' = \frac{g\mathbf{J}\mu_B H}{k_B T}$, $\mathbf{J}$ es la suma del momento angular orbital y el intrínseco del electrón, μ_B es el Magnetón de Bohr y g es un factor de proporcionalidad entre el momento magnético neto de los átomos y el Magnetón de Bohr conocido como factor g . La ecuación (6) nos lleva a la ley de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (7)$$

2.2.2. Materiales Ferromagnéticos

Estos materiales presentan una magnetización distinta de cero sin la necesidad de aplicar un campo. Esto se debe a una interacción puramente cuántica, la interacción de intercambio; la cual fuerza a los espines de electrones de diferentes átomos a ordenarse paralelos o antiparalelos para minimizar la energía:

$$\mathbf{H} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (8)$$

donde $\mathbf{H}$ es el hamiltoniano de la interacción, $\mathbf{S}_i$ y $\mathbf{S}_j$ son espines electrónicos y J_{ij} es la integral de intercambio que esta relacionada con el solapamiento de los orbitales. Si J_{ij} es positivo los espines tienden a alinearse paralelamente y se da el ferromagnetismo, pero, si J_{ij} es negativo estos se orientan antiparalelamente y se da el antiferromagnetismo.

Antes de conocerse la interacción de intercambio, Weiss modelo este efecto suponiendo la existencia de un campo molecular H_m ; el cual es proporcional a la magnetización $H_m = \gamma M$ [8, 9]. Esto explica la magnetización espontánea de estos materiales. La aplicación de un campo externo se suma a la del campo molecular de Weiss y nos ahorra el trabajo de aplicar campos gigantes para alcanzar la saturación. También supuso la existencia de dominios magnéticos para poder explicar por que es posible encontrar materiales ferromagnéticos desmagnetizados.

Los dominios magnéticos son zonas en los materiales ferromagnéticos donde los momentos magnéticos se orientan en la misma dirección y por consiguiente tienen una magnetización espontánea. La magnetización espontánea de estos dominios se puede orientar en distintas

direcciones, cancelarse y producir una magnetización nula. El proceso de magnetización de un material ferromagnético consiste en transformar una muestra con multi-dominio a una con un solo dominio cuya magnetización se oriente en dirección al campo [8, 9].

Podemos encontrar una la magnetización espontánea a partir del campo molecular de Weiss y suponiendo que la muestra se magnetiza como una substancia paramagnética. Tenemos que $H_m = \gamma M$ y según la ecuación (3), se encuentra que:

$$\frac{M}{M_0} = \text{Coth}(a) - \frac{1}{a} \quad (9)$$

Por otro lado con $a = \frac{\mu H_m}{k_b T}$ y $H_m = \gamma M$ obtenemos:

$$\frac{M}{M_0} = \left(\frac{k_b T}{\mu \gamma M_0} \right) a \quad (10)$$

La intersección de (9) y (10) nos dicen los posibles valores de la magnetización. En la figura 3 se ilustra esto. Nótese como cambia (10) en función de la temperatura.

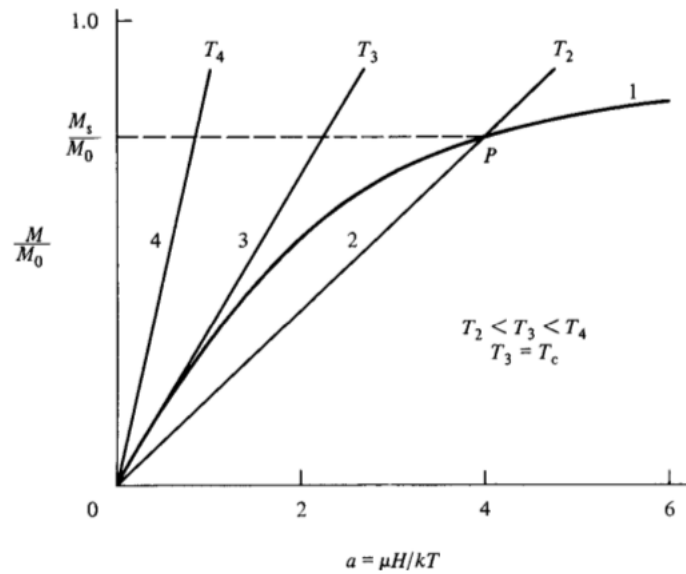


Figura 3: Gráfico de las ecuaciones (9) para la curva 1 y (10) para las demás curvas a temperaturas T_2 , T_3 y T_4 respectivamente, donde los puntos de intersección nos señalan los posibles valores de la magnetización. Tomada de *Introduction to magnetic materials* [9].

La figura 3 nos muestra que la temperatura controla la magnetización espontánea de la muestra cuyo efecto es variar la pendiente de la ecuación (10). También nos muestra que por encima de cierta temperatura (T_3 en la figura 3) no puede existir magnetización espontánea. Esta temperatura se conoce como temperatura de Curie T_C y marca la transición entre una fase ferromagnética y una paramagnética. Cabe aclarar que aunque se usó la función de Langevin los datos experimentales concuerdan con la de Brillouin (En especial con $\mathbf{J} = \frac{1}{2}$) y no la primera; la función de Langevin describe bien cualitativamente el fenómeno y es mas fácil de usar para propósitos pedagógicos.

2.2.3. Curvas de histéresis y materiales ferromagnéticos blandos, duros y semi-duros

Dado que en este trabajo no hacemos referencia a la dureza mecánica de los materiales, cuando se hable de un material duro o blando se entenderá como ferromagnético duro o blando respectivamente. Análogamente cuando se mencione fases duras y blandas nos referimos a sus propiedades magnéticas.

Podemos clasificar los materiales ferromagnéticos como ferromagnéticos blandos, duros o semi-duros según su respuesta a la aplicación de un campo magnético. Para esto se requiere conocer las curvas de magnetización y desmagnetización:

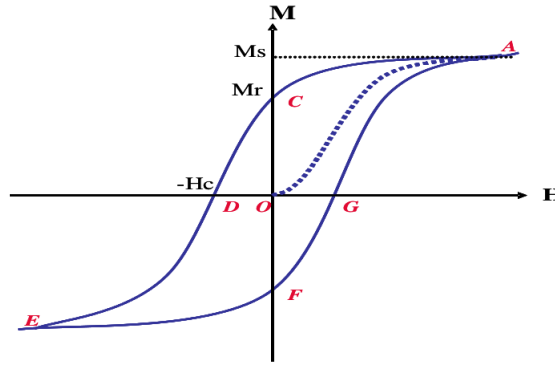


Figura 4: Ciclo de histéresis de un material ferromagnético. M_S es la magnetización de saturación, M_r la de remanencia y H_c es el campo coercitivo intrínseco. Tomado de *Efecto de altas concentraciones de níquel en la propiedades magnéticas y estructurales de la aleación $Nd_{16}Fe_{76}B_8$* [10]

En la figura 4 se observa un campo necesario para desmagnetizar ($A \rightarrow D$) un material magnético previamente imantado a saturación ($O \rightarrow A$), el cual se conoce como campo coercitivo intrínseco H_c o simplemente campo coercitivo. Se le llama campo coercitivo intrínseco para diferenciarlo del requerido para llevar la inducción magnética ($B = \mu(H + M)(SI)$ o $B = H + 4\pi M(cgs)$) a cero. Este último es el usado para calcular el producto $(BH)_{MAX}$ ³. La magnitud del campo coercitivo intrínseco nos permite clasificar los materiales ferromagnéticos como blandos si es pequeña (aproximadamente menor a 10 Oe) o duros si es grande (aproximadamente mayor a 10^4 Oe). Entre 10^2 y 10^4 Oe se encuentran los semi-duros que tienen gran interés en memoria magnética[8].

También se observa claramente que la magnetización de un material ferromagnético depende del campo aplicado y de su magnetización anterior, ya que la magnetización una vez retirado el campo luego de alcanzar la saturación ($O \rightarrow A \rightarrow C$) es distinta a la inicial. La magnetización depende del recorrido anterior o la historia, por tal razón, esta curva se conoce como curva de histéresis. La curva de histéresis surge debido al movimiento irreversible de las paredes de dominio, las cuales aumentan el tamaño de los dominios cuya componente de M a lo largo de H sea mayor y disminuye el tamaño de aquellas en las que tal componente sea menor. Este

³Este es el producto entre la inducción de remanencia y el campo coercitivo. En este trabajo llamaremos campo coercitivo al campo coercitivo intrínseco mientras no exista el riesgo de confusión como en los resultados.

proceso se ilustra mejor en la figura 5.

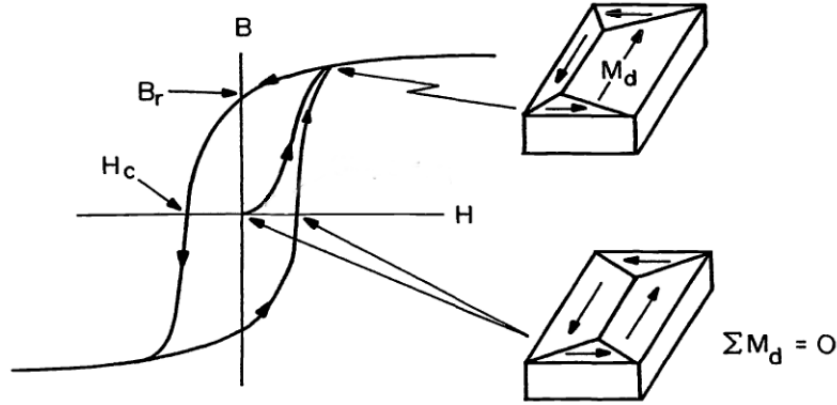


Figura 5: Curva de la inducción magnética(B) en función del campo aplicado (H) y movimiento de las paredes de dominio. Adaptado de *Modern Magnetic Materials*[8]

Después del movimiento de las paredes de dominio sigue la rotación de la magnetización de estos hacia el campo aplicado. Este efecto es reversible y no produce histéresis. Este proceso implica mayor gasto energético que el movimiento de paredes de dominio, dado que se trata de rotar la magnetización de un eje fácil de magnetización[8].

El área encerrada en el segundo cuadrante de la curva de histéresis ($B_r H_c$) esta relacionada con la energía por unidad de volumen almacenada en el material y es usada como factor de calidad $(BH)_{MAX}$ en imanes permanentes[8]. El factor de calidad $(BH)_{MAX}$ se encuentra a partir de la gráfica del producto (BH) en función del campo aplicado H en el segundo cuadrante y se reporta el valor máximo de la curva.

2.2.4. Energía de anisotropia

Una diferencia importante entre los materiales ferromagnéticos blandos y duros es su energía de anisotropia cristalina. Esta asociada con la red cristalina y la facilidad de orientar los momentos magnéticos en una dirección preferencial. Los materiales magnéticamente duros suelen presentar simetría uniaxial en su red cristalina (eg. Tetragonal o Hexagonal). Para los materiales con simetría uniaxial su energía de anisotropia se suele aproximar a:

$$E_{an} = K \sin^2(\theta) \quad (11)$$

donde θ es el ángulo que hace el momento magnético con el eje fácil de imanación y K es la constante de anisotropia.

También es posible modelar este efecto por un campo que tiende a orientar los espines en esa dirección, tal campo se conoce como campo de anisotropia[9]:

$$H_{an} = \frac{2K}{M_s} \quad (12)$$

Los materiales ferromagnéticos duros presentan valores grandes de K . Esta es la principal razón de su dureza magnética ya que se hace más difícil orientar la magnetización en otras direcciones.

2.2.5. Paredes de dominio

Los últimos dos aspectos importantes a tratar son el porque se forman los dominios magnéticos y como se forman las paredes de dominio. La formación de los dominios magnéticos se da con el fin de reducir la energía magnetostática, originada por la interacción de los campos desmagnetizantes con los momentos magnéticos de los átomos. La figura 6 ilustra esta situación.

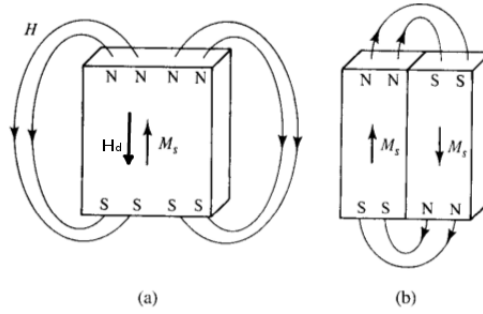


Figura 6: Formación de dominios magnéticos en un material ferromagnético con simetría uniaxial que minimiza la energía magnetostática. Adaptada de [9]

En la figura 6 se observa que la formación de polos magnéticos en los extremos de los dominios origina un campo desmagnetizante H_d en dirección contraria a la magnetización de los dominios M_s . Esto implica que la energía magnetostática de los momentos magnéticos de los átomos $E_d = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}_d$ toma su valor máximo. La formación de dominios magnéticos disminuye H_d y por lo tanto la energía magnetostática.

La energía magnetostática disminuye aumentando la cantidad de dominios hasta que su disminución provoque un aumento mayor en la energía total del sistema debido al aumento en la energía de intercambio en las fronteras que separan estos dominios; llamadas paredes de dominio. En las paredes de dominio el cambio de dirección de los espines no se puede dar bruscamente de un átomo a otro, pues esto aumentaría bastante la energía de intercambio. Energeticamente es mas favorable que los espines giren gradualmente de un dominio a otro. Sin embargo, llevar un espín fuera de un eje fácil de imanación aumenta la energía de anisotropía cristalina. Por lo tanto el espesor de las paredes de dominio δ depende de una competición entre la energía de intercambio (eq. 17) y la energía de anisotropía (eq. 13). Las energías involucradas en todo proceso son:

Energía de anisotropía cristalina (para cristales con simetría uniaxial):

$$E_{an} = K \sin^2(\theta) \quad (13)$$

donde θ es el ángulo entre el espín y el eje fácil de magnetización y K la constante de anisotropía.

Energía de intercambio:

$$E_{ex} = -2J_{ij}S^2\cos(\phi_{ij}) \quad (14)$$

donde ϕ_{ij} es el ángulo entre los espines, S el espín y J_{ij} la integral de intercambio.

Energía magnetostática (interacción con el campo desmagnetizante):

$$E_d = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}_d \quad (15)$$

donde $\mathbf{H}_d$ es el campo desmagnetizante y $\boldsymbol{\mu}$ el momento magnético del espín.

La energía de intercambio se suele reemplazar por una expresión continua que nos indica la densidad de energía de intercambio y simplifica su manejo:

$$E_{ex} = -2A\cos\left(\frac{d\phi}{dx}\right), \quad A = \frac{nJS^2}{a} \quad (16)$$

donde A es una constante llamada constante de intercambio, n es el numero de átomos por celda y a es el parámetro de red. Si suponemos que ϕ varia lentamente con la distancia x como sucede con los materiales magnéticamente blandos, este termino se puede aproximar a:

$$E_{ex} = A\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 \quad (17)$$

Integrando la suma de 13 y 17 y minimizando la expresión, obtenemos una forma de determinar el tamaño de las paredes de dominio[9]:

$$x = \sqrt{\frac{A}{K}} \ln\left(\tan\frac{\theta}{2}\right) \quad (18)$$

Obsérvese que teóricamente las paredes de dominio son infinitamente largas. Sin embargo es posible definir un espesor efectivo para las paredes de dominio suponiendo un valor constante para $\frac{d\phi}{dx}$ y evaluando en la mitad de la pared (ver Cullity[9]):

$$\delta = \pi\sqrt{\frac{A}{K}} \quad (19)$$

Para materiales magnéticamente blandos δ es del orden de 50-40nm[9]. Para los materiales magnéticamente duros, δ es de unos átomos de espesor por lo que la aproximación no es valida y se requiere usar un modelo micromagnético[9].

3. Planteamiento del problema

De aquí en adelante se hablará de fases duras y blandas o simplemente duras y blandas refiriéndose únicamente a las propiedades magnéticas mencionadas en el capítulo anterior. La dureza magnética no tiene nada que ver con la dureza mecánica que no se trata en este trabajo.

La idea del proyecto fue lograr un acople ferromagnético entre un material ferromagnético blando y uno ferromagnético duro propuesto por Kneller[2]. Kneller planteó que las dimensiones de las partículas del material blando debe ser del orden de las paredes de dominio de este material para que se obtenga una mejora en la magnetización de remanencia y producto $(BH)_{MAX}$. Sin embargo para los duros solo planteó que el tamaño de las partículas de ellos debe ser aproximadamente el mismo del duro por efectos prácticos.

Se tiene un arreglo de fases blandas (m) y duras (k) como en la figura 7. Se usaran los subíndices m y k para denotar las magnitudes de las fases blanda y dura respectivamente:

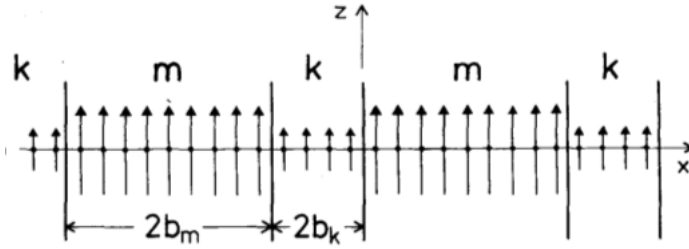


Figura 7: Arreglo de fases blandas (m) y duras(k).Adaptado de *The Exchange-Spring Magnet: A New Material Principle for Permanent Magnets*[2]

Kneller inicialmente supuso que el espesor de la fase blanda (m) es mayor que la fase dura (k) $b_m > b_k$ y que el espesor de sus correspondientes paredes de dominio es constante. También supuso que b_m es lo suficientemente grande para que se formen paredes de dominio. Por lo tanto en la aproximación de Kneller la energía por unidad de área en una pared de Bloch en el caso de cristales uniaxiales es:

$$\sigma = \delta K + \delta A \left(\frac{\pi}{\delta} \right)^2 \quad (20)$$

donde K es la constante de anisotropía, A la constante de intercambio y δ el espesor de la pared de dominio. De manera que tenemos involucradas la energía de anisotropía y la interacción de intercambio.

Minimizando con respecto a δ se obtiene:

$$\delta_0 = \pi \left(\frac{A}{K} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (21)$$

$$\sigma_0 = 2\pi(A.K)^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

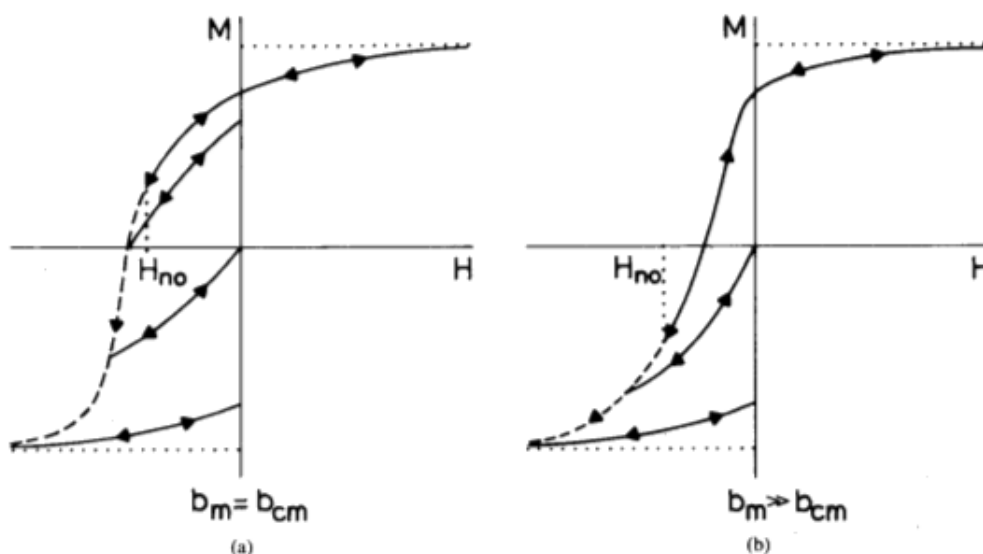
Nótese se que la densidad de energía es proporcional $K^{\frac{1}{2}}$ y que $K_m \ll K_k$, por lo tanto, $\sigma_{0k} > \sigma_{0m}$. Cuando se aplica un campo magnético las paredes de dominio de la fase blanda se

desplazan hacia la fase dura, se comprimen ($\sigma_m > \sigma_{0m}$) y entran a la fase dura cuando $\sigma_m \approx \sigma_{0k}$. En este momento empieza la magnetización irreversible de las fases duras y blandas⁴. El campo en el cual empieza la magnetización irreversible (campo de nucleación H_{no}) es menor al de anisotropía H_{an} pero deben de tener el mismo orden de magnitud ya que empiezan a moverse los espines de la fase dura fuera de su eje fácil de imanación.

La presencia de la fase blanda implica una disminución en el campo coercitivo H_c dado que la magnetización de saturación de la fase blanda es mayor que la de la fase dura ($M_{sm} > M_{sk}$) y también $b_m > b_k$, por lo que para aumentar o disminuir en gran proporción la magnetización basta mover con campos pequeños los espines de la fase blanda. Si $b_m \gg b_k$ es de esperarse que el efecto de la fase blanda sea tan fuerte que el campo coercitivo sea mucho menor al de nucleación $H_c \ll H_{no}$, en tal caso la curva de magnetización $M(0) - > M(H_c)$ es reversible. Por otro lado si b_m es lo suficientemente pequeño ($b_m \approx \delta_{0m} = b_{cm}$), es posible tener $H_c > H_{no}$ a pesar que $M_{sm} > M_{sk}$. Estas dos situaciones fueron predichas por Kneller quien llegó a la conclusión que el espesor ideal de la fase blanda debe ser del orden de sus paredes dominio. Cuando esto sucede la fase dura limita el movimiento de los espines de la fase blanda ante la aplicación de un campo magnético, mientras la presencia de la fase blanda contribuye a la magnetización total de la muestra. Los posibles ciclos de magnetización se muestran en la figura 8.

⁴La compresión de las paredes de dominios se puede ver en la ecuación 21, donde se observa que las paredes de dominio en la fase dura tienen menor espesor que la fase blanda por que $K_m \ll K_k$; por lo tanto, las paredes de dominio de la fase blanda se deben comprimir antes de moverse a la fase dura

Imán de intercambio



Convencional Dos fases independientes

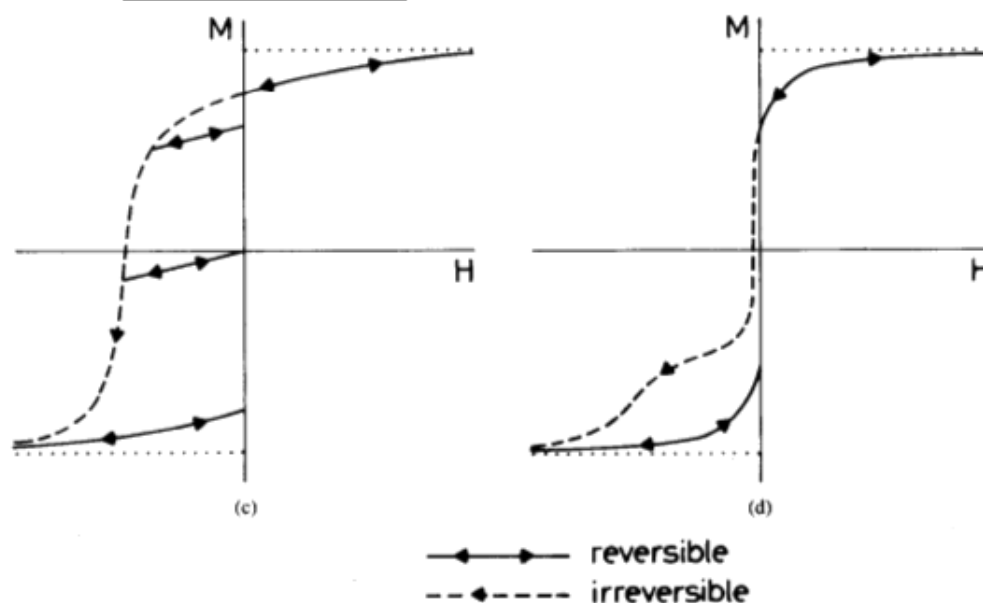


Figura 8: Ciclos de desmagnetización. a) Imán de intercambio con la micro-estructura óptima $b_m = b_{cm}$. b) Imán de intercambio con $b_m \gg b_{cm}$. c) ciclo convencional de un imán ferromagnético. d) Mezcla de dos fases independientes (no hay acople) con constantes de anisotropía muy distintas entre si. Adaptado de [2]

El Grupo de Metalurgia Física y Teoría de Transiciones de Fase (GMTF) inició un proyecto llamado *International Network on Advanced High Energy Permanent Magnets* (Inapem) en colaboración de la comunidad europea para desarrollar imanes permanentes de alta calidad con menor o sin contenido de tierras raras.

El trabajo de grado que aquí se presenta consiste en sinterizar una mezcla de dos materiales ($Nd_2Fe_{14}B$ y $Fe_{93}Si_7$)⁵; el sistema $Nd_2Fe_{14}B$ magnéticamente duro en nanopartículas y el $FeSi$ magnéticamente blando en micropartículas como prueba inicial con el fin de corroborar

⁵Todas las formulas químicas indican porcentaje atómico

la necesidad de alcanzar tamaños de partículas del orden de nanómetros para mejorar la magnetización de remanencia y el producto $(BH)_{MAX}$ y concluir si es posible obtener un acople ferromagnético con estos materiales y el método presentado.

Dado que se tiene la muestra en polvo comercial de $Nd_2Fe_{14}B$ con tamaño medio de 100 Mesh ($149\mu m$) se realizó una molienda asistida por surfactante de este producto con el fin de reducir su tamaño y averiguar a cuantas horas de molienda se obtiene el tamaño con mejor producto $(BH)_{MAX}$ para ser sinterizado con el $Fe_{93}Si_7$. Las muestras de $FeSi$ se producen como pastillas en el laboratorio por fundición de horno de arco, seguido de un tratamiento térmico. La pastilla es limada y tamizada con un tamiz de 325 Mesh ($44\mu m$) para obtener los polvos de $Fe_{93}Si_7$.

4. Técnicas experimentales

En esta sección se presentan las técnicas experimentales usadas y el procedimiento seguido para la producción de muestras.

4.1. Aleación mecánica y molienda mecánica

“La aleación mecánica es una técnica de estado sólido que implica soldar, fracturar y nuevamente soldar repetidamente partículas de polvo en un molino de balines de alta energía”[11]. Cuando se trata sólo de reducir el tamaño hablamos de molienda mecánica. Aunque originalmente se desarrolló para crear superaleaciones de nickel, se ha usado para crear otras aleaciones, obtener fases amorfas, meta-estables y nanopartículas[3, 11].

Hay varios tipos de molinos como el molino agitador(*Shaker mill*), el planetario (*Planetary ball mill*) y el *Attritor mill* usados en los procesos de molienda y aleamiento mecánico[11]. El molino usado en este trabajo es el molino planetario, como el utilizado por K.Simeonidis en donde obtuvieron nanopartículas de $Nd_2Fe_{14}B$ [3].

En la figura 9 se ilustra el movimiento del molino planetario. En un recipiente se coloca la muestra junto con unos balines y se ponen a girar en un disco. Tanto el recipiente como el disco giran pero en direcciones opuestas. Mientras que el disco que contiene el recipiente gira en una sentido, el recipiente gira en sentido contrario. La fuerza centrífuga que genera el disco sobre los balines en el recipiente hace que estos se muevan de pared a pared una vez que han recorrido cierta longitud de arco cuando gira el recipiente. Las colisiones de los balines de pared a pared son las que pulverizan la muestra. El molino que se usó contiene un disco con 4 recipientes en lugar de uno como se muestra en esta figura 9. El molino usado es un Pulverisette 5 mostrado en la figura 10.



(a) Vista horizontal

(b) Vista vertical

Figura 9: Funcionamiento del molino planetario. Mientras que el disco que contiene el recipiente gira en una sentido, el recipiente gira en sentido contrario. La fuerza centrífuga que genera el disco sobre los balines en el recipiente hace que estos se muevan de pared a pared una vez que han recorrido cierta longitud de arco cuando gira el recipiente. Las colisiones de los balines de pared a pared son las que pulverizan la muestra. La figura solamente ilustra el movimiento. El molino que se usó contiene un disco con 4 recipientes en lugar de uno y se muestra en la figura 10. Tomado de [12].

El molino usado trabaja a temperatura ambiente, entre $0 - 40^{\circ}C$. Este trabaja y descansa cada hora, es decir, trabaja una hora luego descansa la siguiente con el fin de evitar un aumento de temperatura. La rapidez máxima con la que puede operar el disco es de 400 rpm.

La molienda mecánica es un proceso complejo e involucra muchas variables, por ejemplo:

- tipo de molino
- contenedor
- velocidad de molienda
- tipo, tamaño y distribución de tamaño de las muestras
- razón de peso bola-muestra
- temperatura
- atmósfera
- agentes de control (eg. surfactante)

Con tantas variables no necesariamente independientes entre si, el proceso de molienda es complejo y difícil de modelar. Sin embargo se conoce experimentalmente que el tamaño de partícula disminuye exponencialmente con el tiempo de molienda[11].

4.2. Preparación de muestras

Se usó la molienda mecánica a 280 rpm en el molino para la producción de nanopartículas de $Nd_2Fe_{14}B$, la cual consistió en moler el polvo de $Nd_2Fe_{14}B$ comercial 99% (REO) Iron Neodymium Boron Alloy Powder, con tamaño de partícula de 100 Mesh de American Elements en un recipiente junto con unos balines de acero inoxidable y surfactante ácido oleico. Para homogenizar las mezclas de $Nd_2Fe_{14}B + Fe_{93}Si_7$ se empleo el mismo método sin surfactante pero con 100 rpm.



Figura 10: Molino Planetario usado. Pulverisette 5.

El surfactante, evita que el material se vuelva a soldar después de los choques, por lo tanto acelera la producción de las nanopartículas.

Se produjeron nanopartículas de $Nd_2Fe_{14}B$ por molienda mecánica asistida por ácido oleico a 5, 10, 15 y 20 horas de molienda con 280 rpm. Se usó un recipiente con 5g de muestra para cada hora junto con 15 balines de 3,3 g y 6 ml de ácido oleico. Una vez sacados los recipiente del molino, con una jeringa y etanol se procedió a quitar los polvos que quedaron pegados en la superficie del recipiente, se vertió el contenido del recipiente ($Nd_2Fe_{14}B$, ácido oleico y etanol) a un vaso de precipitado y se puso a decantar sobre un imán.

Una vez decantada la muestra, se vertió el etanol y ácido oleico un jarro de vidrio y se esperó que la muestra se secara para ser recogida mas tarde y efectuar las medidas de difracción de rayos X (DRX), magnetometría de muestra vibrante (VSM) y espectroscopía Mössbauer.

Las muestras de $FeSi$ fueron producidas como pastillas en el laboratorio por fundición de horno de arco. Luego se les realizó un tratamiento térmico a $800^{\circ}C$ para estabilizar la fase $\alpha - Fe$. La pastilla fue limada y tamizada con un tamiz de 325 Mesh ($44\mu m$) para obtener los polvos de $Fe_{93}Si_7$. Estas son producto de otro trabajo de grado. Se realizaron medidas de DRX para confirmar que se obtuviera la fase cubica centrada en el cuerpo de $\alpha - Fe$ y VSM. El único resultado que se muestran son los de VSM para comparar las propiedades magnéticas con la fase dura $Nd_2Fe_{14}B$ y la mezcla.

4.3. Tratamiento térmico

Para lograr el acople ferromagnético, la mezcla de $Nd_2Fe_{14}B$ con $Fe_{93}Si_7$, se compactó en una prensa hidráulica con una presión de 2000 psi (136 atm) y se le hizo tratamiento térmico a $510^{\circ}C$ por 10 minutos. En el tratamiento térmico se encapsularon las muestras en tubos de cuarzo con atmósfera de vacío, posteriormente se elevó la temperatura de un horno a $510^{\circ}C$ (por debajo de la temperatura de cristalización del $Nd_2Fe_{14}B$; entre $550 - 600^{\circ}C$ [13]) y colocó la muestra en el horno por 10 minutos. Este procedimiento, se hizo para las mezclas de $Nd_2Fe_{14}B$ con 5, 10, 15 y 20 % de $Fe_{93}Si_7$.



Figura 11: Horno tubular usado. Su temperatura máxima de operación es $1500^{\circ}C$ con $\pm 1^{\circ}C$ de precisión.

El horno tubular usado se muestra en la figura 11. Es un horno tubular modelo GLS1500x40 del MIT. Su temperatura máxima de operación es $1500^{\circ}C$ con $\pm 1^{\circ}C$ de precisión.

4.4. Difracción de rayos X

Para caracterizar estructuralmente las muestras, se usó difracción de rayos X, la cual permite identificar la estructura cristalina y parámetros de red de las fases presentes en una muestra. También nos permite estimar el tamaño de los cristalitas, densidad y porcentaje de las fases presentes.

4.4.1. Ley de Bragg

Considere los planos interplanares de un sólido cristalino y haces que se difractan en estos planos.

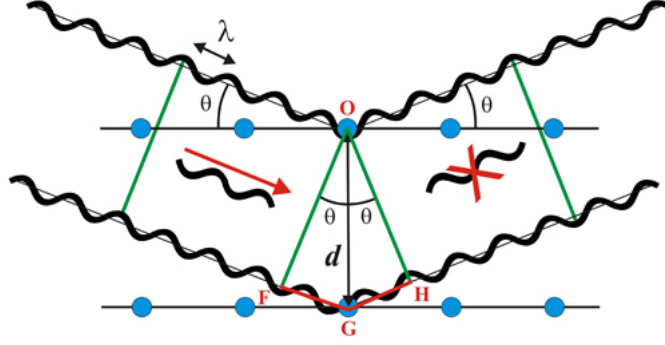


Figura 12: Deducción de la ley de Bragg. Tomado de [14]

Como se muestra en la figura, cuando la diferencia de camino entre los haces difractados ($\overline{FG} + \overline{GH} = 2d\sin(\theta)$) es igual a un número entero de veces la longitud de onda del haz incidente ($n\lambda$), hay interferencia constructiva. La distancia interplanar $d = d(hkl)$ depende de la estructura cristalina y es función de los índices de Miller y los parámetros de red[7]. De esta manera, se obtiene información acerca de la estructura del material. Se hace un barrido desde cierto ángulo $\theta_{inicial}$ hasta otro θ_{final} , siempre y cuando $\lambda < 2d$, de otra manera no se podrá cumplir la ley de Bragg. Esta última condición nos exige a utilizar haces de luz (o de partículas) con una longitud de onda del orden de la distancia interplanar, es decir, del orden de $\text{\AA}$, razón por la cual se utiliza los rayos X.

4.4.2. Factor de estructura

No todos los planos van a difractar, cada átomo tiene su factor atómico de dispersión que nos da la relación de lo que absorbe el átomo y lo que difracta, y adicional a esto cada celda unitaria tiene su factor de estructura calculado con respecto al factor de dispersión de los átomos en sus correspondientes sitios de red:

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_{\text{atómico}} e^{2\pi i(hu_N + kv_N + lw_N)} \quad (23)$$

donde hkl son los índices de Miller, u_N, v_N y w_N son las posiciones del átomo N en la celda unitaria.

Se obtiene que para diferentes tipos de estructuras (eg. BCC, SC, HCP y etc) existen combinaciones de $h_n k_n l_n$ que anulan el factor de estructura, y por consiguiente, no se observará el pico de correspondiente ($d(h_n k_n l_n)$). Esto permite identificar el tipo de estructura.

Para obtener todos estos parámetros, se realizaron ajustes de los espectros obtenidos usando el programa GSAS (General Structure Analysis System), que permite realizar los ajustes mediante el método de Rietveld.

4.4.3. Funciones de perfil

El método de rietveld consiste primero en calcular la intensidad de cada uno de los puntos del difractograma. Esto se hace de la siguiente manera:

$$y_{ci} = \mu_m^{-1} \left[\Phi_{rsi} \sum_{\varphi} S_{\varphi} \sum_{h\varphi} J_{h\varphi} L_{ph\varphi} |F_{h\varphi}|^2 G_{h\varphi i} P_{hi} \right] + y_{bi} \quad (24)$$

donde μ_m es el coeficiente de absorción de la mezcla; Φ_{rsi} es la corrección por Rugosidad Superficial en el punto i ; S_{φ} es el factor de escala de la fase φ ; $J_{h\varphi}$ es la multiplicidad del plano hkl de la fase φ ; $L_{ph\varphi}$ es el factor de polarización de Lorentz de la fase φ ; $F_{h\varphi}$ es el factor de estructura asociado al plano hkl de la fase φ ; $G_{h\varphi i}$ es la función de perfil de las líneas de difracción asociadas a los planos hkl de la fase φ ; P_{hi} es el valor de la función de corrección por orientación preferencial del plano hkl ; y y_{bi} es la contribución de la radiación de fondo (background) en i . La sumatoria en φ se refiere a la contribución de todas las fases que existan en la muestra a estudiar y la sumatoria en $h\varphi$ se refiere a la sumatoria del factor de estructura de la fase φ [15, 16].

Existen varias funciones de perfil $G_{h\varphi i}$ que pueden ser usadas en el refinamiento. Entre estas están:

$$\text{Gaussiana: } G = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\Gamma_G \sqrt{\pi}} \exp \left[-\frac{4\ln 2}{\Gamma_G} (2\theta_i - 2\theta_k) \right] \quad (25)$$

$$\text{Lorentziana: } L = \frac{4}{\pi \Gamma_L} \frac{1}{1 + \frac{4}{\Gamma_L} (2\theta_i - 2\theta_k)} \quad (26)$$

$$\text{Pseudo-Voigt: } pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (27)$$

donde Γ_G y Γ_L son los anchos a mitad de altura de la Gaussiana y Lorentziana respectivamente; $2\theta_i$ es el ángulo de Bragg del punto i del difractograma y $2\theta_k$ es el calculado; η es la fracción de la Lorentziana y $(1 - \eta)$ de la Gaussiana.

Actualmente la más usada es la Pseudo-Voigt modificada (también conocida como Thompson modified pseudo-Voigt). En esta el ancho de pico a mitad de altura total y η se modelan respectivamente como:

$$\Gamma = \sum_i^5 a_i \Gamma_G^{5-i} \Gamma_L^i \quad (28)$$

$$\eta = \sum_i^3 b_i \left(\frac{\Gamma_L}{\Gamma} \right)^i \quad (29)$$

Los valores de los coeficientes a_i y b_i se encuentran en el artículo de Thompson: *Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃* [17]. Además en este modelo:

$$\Gamma_G = 2\sqrt{\ln 2} \left(\sqrt{U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W + \frac{P}{\sin^2(\theta)}} \right) \quad (30)$$

$$\Gamma_L = (X + X_a \cos(\phi)) / \cos(\theta) + (Y + Y_a \cos(\phi)) \tan(\theta) \quad (31)$$

U , V , W y P son variables libres[18]. X_a y X están relacionado con el tamaño de cristalito; Y_a y Y con las micro-tensiones y ϕ es el ángulo entre un eje de anisotropia común y el vector de la red recíproca (ver [16]).

Los parámetros libres se pueden asociar al ensanchamiento instrumental de los picos de difracción. La relación entre X_a y X con los tamaños de cristalito perpendicular($P_\perp$) y paralelos($P_\parallel$) es la siguiente:

$$P_\perp = \frac{1800K\lambda}{\pi X} \quad (32)$$

$$P_\parallel = \frac{1800K\lambda}{\pi(X + X_a)} \quad (33)$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X y $K \approx 0,9$ es la constante de Scherrer[19].

4.4.4. Difractómetro

El difractómetro utilizado es de la Marca PANalytical[15] y tiene la geometría de Bragg-Brentano, el cual deja fija la fuente de rayos x, en el eje de un goniómetro rota la muestra un ángulo θ con respecto a la fuente y en el brazo del goniómetro se ubica un detector, el cual rota un ángulo 2θ también con respecto a la fuente. Las rejillas de divergencia y convergencia aseguran que los rayos cubran toda la muestra, esto la hace ideal para obtener difractogramas de polvos.

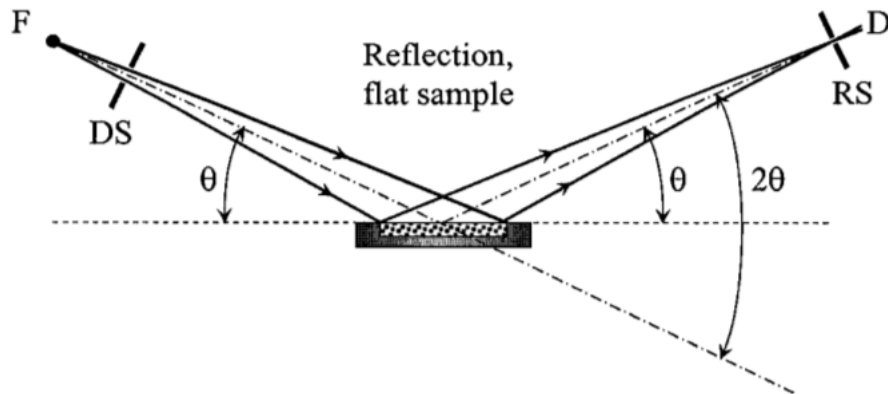


Figura 13: Geometría del difractómetro de rayos X empleado para realizar las medidas, conocida como Bragg-Brentano. Tomado de [16]

Como las muestras presentan un alto contenido de Fe, se usó un tubo de Co con la línea K_α de este material.

4.5. Magnetometría de muestra vibrante

Para determinar las propiedades magnéticas de las muestras se usó un magnetómetro de muestra vibrante del Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM). El equipo usado es un sistema de medición de propiedades físicas (PPMS por sus siglas en ingles) de Quantum Design. El equipo tiene una sensibilidad de $\pm 5 \times 10^{-5} emu$ para medir momentos magnéticos y proporciona un campo magnético de hasta 7 T.

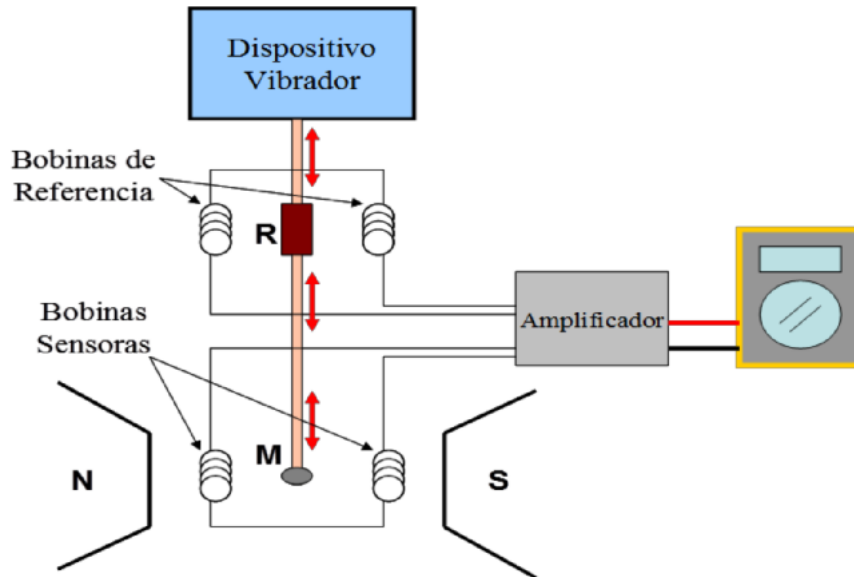


Figura 14: Esquema de un Magnetómetro de Muestra Vibrante. Tanto la muestra de referencia como la muestra a medir vibran con la misma frecuencia y su señal es recogida por las bobinas y comparadas en el amplificador. El resultado nos da información sobre la variación del momento magnético. Tomado de [20].

La idea consiste en hacer vibrar una muestra en dirección perpendicular a un campo magnético uniforme. Estas vibraciones producen una variación en el flujo de campo magnético en las bobinas sensoras. Lejos del campo en el mismo eje de vibración de la muestra a medir, se coloca una muestra estándar cuya magnetización ya es conocida, esta vibra en conjunto con la muestra a medir y se recibe una señal de referencia con otro par de bobinas. La diferencia de señales entre las bobinas es proporcional a la variación del momento magnético de la muestra y conociendo la magnetización de la muestra patrón se determina la magnetización de la muestra que se está midiendo. El sistema fue diseñado por Foner en 1959[21]. Otra forma de realizar la medición es retirando las bobinas de referencia de la muestra patrón y usar la muestra patrón para calibrar el equipo como lo hace el PPMS.

Todas las medidas se hicieron con campos de -30000 a 30000 Oe (-3 a 3 Tesla) con una tasa de 50 Oe/s a temperatura ambiente.

4.6. Microscopia electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido SEM (por sus siglas en ingles) es una técnica que permite obtener imágenes en 3D de objetos a escala micrométrica. La técnica consiste en disparar un haz de electrones finamente focalizados (electrones primarios) a una sección de la muestra. Estos interactúan con la muestra la cual emite electrones al ser ionizada (electrones secundarios). Los electrones secundarios son detectados mientras el rayo escanea por el método de escaneo de trama. Los electrones primarios tienen mayor energía que los secundarios y son ligeramente desplazados por un campo eléctrico, esto se debe a que gran parte de la energía que se les entregó a los secundarios fue usada para escapar de los átomos. Lo anterior se usa para detectar por separado los electrones secundarios y la variación del número de electrones secundarios detectados permite identificar la forma de la superficie[22].

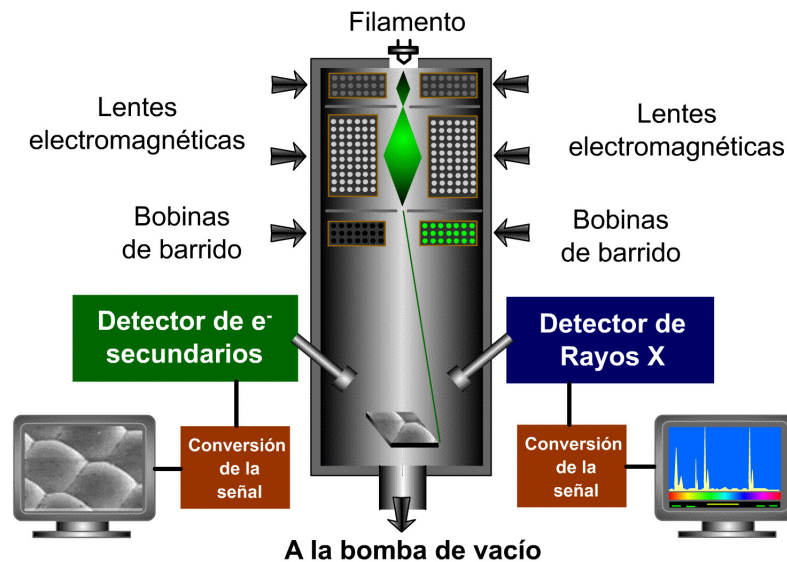


Figura 15: Funcionamiento del microscopio electrónico de barrido. Las lentes electromagnéticas son usadas para focalizar el haz mientras las bobinas lo deflecan. Las bobinas son alimentadas con señales de diente de sierra en ambos ejes paralelos al plano de la muestra. Algunos microscopios electrónicos incorporan un espectrómetro de rayos X que nos proporciona información sobre la composición química de la muestra. Tomado de [23].

La figura 15 ilustra el funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido. Las lentes electromagnéticas son usadas para focalizar el haz mientras las bobinas lo deflecan. Las bobinas son alimentadas con señales de diente de sierra en ambos ejes paralelos al plano de la muestra. En un eje la señal de diente de sierra tiene una frecuencia mucho mayor que en el otro; como consecuencia el haz de electrones barre la muestra por tramas. Este método de escaneo se le llama escaneo por tramas o *raster scanning* en ingles. El detector de electrones secundarios usa un campo eléctrico para atraerlos y así poder detectarlos. Algunos microscopios electrónicos incorporan un espectrómetro de rayos X que nos proporciona información sobre la composición química de la muestra. Por último las medidas se realizan en alto vacío (10^{-1} a 10^{-7} Pa) para evitar colisiones de los electrones con cualquier cosa que no sea la muestra.

4.7. Espectroscopia Mössbauer

En ausencia de campos magnéticos y eléctricos aplicados, también es posible caracterizar distintas fases magnéticas por medio del efecto Mössbauer, el cual consiste en la absorción y emisión resonante de fotones gamma sin pérdida de energía por retroceso nuclear[24].

La absorción y emisión de rayos gamma se da entre núcleos idénticos, sin embargo, las interacciones del núcleo con su entorno químico alteran el valor de energía que absorbe el núcleo. Para corregir esto se altera la energía del rayo gamma del núcleo emisor usando el efecto doppler. Se altera continuamente la energía del rayo gamma moviendo la fuente con aceleración constante lo que permite realizar un barrido de energías y encontrar el valor de resonancia. La velocidad con la que se mueve la fuente es proporcional a la energía del rayo gamma emitido, por tal razón en los espectros mössbauer se mide velocidad en lugar de energía.

El efecto Mössbauer permite la cuantificación de las interacciones hiperfinas del núcleo con su entorno químico, lo que da lugar a los llamados parámetros hiperfinos que se describen a continuación[25]:

1. Isomer shift (IS): Los núcleos Mössbauer sienten la presencia de potenciales eléctricos y magnéticos generados por sus electrones y por sus átomos vecinos. El potencial eléctrico contribuye de dos maneras. Una de ellas es la interacción monopolar eléctrica; la cual surge de la interacción electrostática del núcleo y el potencial eléctrico y del carácter finito del radio del núcleo. Esta interacción desplaza la posición de los picos de resonancia en la escala de energía que se mide en unidades de velocidad⁶. Este desplazamiento se conoce como Isomer shift (Desvío Isomerico):

$$\delta = \frac{4\pi}{5} Z e^2 \{ |\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_S^2 \} R^2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right) \quad (34)$$

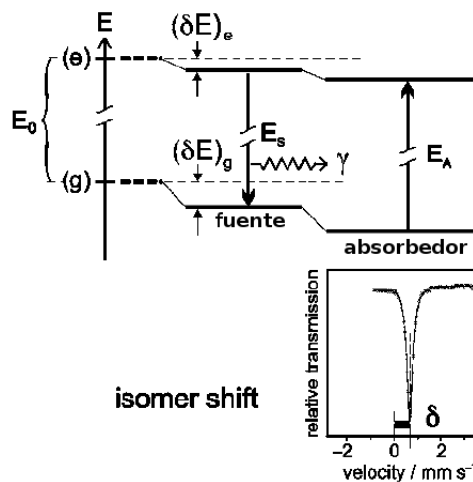


Figura 16: Efecto del Isomer shift sobre los niveles nucleares del Fe^{57} . Adaptado de *Mossbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry Fundamentals and Applications*[25]

⁶Dado que se usa el efecto Doppler para realizar un barrido de energías y obtener el espectro.

donde Z es el número atómico, e es la carga del electrón y $|\psi(0)|_A^2$ y $|\psi(0)|_S^2$ son la densidad de probabilidad de encontrar electrones en el núcleo del absorbedor y la fuente respectivamente, ΔR es la diferencia entre el radio del núcleo excitado y el radio del núcleo fundamental y R es el radio del núcleo el cual no difiere mucho entre su estado excitado y fundamental. Este parámetro nos da una idea de que tan densas o dispersas están las nubes electrónicas, nos permite determinar el estado de oxidación y el número de coordinación del átomo Mössbauer.

2. Desdoblamiento cuadrupolar (QS): La segunda contribución del potencial eléctrico es la interacción cuadrupolar eléctrica. Esta también se origina de la interacción electrostática del núcleo y el potencial eléctrico. La interacción cuadrupolar eléctrica es la interacción del momento de cuadrupolo eléctrico del núcleo y el gradiente de campo eléctrico creado por una distribución asimétrica de cargas alrededor de este (eg. electrones, iones, etc.). Su efecto es el de romper parcialmente la degeneración de estados nucleares. Si se escoge z como el eje principal tal que $Q_{zz} = eQ$ es el momento cuadrupolar del núcleo, V_{ij} son las componentes de gradiente de campo eléctrico y se define el factor de asimetría $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ tal que $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$, su contribución a la energía queda dada por la siguiente expresión:

$$E_Q = \frac{e^2 Q}{4I(2I - 1)} [\eta(I_x^2 - I_y^2) + 3I_z^2 - I^2] \quad (35)$$

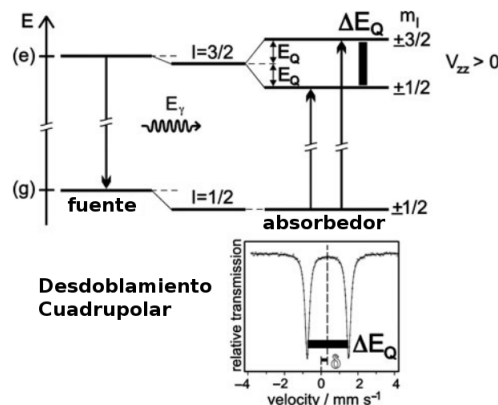


Figura 17: Efecto del desdoblamiento cuadrupolar sobre los niveles nucleares del Fe^{57} . Adaptado de *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry Fundamentals and Applications*[25]

donde I es el espín nuclear, eQ es el momento cuadrupolar del núcleo y $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$, se llama parámetro de asimetría y esta relacionada con las segundas derivadas del potencial eléctrico. La interacción cuadrupolar eléctrica se mide en las mismas unidades que el Isomer shift.

3. Campo magnético hiperfino (CH): La presencia de campos magnéticos rompe totalmente la degeneración de los estados nucleares. Esta interacción se conoce como interacción

dipolar magnética. El parámetro hiperfino que se mide en este caso es el campo magnético hiperfino en unidades de oesterd.

$$\Delta E_m = -g_I \mu_N B m_I \quad (36)$$

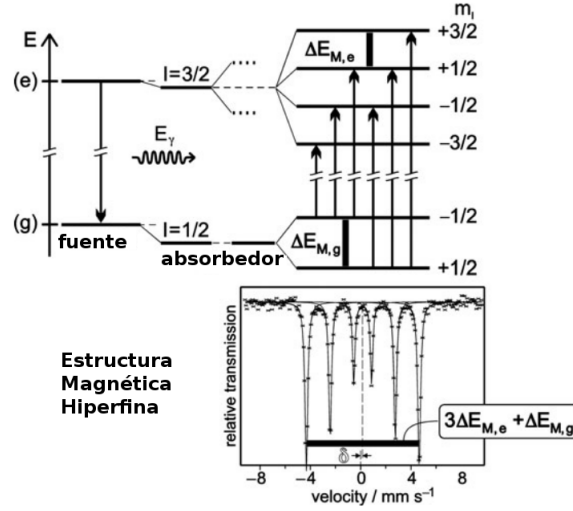


Figura 18: Efecto del campo magnético hiperfino sobre los niveles nucleares del Fe^{57} . Adaptado de *Mossbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry Fundamentals and Applications*[25]

donde μ_N es el magneton nuclear, B el campo magnético neto que siente el núcleo, m_I es el momento magnético asociado al espín nuclear y g_I es el factor de Lande. En ausencia de campo magnético aplicado, B surge debido a un campo magnético interno presente en la muestra, el cual es originado por la interacción de intercambio que produce un ordenamiento de momentos magnéticos en la muestra (tal es el caso de materiales ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos).

Dado que las muestras bajo estudio contienen Fe , usamos la transición de estados nucleares del primer estado excitado del Fe^{57} al fundamental. En una muestra de Fe puro el isótopo Fe^{57} se encuentra en aproximadamente 2% del hierro total. A pesar de esto se usa el isótopo Fe^{57} dado que la fuente de radiación usada se basa en el decaimiento radiactivo del Co^{57} al Fe^{57} como se presenta en la figura 19:

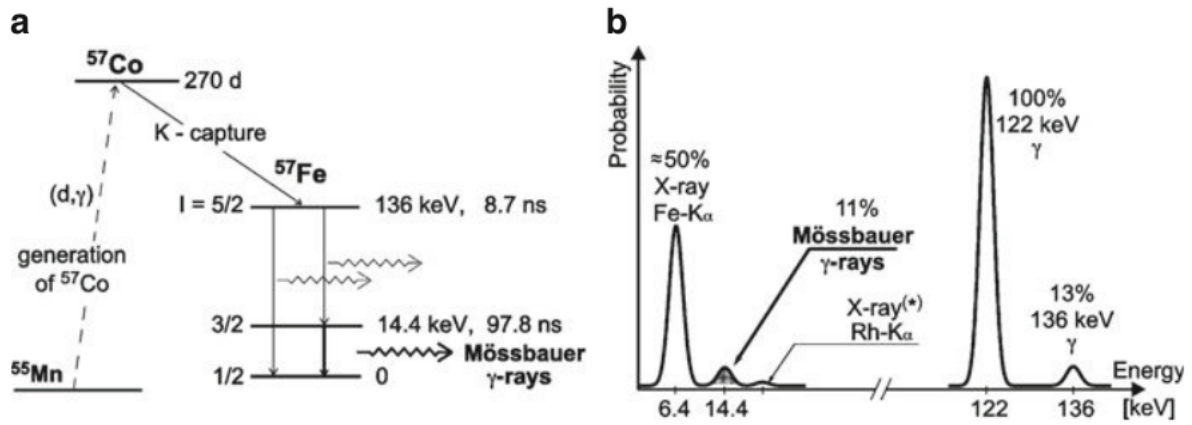


Figura 19: a) Posibles transiciones del decaimiento del Co^{57} B) Espectro de emisión del decaimiento del Co^{57} . Tomado de *Mossbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry Fundamentals and Applications*[25]

La figura 19 muestra el decaimiento del Co^{57} al segundo estado excitado del Fe^{57} por captura electrónica. También muestra las posibles transiciones subsiguientes. En el espectro de emisión se observa también rayos x correspondientes a las transiciones de estados electrónicos del Fe . La desexcitación de niveles nucleares no siempre se da por emisión de fotones, también se pueden emitir electrones (llamados electrones de conversión). Al emitir electrones del primer nivel, su hueco pasa a ser ocupado por electrones de niveles superiores, estas transiciones producen los rayos x.

Para obtener el espectro se aplica una señal triangular para mover la fuente de Co^{57} con aceleración constante con el fin de modificar la energía de los rayos γ emitidos hasta que coincida con el valor de resonancia en la muestra a medir.

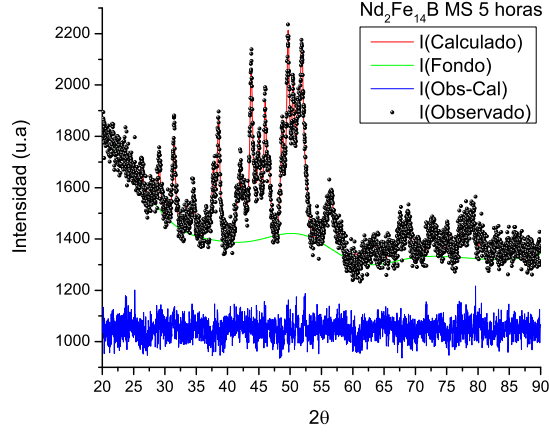
5. Resultados y discusión

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización estructural y magnética de las muestras molidas de $Nd_2Fe_{14}B$ y sinterizadas de $Nd_2Fe_{14}B$ con $Fe_{93}Si_7$. Primero se muestran los resultados de la caracterización estructural (DRX y SEM) y luego los de la caracterización magnética (VSM y EM) para las muestras de $Nd_2Fe_{14}B$ molidas con surfactante. Se realizaron medidas de Espectroscopia Mössbauer (EM) principalmente con el fin de corroborar la presencia de fases amorfas en la muestra. Después se muestran los resultados de la caracterización estructural (DRX) y magnética (VSM) de la mezcla $Nd_2Fe_{14}B$ con $Fe_{93}Si_7$. Como no nos interesa el tamaño de partículas de la mezcla no se realizaron medidas SEM a estas. Tampoco se realizaron medidas EM a las mezclas dado que el objetivo principal del trabajo es obtener el campo coercitivo, la magnetización de remanencia de estas y comprobar que no existan anomalías en los ciclos de histéresis. Todas las medidas se hicieron a temperatura ambiente ($25^\circ C$).

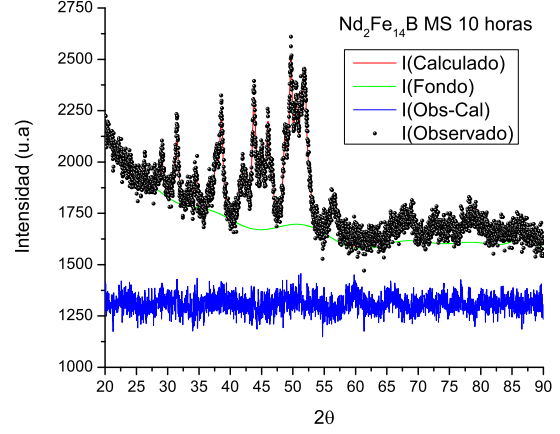
5.1. Nanopartículas de $Nd_2Fe_{14}B$

5.1.1. Caracterización estructural por difracción de rayos x

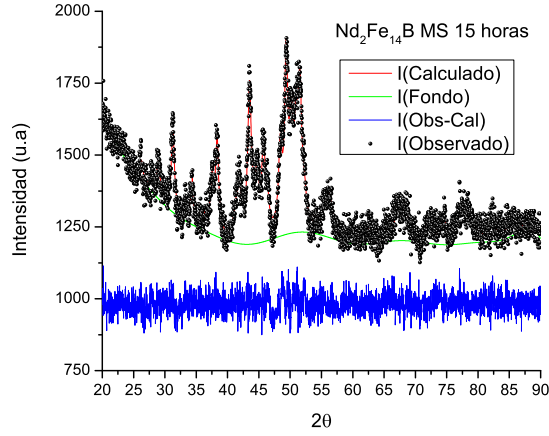
En la figura 19 se muestran los resultados de difracción de rayos x de las muestras molidas con surfactante. En ésta se detectó la fase tetragonal del $Nd_2Fe_{14}B$. Se observan picos anchos debido a los tamaños de cristalito alcanzado con la molienda; cuyas dimensiones se encuentran entre 16 y 20 nm. Además, no se observa mucha diferencia entre la muestra molida a 15 horas con surfactante y las demás, sin embargo, esto puede ser opacado por el ruido que es producido por fases amorfas [3]. Este hecho complica enormemente la identificación de fases minoritarias en el material. Por lo tanto se realizó el refinamiento Rietveld solo con la fase tetragonal del $Nd_2Fe_{14}B$; cuyos resultados se muestran en la tabla 1.



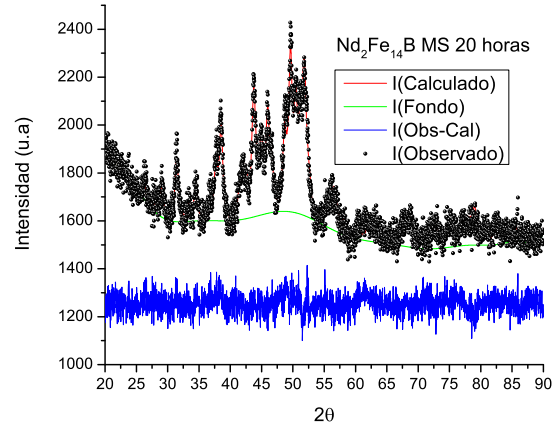
(a) 5 horas



(b) 10 horas



(c) 15 horas

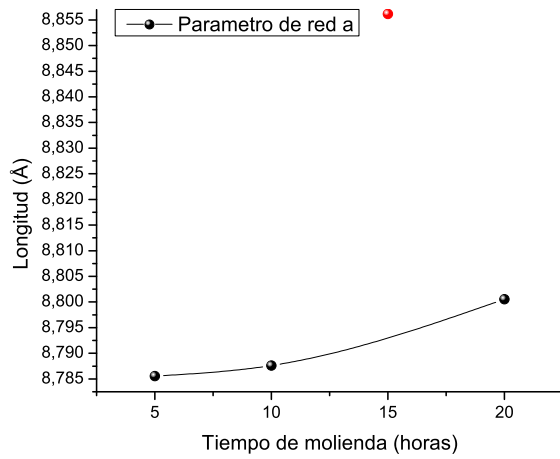


(d) 20 horas

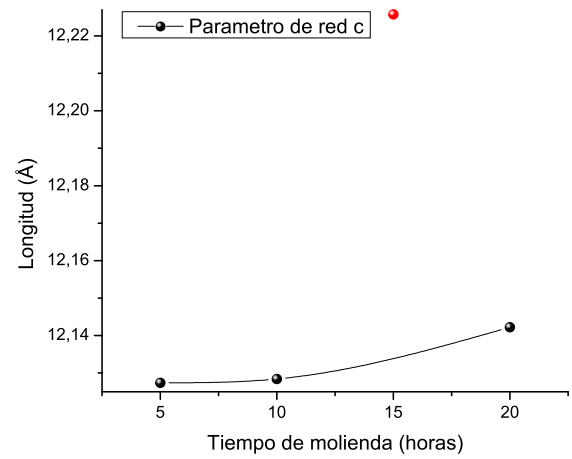
Figura 20: Difractogramas de las muestras de $Nd_2Fe_{14}B$ molidas con surfactante (MS) a 5 horas (a), 10 horas (b), 15 horas (c) y 20 horas(d).

Tabla 1: Resultados del refinamiento Rietveld de la difracción de rayos X de las muestras molidas

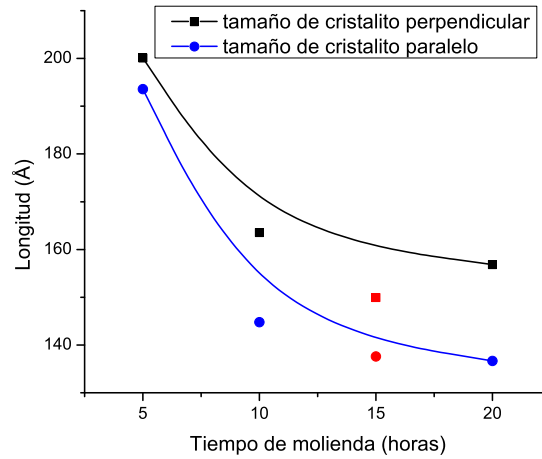
	Muestra	5 horas	10 horas	15 horas	20 horas
Tamaños de cristalito	Tam.Perpendicular ($\pm 20\text{\AA}$)	200	164	150	157
	Tam.Paralelo ($\pm 20\text{\AA}$)	194	145	138	137
Parámetros de red	a ($\pm 1,2 \times 10^{-3}\text{\AA}$)	8.785538	8.787598	8.856178	8.800549
	b ($\pm 1,2 \times 10^{-3}\text{\AA}$)	8.785538	8.787598	8.856178	8.800549
	c ($\pm 2,2 \times 10^{-3}\text{\AA}$)	12.1274	12.128404	12.225758	12.142245
	Densidad (g/cm^3)	7.672	7.668	7.581	7.636



(a)



(b)



(c)

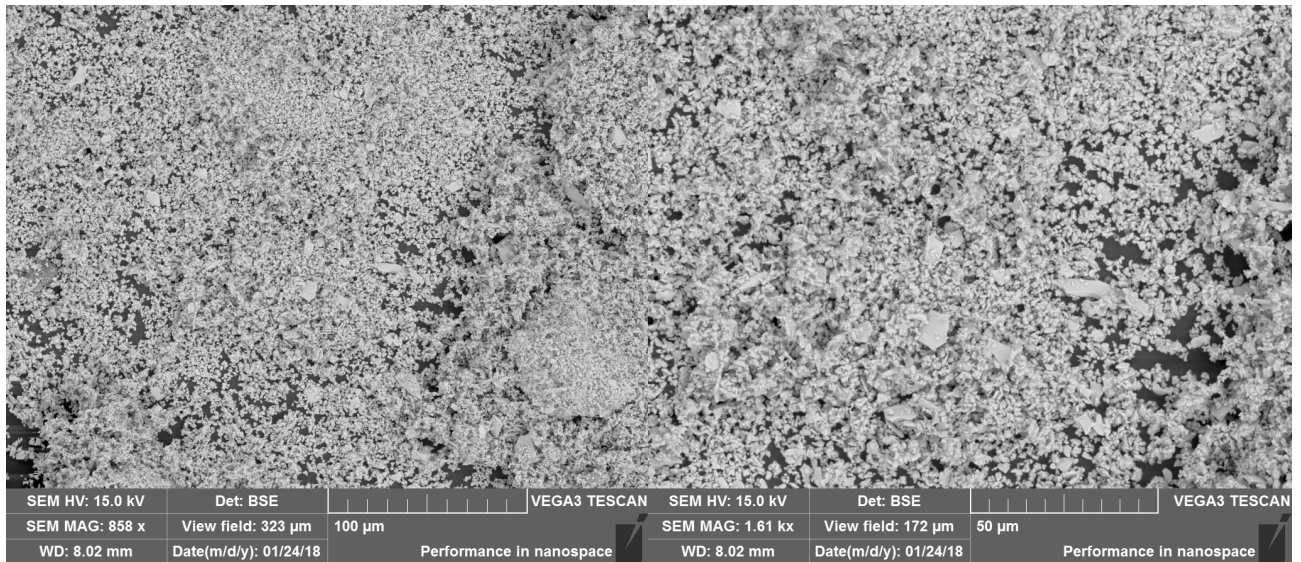
Figura 21: Variación de los parámetros de red en función del tiempo de molienda (a) y (b) y tamaño medio de cristalito perpendicular y paralelo (c), . Los datos en rojo son los de la muestra molida a 15 horas que presenta oxidación. Las líneas mostradas en las figuras son líneas de tendencia y no corresponden a ningún ajuste.

En la figura 20 se graficaron datos de la tabla 1. En ésta se aprecia variación de los parámetros de red y tamaños de cristalito con el tiempo de molienda (figura 20c). Los tamaños de cristalito disminuyen bastante con el tiempo de molienda. Además se observa que el tamaño de cristalito perpendicular siempre es mayor que el paralelo y se diferencian más a medida que aumenta el tiempo de molienda. Lo anterior implica que la forma de los cristalitos se vuelve cada vez más achatada con el tiempo de molienda; esto puede ser un efecto de las tensiones que induce la molienda. En las figuras 20a y 20b se observa el incremento sistemático de los parámetros de red. Esto es consistente con la literatura y se debe a la disminución de la energía de cohesión (diferencia entre la energía de la red y la energía de sus átomos por separado) como resultado del aumento de porcentaje de átomos en la superficie del material[26]. En cuanto a la densidad de las muestras, en la tabla 1 se observa que ésta disminuye como consecuencia del aumento

de los parámetros. La muestra parcialmente oxidada con 15 horas de molienda presentó mayor aumento de los parámetros de red y disminución en la densidad. Esto indica que los picos de difracción están mas desplazados. Lo anterior puede ser consecuencia del solapamiento de picos de difracción de óxidos en la muestra con $Nd_2Fe_{14}B$; estos picos no se detectan en el difractograma debido al ancho de los picos de difracción de la fase $Nd_2Fe_{14}B$ en la estos mismos se solapan.

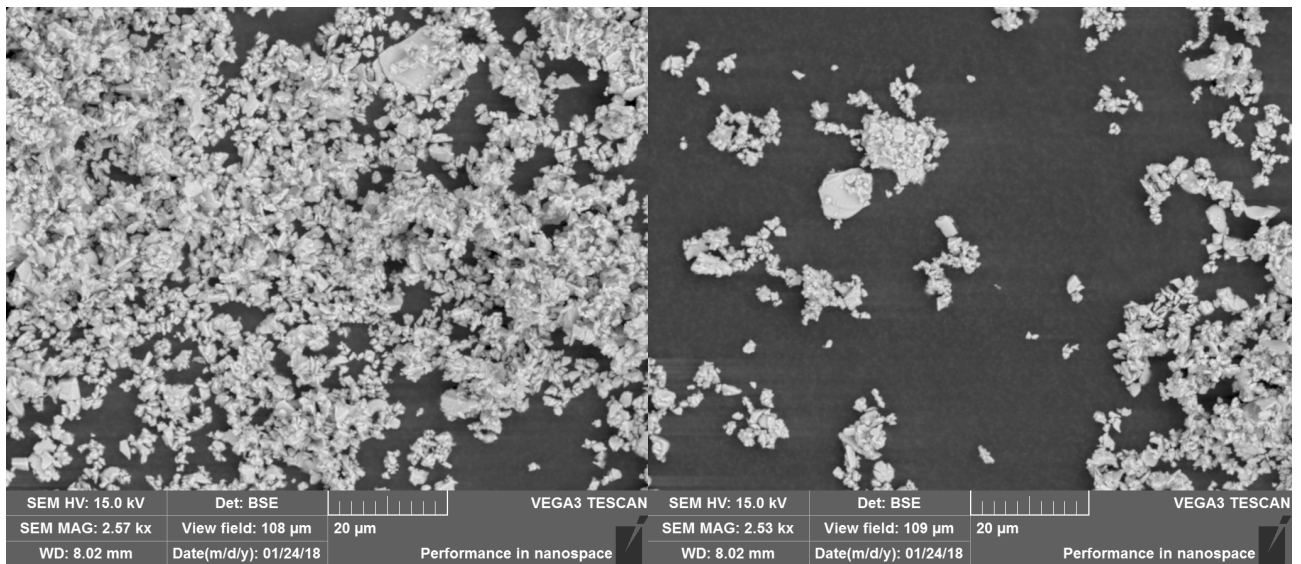
5.1.2. Caracterización estructural por microscopia electrónica de barrido

En la figura 21 se presentan las imagenes SEM de la muestra $Nd_2Fe_{14}B$ molida con surfactante a 10 horas. Éstas imágenes nos permiten calcular el tamaño de las partículas por medio del programa Imagej[27]. En base a eso se hizo un histograma con la distribución de tamaños por medio del programa OriginPro 8.5. Esto solo se hizo para la muestra de $Nd_2Fe_{14}B$ molida con surfactante por 10 horas ya que ésta presento un mayor producto $(BH)_{MAX}$ (Como se muestra en la figura 24) por lo tanto es mas dura y fue utilizada para sinterizar la mezcla $Nd_2Fe_{14}B + Fe_{93}Si_7$.



(a) 100 μm

(b) 50 μm



(c) 20 μm

(d) 20 μm

Figura 22: Imagenes SEM de $Nd_2Fe_{14}B$ molida con surfactante por 10 horas.

A simple vista se observan partículas del orden de micras, pero también hay muchas partículas pequeñas cuyo tamaño es inferior a 1 μm . La resolución de 20 μm no es suficiente para diferenciar bien el tamaño de algunas partículas, en especial las que se aglomeran y quedan una sobre la otra. Sin embargo fue posible obtener los tamaños de algunas partículas de la figura 21 d), y en base a esto hacer un histograma que se muestra en la figura 22.

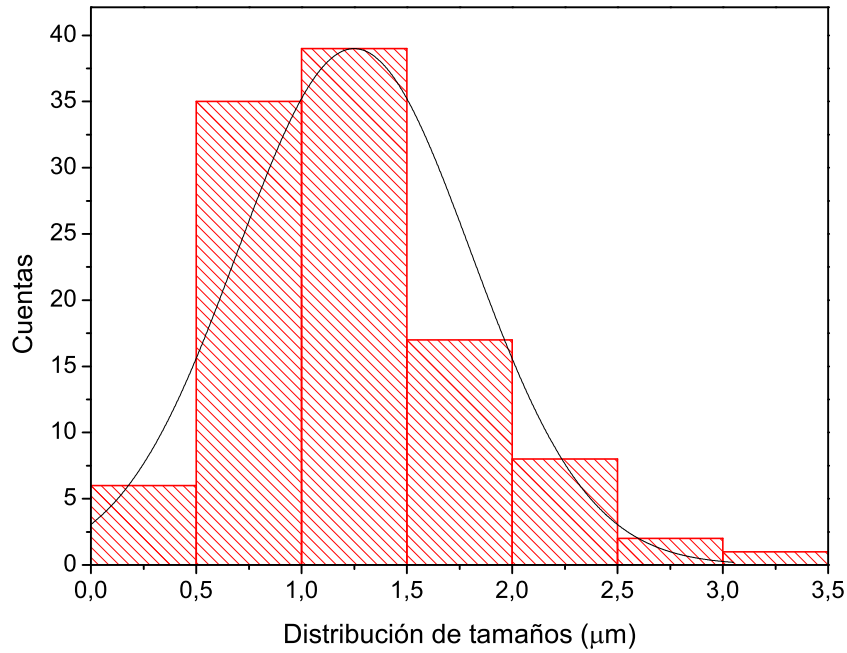


Figura 23: Distribución de tamaños de partícula de la muestra $Nd_2Fe_{14}B$ molida con surfactante por 10 horas.

De la distribución se obtuvo lo siguiente:

Tabla 2: Datos de obtenidos de la distribución

Media (μm)	Desviación estándar(μm)	Máximo(μm)	Mínimo(μm)
1,250	0,554	3,365	0,292

Nótese que la desviación estándar es casi la mitad de la media y que según la distribución las partículas con tamaños entre 0,5 y 1 μm son las segundas mas frecuentes, es decir, 500-1000nm. También es posible que una imagen con mejor resolución nos permita obtener otra distribución donde se obtengan tamaños de partícula mas pequeños ya que pueden existir partículas con tamaños inferiores a 100nm que no se observan en las imágenes SEM pero su efecto puede ser visible en las propiedades magnéticas como el aumento del campo coercitivo cuando empiezan aparecer partículas con monodominio. Por otro lado los tamaños de partículas resultaron ser mucho mayor que los tamaños de cristalito estimados por DRX. Debido a la ruptura y soldadura en frío en la que se someten las muestras en la molienda es posible encontrar tamaños de cristalito mucho menores a los de partícula. Además es consistente que el tamaño de partícula sea mayor al de cristalito dado que se espera que existan varios cristalitos dentro de las partículas.

5.1.3. Caracterización magnética por magnetometría de muestra vibrante

Las curvas de magnetización de las muestras molidas obtenida por VSM se muestra en la figura 23.

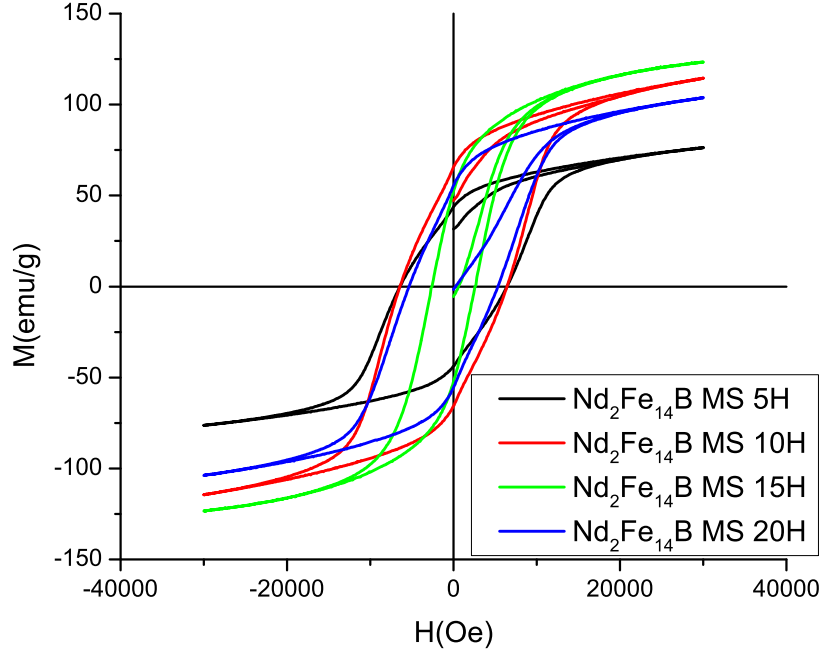


Figura 24: Ciclos de histéresis de las muestras molidas de $Nd_2Fe_{14}B$ producidas por molienda asistida por ácido oleico a 5 horas (MS 5H), 10 horas (MS 10H), 15 horas (MS 15H) y 20 horas (MS 20H).

De la figura 23 se determinaron parámetros como campo coercitivo H_c , magnetización de saturación M_s , magnetización remanente M_r y producto de energía $(BH)_{MAX}$. Estos datos se reportan en la tabla 3.

Tabla 3: Datos VSM de las muestras $Nd_2Fe_{14}B$ molidas con surfactnte

Muestra	5 horas	10 horas	15 horas	20 horas
Campo coercitivo (Oe)	$6413 \pm 3 \times 10^{-3}$	$6483 \pm 3 \times 10^{-3}$	$2582 \pm 3 \times 10^{-3}$	$5387 \pm 3 \times 10^{-3}$
Saturación (emu/g)	76 ± 13	114 ± 29	123 ± 41	104 ± 35
Remanencia (emu/g)	44 ± 7	66 ± 16	52 ± 17	55 ± 18
$(BH)_{MAX}$ (MGOe)	$2,72 \pm 0,48$	$5,17 \pm 1,31$	$2,33 \pm 0,78$	$3,58 \pm 1,19$

Como se ve en la figura 23 todas las muestras son magnéticamente duras. También se observa claramente el efecto que tuvo la atmósfera sin vacío sobre la muestra a 15 horas de molienda asistida por ácido oleico. La pérdida de campo coercitivo se produjo debido a la aparición de al menos una fase blanda difícil de detectar por los anchos de línea que se superponen en el difractograma. Sin embargo la dureza de la muestra molida con surfactante durante 15 horas es consistente con lo que se obtuvo en el difractograma, la mayor parte de la muestra sigue siendo $Nd_2Fe_{14}B$.

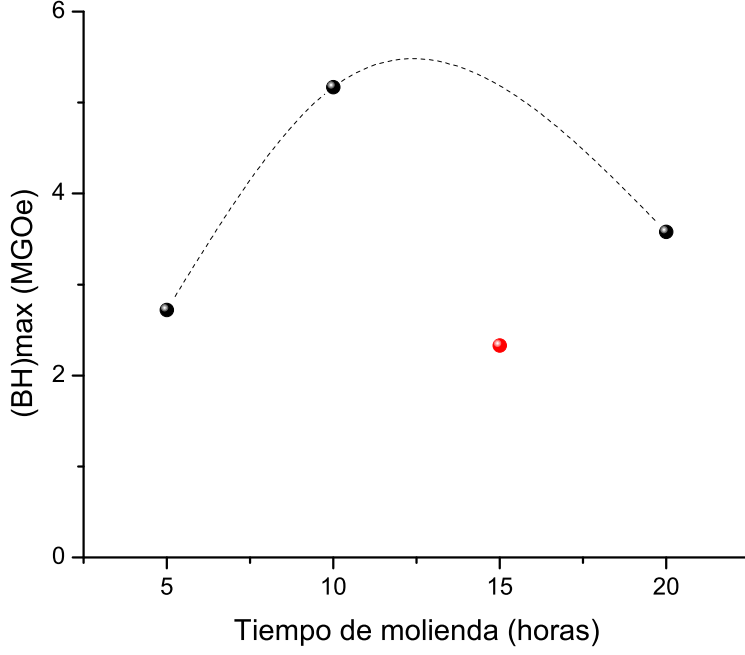


Figura 25: Producto BH_{MAX} en función del tiempo de molienda de las muestras de $Nd_2Fe_{14}B$

En la figura 24 se muestra la variación del producto BH_{MAX} en función del tiempo de molienda de las muestras de $Nd_2Fe_{14}B$. Se obtuvo un máximo experimental en el producto $(BH)_{MAX}$ a 10 horas de molienda y una disminución progresiva del campo coercitivo en función del tiempo de molienda, lo cual coincide con la literatura[3]; en la que sostienen que pueden aparecer partículas de $\alpha - Fe$ aisladas por el surfactante, las cuales son fases blandas y disminuyen el campo coercitivo. Otra explicación a la disminución del campo coercitivo es la aparición de partículas del orden de 10 nm y la aparición del superparamagnetismo; este es un paramagnetismo a nivel de partícula donde la energía térmica es capaz de orientar toda la partícula y su dominio magnético en direcciones aleatorias. Dado que se tiene una distribución de partículas, pueden aparecer en pequeñas cantidades partículas menores a 100 nm a medida que aumenta el tiempo de molienda. Éstas partículas serían demasiado pequeñas para observarlas con la resolución de SEM usada.

El aumento inicial del campo coercitivo se puede asociar con partículas alcanzando tamaños en los que presentan monodominios[28]. El proceso de magnetización consiste en mover paredes de dominio y rotar espines. Este último proceso es más costoso energéticamente, por lo tanto, se requiere un mayor campo para desmagnetizar partículas en las que solo este proceso es posible. También hay que tener en cuenta que lo que se obtiene por molienda es una distribución de tamaños, algunas de ellas muy pequeñas con monodominio y otras más grandes con multidominios. Las partículas con multidominios contribuyen al campo coercitivo con el proceso irreversible de movimiento de paredes de dominio y las monodominios hacen que el material sea más difícil de desmagnetizar aumentando el valor de este campo. También se ha encontrado un modelo teórico que mejora las predicciones del campo coercitivo al considerar distribuciones y no el

tamaño de grano[29].

Las figuras 25, 26 y 27 nos muestran el comportamiento de H_c , M_S y M_r respectivamente.

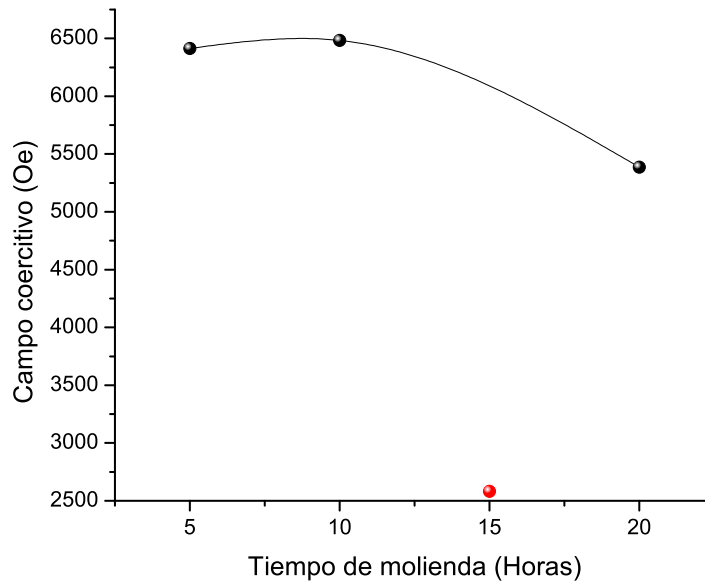


Figura 26: Comportamiento del campo coercitivo en función del tiempo de molienda de las muestras de $Nd_2Fe_{14}B$. El punto rojo corresponde a la muestra parcialmente oxidada de $Nd_2Fe_{14}B$ molida con surfactante a 15 horas de molienda sin vacío.

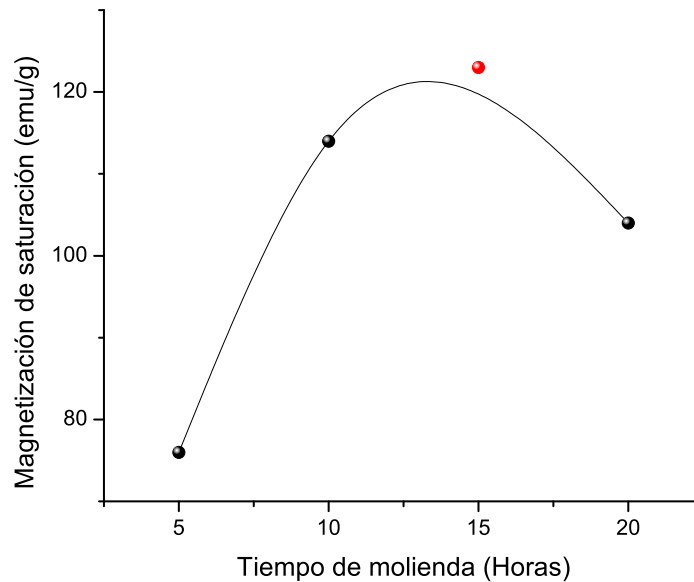


Figura 27: Comportamiento de la magnetización de saturación en función del tiempo de molienda de las muestras de $Nd_2Fe_{14}B$. El punto rojo corresponde a la muestra parcialmente oxidada de $Nd_2Fe_{14}B$ molida con surfactante a 15 horas de molienda sin vacío.

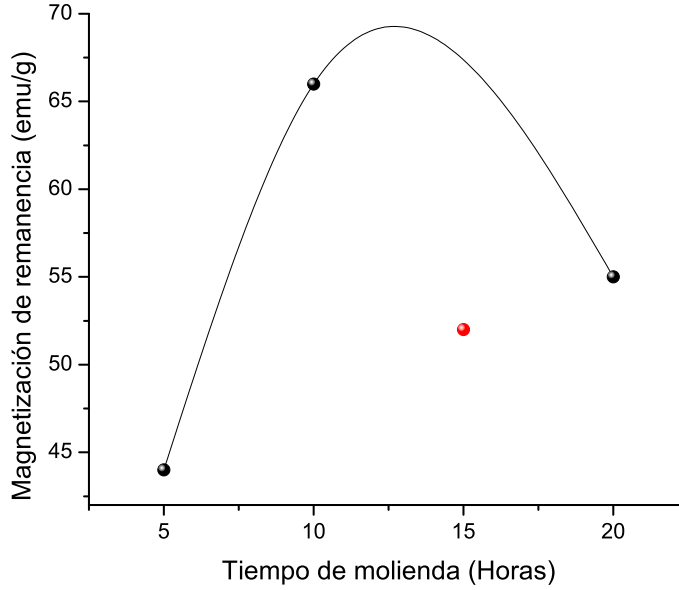


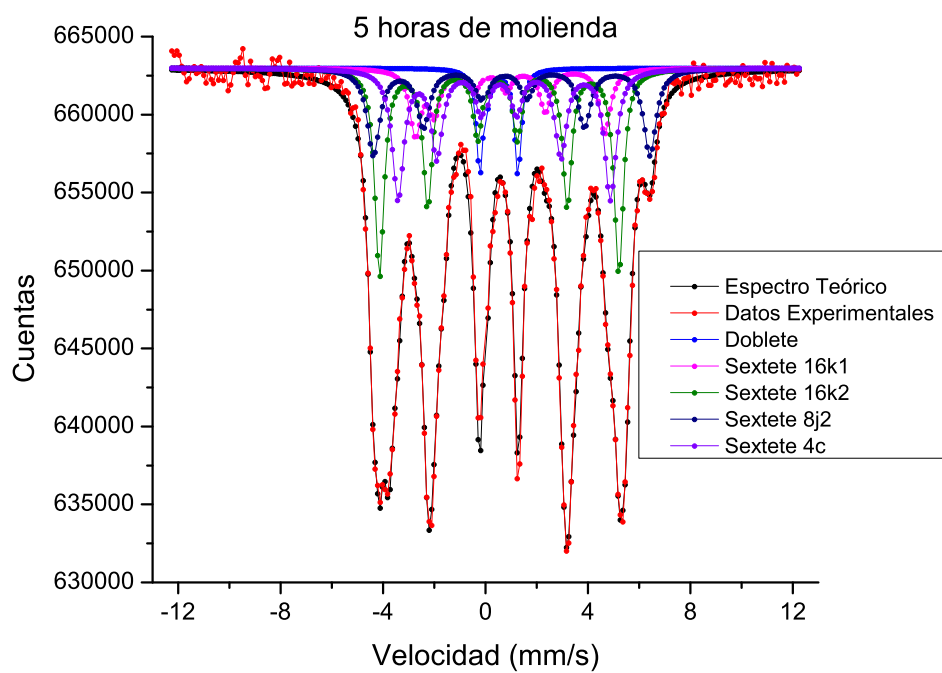
Figura 28: Comportamiento de la magnetización remanente en función del tiempo de molienda de las muestras de $Nd_2Fe_{14}B$. El punto rojo corresponde a la muestra parcialmente oxidada de $Nd_2Fe_{14}B$ molida con surfactante a 15 horas de molienda sin vacío.

Se observa un aumento del campo coercitivo y luego una disminución alcanzando su máximo a 10 horas de molienda. Aunque este comportamiento sea común cuando a medida que las partículas alcanzan tamaños del orden de nanómetros, la molienda puede desprender y aglomerar algunos átomos de hierro y provocar la aparición e incremento de la fase $\alpha - Fe$. Esto explicaría el aumento de la magnetización de saturación y la disminución del campo coercitivo y magnetización remanente[3]. Otra explicación para el incremento inicial del campo coercitivo se le puede atribuir a la presencia de fases amorfas entre los granos inducidas por la molienda. Éstas aumentan el acople entre granos magnéticos y proporcionan un aumento en la longitud de intercambio con respecto a la anisotropia magnética⁷. Lo último fue conclusión del trabajo de Shandon Li *Role of amorphous grain boundaries in nanocomposite NdFeB permanent magnets*[30].

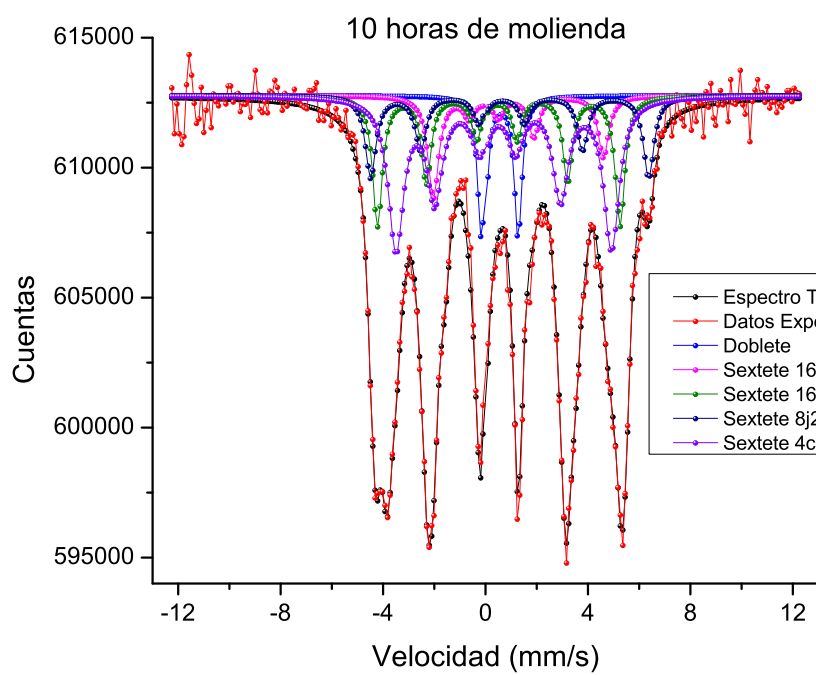
5.1.4. Caracterización magnética por espectroscopia Mössbauer

Se realizaron ajustes de los espectros mössbauer con 7 sitios empleando el programa Mosfit. Los parámetros hiperfinos obtenidos no coincidieron con los reportados en la literatura[31, 32]. Considerando que en la molienda se pueden producir fases amorfas es de esperarse que el átomo mössbauer empiece a sentir nuevos entornos aun en los mismos sitios. Los parámetros obtenidos se muestran en la tabla 4. La figura 27 muestra los espectros de transmisión de las muestras molidas.

⁷La longitud de intercambio es un parámetro que mide la fuerza relativa entre la energía de intercambio y otra energía en el sistema. En este caso la otra energía es la energía de anisotropia magnética.



(a)



(b)

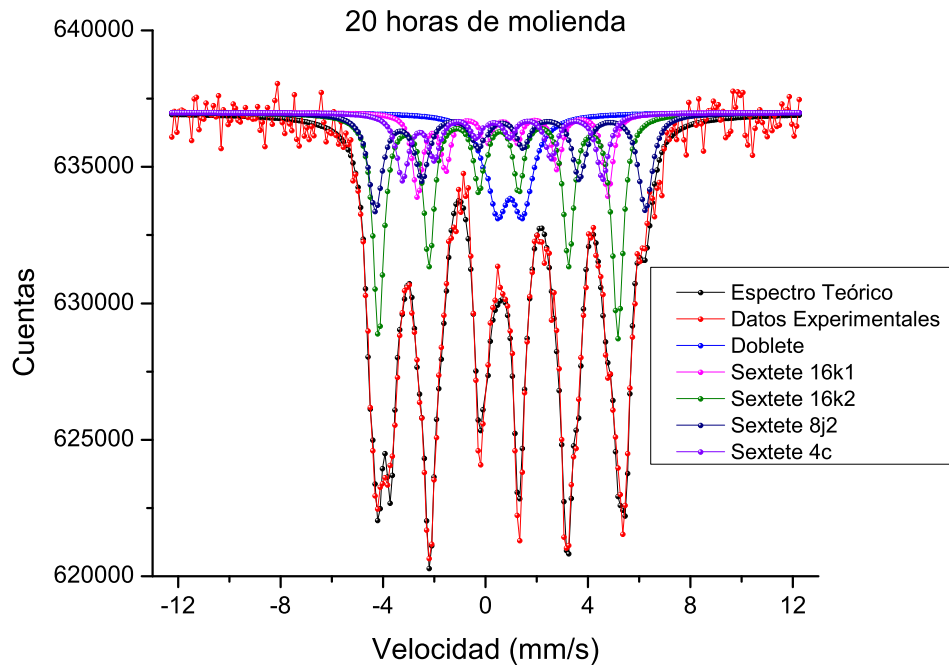
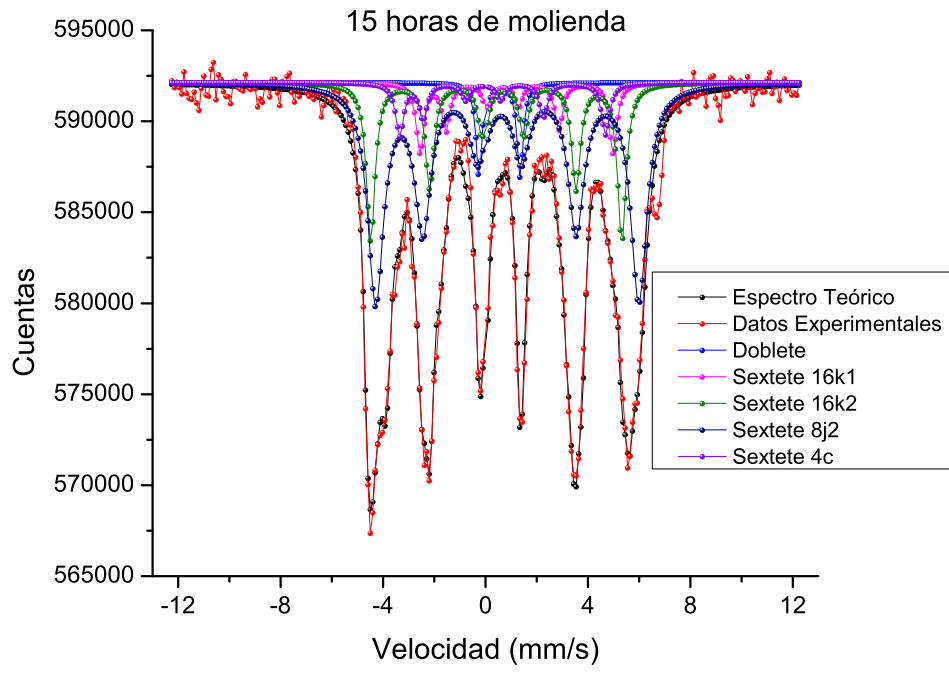


Figura 28: Espectros mössbauer de las muestras de $Nd_2Fe_{14}B$ ajustadas con 7 sitios.

Tabla 4: Parámetros hiperfinos de las muestras de $Nd_2Fe_{14}B$. Se reportan los valores de isomer shift (IS), desdoblamiento cuadrupolar (QS), campo magnético hiperfino (CH) y Semi-anchos de línea ($\Gamma/2$).

Sitios 5 horas	área relativa (%)	IS ($\pm 0,01$ mm/s)	QS ($\pm 0,01$ mm/s)	CH (± 1 Koe)	$\Gamma/2$ ($\pm 0,01$ mm/s)
doblete	3.78	-0.24	1.39	0	0.17
16k1	7.36	-0.19	0.79	227	0.27
16k2	19.17	-0.26	0.07	287	0.22
8j1	32.56	-0.07	0.30	284	0.28
8j2	11.12	0.11	0.31	332	0.30
4e	10.86	-0.64	-1.14	243	0.21
4c	15.16	-0.14	0.21	255	0.27
Promedio de CH:				277	
Sitios de 10 horas	área relativa (%)	IS ($\pm 0,01$ mm/s)	QS ($\pm 0,01$ mm/s)	CH (± 1 Koe)	$\Gamma/2$ ($\pm 0,01$ mm/s)
doblete	5.39	-0.21	1.34	0	0.18
16k1	6.61	-0.16	1.35	204	0.26
16k2	12.56	-0.28	0.08	291	0.23
8j1	32.76	-0.12	0.31	285	0.31
8j2	8.72	0.02	0.32	334	0.25
4e	10.58	-0.60	-1.15	241	0.23
4c	23.38	-0.17	0.24	259	0.37
Promedio de CH:				273	
Sitios de 15 horas	área relativa (%)	IS ($\pm 0,01$ mm/s)	QS ($\pm 0,01$ mm/s)	CH (± 1 Koe)	$\Gamma/2$ ($\pm 0,01$ mm/s)
doblete	3.24	-0.21	1.52	0	0.14
16k1	6.09	0.17	0.56	231	0.18
16k2	15.72	-0.21	-0.26	301	0.21
8j1	22.65	-0.02	0.26	291	0.25
8j2	39.29	-0.06	0.31	316	0.38
4e	8.14	-0.63	-1.09	258	0.15
4c	4.87	-0.47	0.76	247	0.20
Promedio de CH:				294	
Sitios de 20 horas	área relativa (%)	IS ($\pm 0,01$ mm/s)	QS ($\pm 0,01$ mm/s)	CH (± 1 Koe)	$\Gamma/2$ ($\pm 0,01$ mm/s)
doblete	9.15	0.15	0.99	0	0.48
16k1	8.09	0.08	0.45	228	0.23
16k2	23.59	-0.25	-0.02	287	0.25
8j1	28.86	-0.06	0.37	282	0.25
8j2	13.37	0.02	0.38	324	0.32
4e	8.82	-0.68	-1.07	251	0.19
4c	8.11	-0.29	0.38	240	0.29
Promedio de CH:				278	

En los espectros de transmisión mostrados en la figura 27 no se observa un cambio apreciable con el tiempo de molienda en el entorno de los átomos de Fe excepto para las 20 horas de molienda en la cual se empiezan a superponer los picos del doblete. La superposición del doblete implica una disminución en la interacción del momento cudrupolar eléctrico del núcleo y el gradiente de campo eléctrico. Dado que el momento cuadrupolar no varia, debe existir una disminución del gradiente de campo eléctrico. El doblete corresponde a una fase paramagnética no detectada en difracción de rayos x, un posible candidato es $Nd_{1,1}Fe_4B_4$ [20]. aunque el gradiente de campo eléctrico de ésta fase disminuya, su presencia se hace mayor a medida que aumenta el tiempo de molienda como se ve en la figura 29 donde se muestra la evolución de áreas relativas de los picos con respecto al tiempo de molienda.

Los valores de isomer shift reportados en la tabla 4 se tomaron con respecto al Fe . Se observan semi-anchos de líneas enormes muy superiores a lo que se encuentra en muestras mas grandes (bulk). Esto se puede relacionar con la aparición de fases amorfas después de la

molienda, ya que los átomos de hierro empiezan a sentir varios entornos ligeramente diferentes.

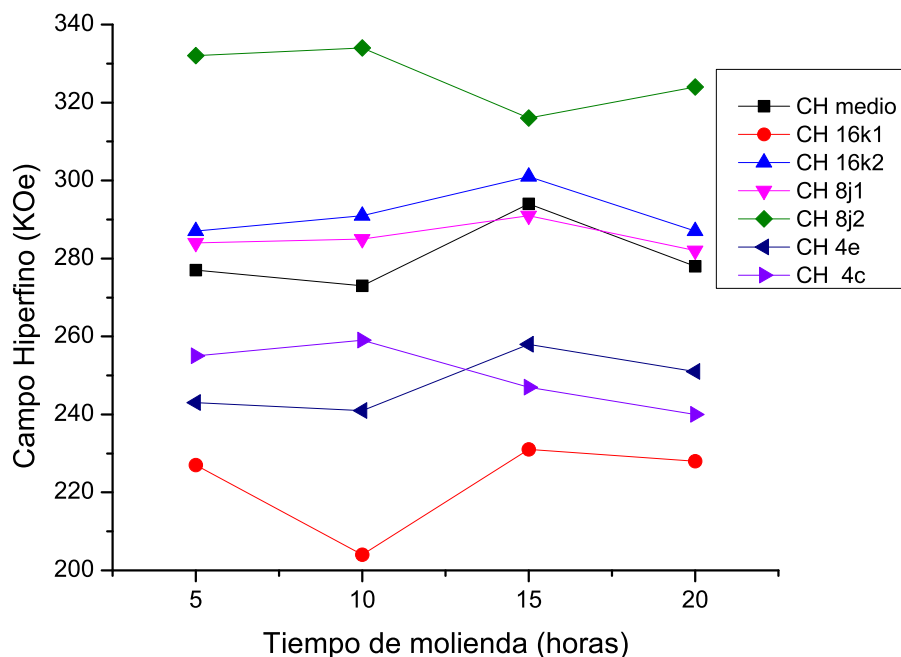


Figura 29: Evolución de los campos magnéticos hiperfinos (CH) en función de la molienda para todos los sitios Mössbauer con excepción del doblete (no presenta campo hiperfino). La muestra molida a 15 horas con surfactante sin atmósfera de vacío no altera drásticamente las líneas de tendencia.

La figura 28 nos muestra la evolución de los campos magnéticos hiperfinos (CH) en función de la molienda para todos los sitios Mössbauer. Hay cambios bruscos en los CH de la muestra molida a 15 horas, debido a la oxidación parcial de éstas. El CH medio aumenta en la muestra de 15 horas debido al gran aumento que tiene el área relativa correspondiente al sitio 8j2 que presenta mayor campo hiperfino en todas las muestras como sucede en los valores reportados en la literatura[31, 32]. Aunque el sitio 8j2 sea el que presente mayor campo hiperfino tanto en los resultados como en la literatura, en este trabajo se obtuvieron valores menores.

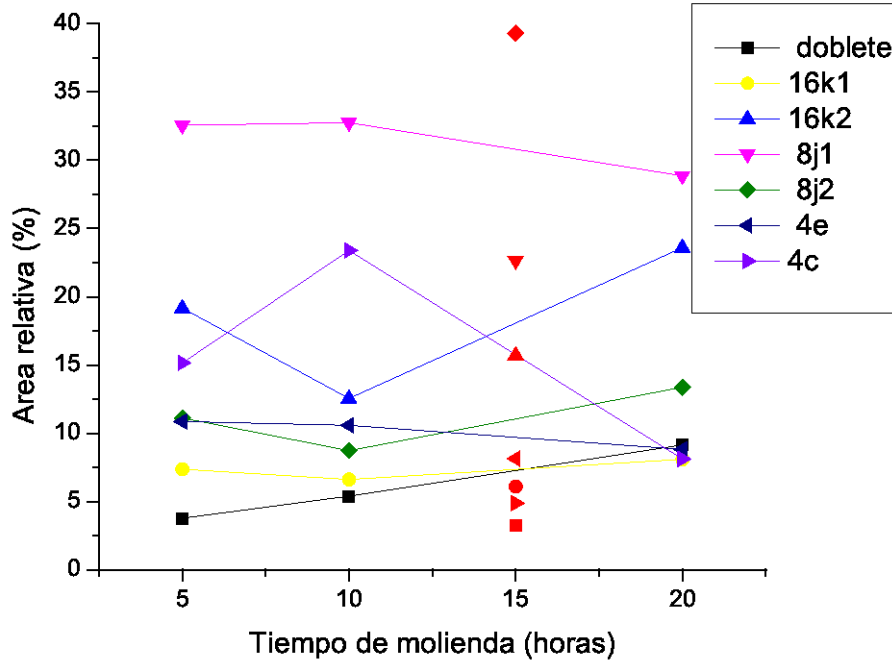


Figura 30: Área relativa de los sitios presentes en la muestra. Los símbolos en rojo representan los valores de la muestra parcialmente oxidada de $Nd_2Fe_{14}B$ molida con surfactante a 15 horas. Se eliminaron de las líneas de tendencia dado que ésta última muestra no se obtuvo en atmósfera de vacío y afecta drásticamente las líneas de tendencia.

Las áreas relativas varían drásticamente en los sitios 16k2 y 4c aun sin tener en cuenta la muestra parcialmente oxidada de 15 horas de molienda. Es difícil discernir a que sitio le corresponden los respectivos parámetros hiperfinos cuando no solo no coinciden con los de la literatura (son menores) sino que también varían bastante con el tiempo de molienda lo cual nos indica un alto grado de desorden en las muestras, esto puede ser el resultado de tener una amplia distribución de tamaños de partícula como aparece en los resultados SEM de la muestra molida con surfactante a 10 horas de molienda, la cual posee una desviación estándar de casi la mitad del tamaño medio de partícula.

Por último nótese que el espectro mössbauer de la muestra obtenida con 15 horas de molienda asistida por surfactante no es visiblemente distinto al de las otras muestras. Igualmente el difractograma solo detecta la fase tetragonal del $Nd_2Fe_{14}B$ y la presencia de una oxidación parcial producto de una molienda con surfactante hecha en atmósfera ambiente (sin vacío) de la muestra solo se alcanza a notar en la curva de histéresis de los resultados VSM. De esto se concluye que gran parte de la muestra sigue siendo $Nd_2Fe_{14}B$ con fase tetragonal y que el surfactante evita la contaminación de la muestra dado que este compuesto es muy vulnerable a la corrosión[33].

5.2. Sinterizado de $Nd_2Fe_{14}B$ con $Fe_{93}Si_7$

Se mezclaron nanopartículas de $Nd_2Fe_{14}B$ producidas a 10 horas de molienda con porcentajes en peso de 5, 10, 15 y 20 % de $Fe_{93}Si_7$, dado que las primeras presentaron mayor producto $(BH)_{MAX}$ y su campo coercitivo no difiere mucho de la molida a 5 horas.

5.2.1. Caracterización estructural por difracción de rayos

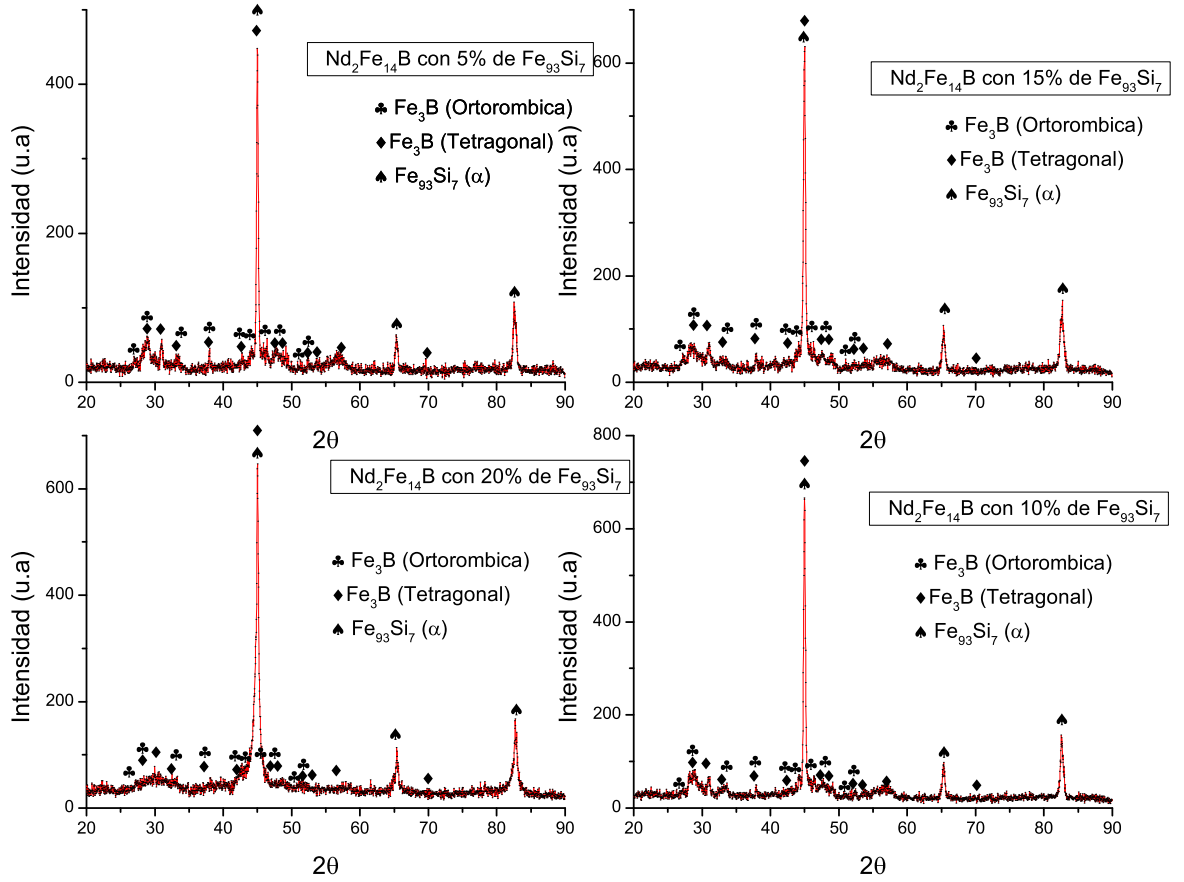


Figura 31: Difractogramas de las mezclas sinterizadas de $Nd_2Fe_{14}B$ y $Fe_{93}Si_7$. La línea roja es solo una línea de tendencia, no se realizó un ajuste por el método de Rietveld a los difractogramas. Los símbolos indican las posibles fases que se pueden presentar y la ubicación aproximada de sus picos. Nótese que la fase de $Nd_2Fe_{14}B$ no se detectó.

Los difractogramas (ver figura 30) muestran claramente la presencia de la fase $Fe_{93}Si_7$, la cual posee los picos mas intensos. La fase dura $Nd_2Fe_{14}B$ no se detecta en los difractogramas. En su lugar aparecen otros picos que se pueden atribuir a dos fases de Fe_3B , una tetragonal y otra ortorombica con excepción de la muestra $Nd_2Fe_{14}B$ con 20% de $Fe_{93}Si_7$ en la que solo se aprecia claramente la fase $Fe_{93}Si_7$. La fase Fe_3B tetragonal es la que mejor coincide con los picos.

Existen fases de Fe_3B metaestables en la sinterización de cintas producidas por la técnica Melt spinning[34, 30, 2] y sinterizados de $Nd_2Fe_{14}B$ con $\alpha - Fe$ [35]. En este caso las fases amorfas de $Nd_2Fe_{14}B$ producidas durante la molienda[3]. También es importante notar el ancho de los picos de las fases de Fe_3B , el cual indica tamaños pequeños de cristalito. Se comprobó en la literatura que efectivamente estas fases pueden aparecer[34, 36]. El Nd presente en la muestra puede aparecer sustituyendo un átomo de Fe en la fase Fe_3B tetragonal. En esta sustitución el Nd sustituye los átomos de Fe ubicados en el sitio Fe_{III} de la fase Fe_3B tetragonal[37].

En la mezcla con 20 % de $Fe_{93}Si_7$ no se detectaron claramente los picos. En lugar de los primeros picos aparece uno mucho mas ancho. Es posible que las fases de Fe_3B no se hayan formado o los tamaños de cristalito son demasiado pequeños para observar los picos por DRX.

5.2.2. Caracterización magnética por magnetometría de muestra vibrante

En la figura 31 se muestran los ciclos de histéresis de las mezclas obtenidos por VSM. La figura 32 nos permite comparar la muestra magnéticamente dura $Nd_2Fe_{14}B$ (a 10 horas de molienda con surfactante), la muestra magnéticamente blanda $Fe_{93}Si_7$ (obtenida de un tamiz de 325 Mesh) y la mezcla sinterizada con 10 % de $Fe_{93}Si_7$.

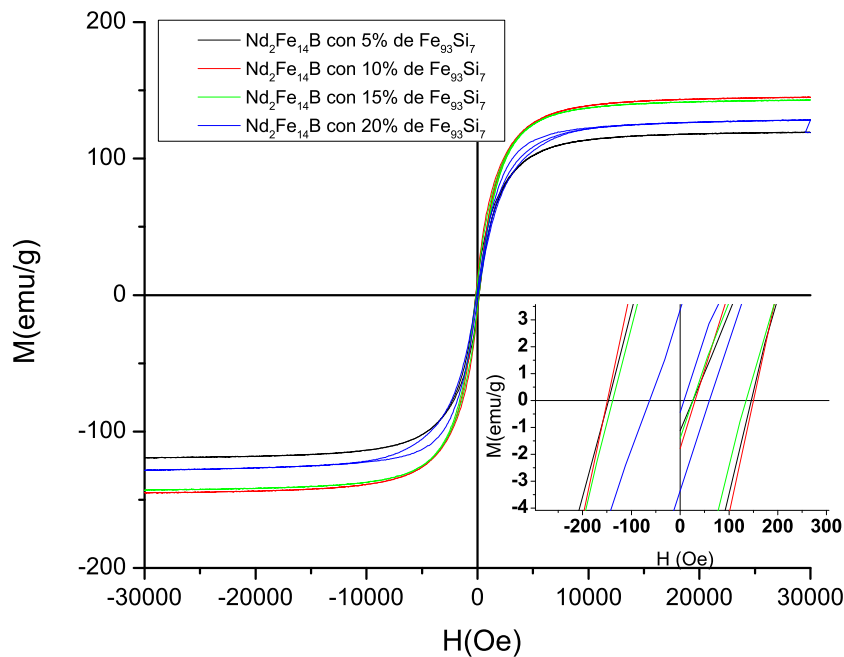


Figura 32: Ciclos de histéresis de las muestras de $Nd_2Fe_{14}B$ con $Fe_{93}Si_7$ producidas por sinterizado a $510^{\circ}C$ por 10 minutos

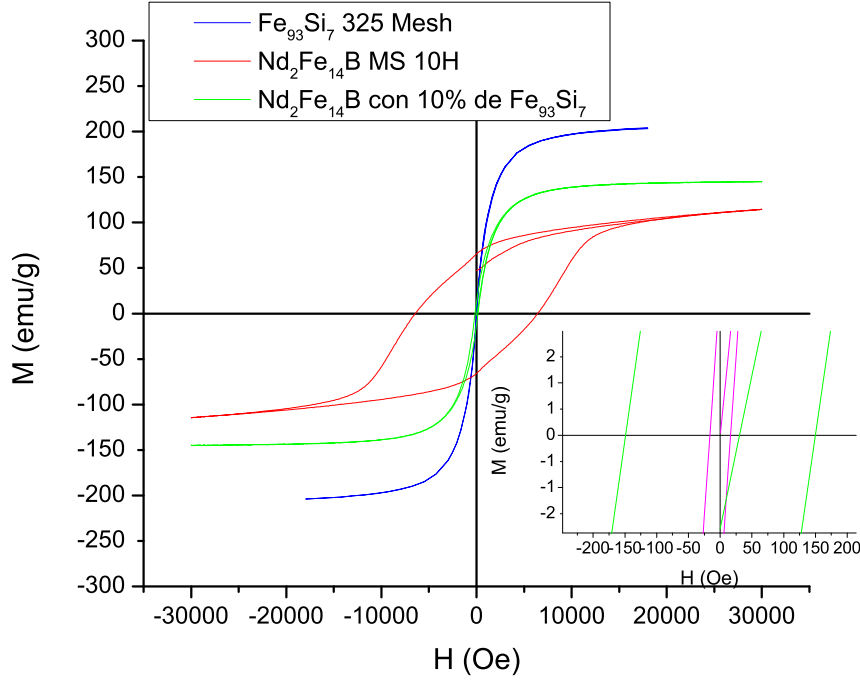


Figura 33: Ciclos de histéresis de las muestras blandas, duras y la mezcla

Todas las fases presentes en los difractogramas son magnéticamente blandas, incluyendo la Fe_3B tetragonal. Esta última se vuelve magnéticamente dura cuando se sustituyen átomos de Fe por Nd ; con campos coercitivos del orden de 2000 Oe[37]. Por lo tanto la disminución del campo coercitivo se le puede atribuir en parte a la aparición de esta fase, pero principalmente a su acople con la fase blanda $Fe_{93}Si_7$. Esto explica por que las muestras presentan un campo coercitivo grande para ser consideradas magnéticamente blandas a pesar de que no se detectó la fase $Nd_2Fe_{14}B$ en los difractogramas. También explica la gran disminución del campo coercitivo pues se esperaba una disminución grande del campo coercitivo debido que el tamaño de las partículas de $Fe_{93}Si_7$ usadas en el sinterizado son del orden de micras y no de nanómetros.

La mezcla con 20% de $Fe_{93}Si_7$ presenta unas curvas anómalas en el ciclo de histéresis, tal comportamiento se ha observado cuando la mezcla no es homogénea [1]. Este caso corresponde a uno predicho por Kneller en el cual no existe una interacción de intercambio entre dos fases con constantes de anisotropía muy distintas[2].

De los ciclos de histéresis también se determinaron parámetros como campo coercitivo H_c , Magnetización de saturación M_s y Magnetización remanente M_r . Estos datos se reportan en la tabla 5 y se graficaron en función del porcentaje de $Fe_{93}Si_7$ (ver figuras 33, 34 y 35). La incertidumbre en las medidas de magnetización se deben principalmente a las pocas cifras de precisión con las que se midió la masa de la muestra.

Tabla 5: Datos VSM de la mezcla $Nd_2Fe_{14}B$ con $Fe_{93}Si_7$

$\%Fe_{93}Si_7$	5	10	15	20
Campo coercitivo (Oe)	$147 \pm 3 \times 10^{-3}$	$149 \pm 3 \times 10^{-3}$	$139 \pm 3 \times 10^{-3}$	$16 \pm 3 \times 10^{-3}$
Saturación (emu/g)	119 ± 30	145 ± 36	143 ± 36	128 ± 32
Remanencia (emu/g)	10 ± 3	12 ± 3	10 ± 3	$3,3 \pm 1$

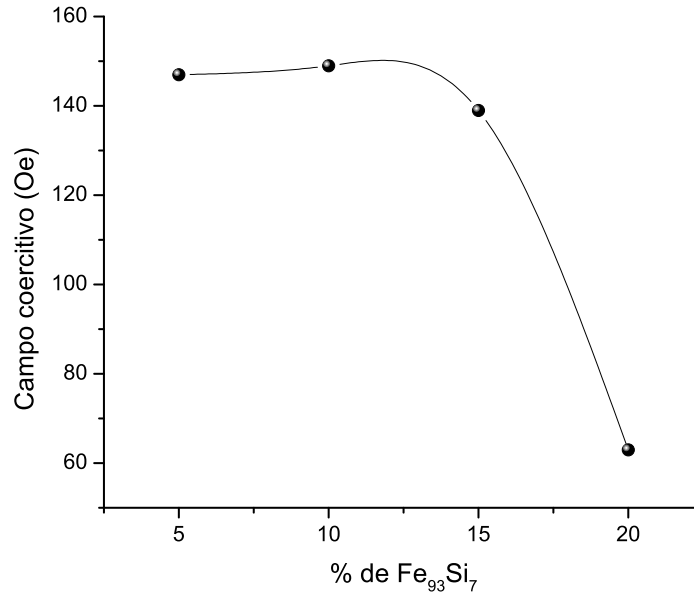


Figura 34: Comportamiento del campo coercitivo en función del porcentaje de $Fe_{93}Si_7$ en la mezcla sinterizada con $Nd_2Fe_{14}B$.

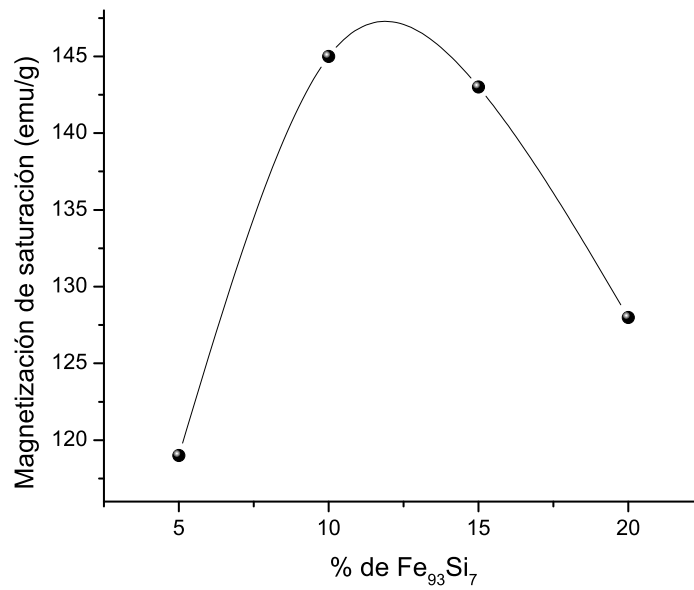


Figura 35: Comportamiento de la magnetización de saturación en función del porcentaje de $Fe_{93}Si_7$ en la mezcla sinterizada con $Nd_2Fe_{14}B$.

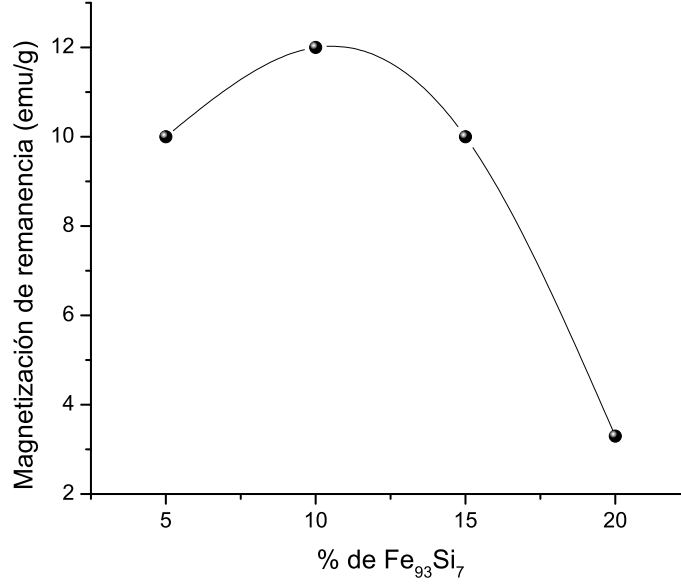


Figura 36: Comportamiento de la magnetización de remanencia en función del porcentaje de $Fe_{93}Si_7$ en la mezcla sinterizada con $Nd_2Fe_{14}B$.

En la figura 33 se observa que inicialmente el campo coercitivo se mantiene constante, pero empieza a bajar a medida que incrementa el porcentaje de $Fe_{93}Si_7$, lo cual tiene sentido ya que la magnetización de saturación de la fase blanda es mayor que la de la fase dura. Por otro lado al aumentar el porcentaje de la muestra blanda se vuelve mas difícil homogenizarla y la aparición de aglomeraciones de esta fase ocurre con mas frecuencia. Esto lleva a la formación de de fases blandas con dimensiones cada vez mayores lo cual disminuye el campo coercitivo como lo predijo Kneller[2].

En la figura 35 se observa existencia de un máximo en el comportamiento de la magnetización de remanencia; que se puede explicar debido aumento de fases blandas con M_s mayor a las fase dura que produce un aumento en la magnetización de remanencia mientras el campo coercitivo se mantiene constante, pero luego la disminución también disminuye la remanencia. Este último comportamiento termina prevaleciendo.

La existencia de un máximo en el comportamiento de la magnetización de saturación mostrado en la figura 34 se puede explicar si la cantidad de fase blanda de Fe_3B y dura de Fe_3B dopada con Nd varia con el porcentaje de $Fe_{93}Si_7$ en la mezcla. Pues ambas fases presentan una magnetización de saturación distinta[37].

6. Conclusiones y perspectivas

Se realizó un estudio estructural y magnético por difracción de rayos X (DRX), magnetometría de muestra vibrante (VSM) a los sistemas $Nd_2Fe_{14}B$ y $Nd_2Fe_{14}B + Fe_{93}Si_7$ producidos por molienda asistida por surfactante a 5, 10, 15 y 20 horas y sinterizado a $510\text{ }^{\circ}C$ respectivamente. Con base a los resultados se concluye que:

- Se obtuvo un acople ferromagnético entre la fase dura Fe_3B dopada con Nd y la fase blanda $Fe_{93}Si_7$.
- El proceso de molienda asistida con ácido oleico del sistema $Nd_2Fe_{14}B$ no produce otras fases cristalinas alternas detectadas por DRX y el surfactante protege el sistema de la contaminación, por lo que es un buen método para reducir el tamaño de partícula.
- Se requieren tiempos de molienda superiores a 10 horas de molienda asistida por ácido oleico para que la mayoría de las partículas de $Nd_2Fe_{14}B$ alcancen dimensiones nanométricas.
- El proceso de sinterizado a $510\text{ }^{\circ}C$ cristalizó al menos una fase de Fe_3B .
- La disminución del campo coercitivo se debe principalmente al tamaño de partícula de la fase $Fe_{93}Si_7$ y a la cristalización de fases de Fe_3B .
- El sinterizado de nanopartículas de $Nd_2Fe_{14}B$ con micropartículas $Fe_{93}Si_7$ no es apto para ser usado en imanes permanentes dado que posee un campo coercitivo bajo y remanencia baja.

Se proponen sugerencias para futuros trabajos acerca de este tema:

- Realizar el mismo sinterizado con nanopartículas de $Nd_2Fe_{14}B$ y nanopartículas de $Fe_{93}Si_7$
- El sistema $Fe_{93}Si_7$ no cambia su estructura BCC al aumentar la temperatura. Puede realizarse un sinterizado a una temperatura superior por ejemplo 600, 800 o 1000°C.
- Realizar SEM a la muestra $Nd_2Fe_{14}B$ con 20 horas de molienda.
- Tratar de obtener la fase Fe_3B y estudiar como varían sus propiedades magnéticas con la adición de Nd con el fin de corroborar los resultados obtenidos en este trabajo.

Bibliografía

- [1] Hao Zeng, Jing Li, J. P. Liu, Zhong L. Wang, and Shouheng Sun. Exchange-coupled nanocomposite magnets by nanoparticle self-assembly. *Nature*, 420:395–398, 2002.
- [2] Kneller E.F. and Hawig R. The exchange-spring magnet: a new material principle for permanent magnets. *IEEE Transactions on Magnetism*, 27:3588–3560, 1991.
- [3] K. Simeonidis, C. Sarafidis, E. Papastergiadis, M. Angelakeris, I. Tsiaoussis, and O. Kalogirou. Evolution of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nanoparticles magnetism during surfactant-assisted ball-milling. *Intermetallics*, 19:0–595, 2011.
- [4] Wei Gong, C. G. Hadjipanayis, and R. F. Krause. Mechanically alloyed nanocomposite magnets. *Journal of Applied Physics*, 75, 1994.
- [5] K&J Magnetics Inc. Neodymium magnet physical properties. <https://www.kjmagnetics.com/specs.asp>, 2 2018.
- [6] Friik Els. Us remains almost entirely dependent on china rare earths. <http://www.mining.com/us-remains-almost-entirely-dependent-china-rare-earths/>, 10 2016.
- [7] Charles Kittel. *Introduction to solid state physics*. Wiley, 7th ed edition, 1996.
- [8] Robert C. O’Handley. *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*. Wiley-Interscience, 1 edition, 1999.
- [9] B. D. Cullity and C. D. Graham. *Introduction to magnetic materials*. Wiley-IEEE Press, 2 edition, 2008.
- [10] Eduardo Ruiz Saldarriaga. Efecto de altas concentraciones de níquel en las propiedades magnéticas y estructurales de la aleación $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$. Bachelor’s thesis, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, August 2010.
- [11] Cury Suryanarayana. *Mechanical Alloying and Milling*. Dekker Mechanical Engineering. CRC Press, 1 edition, 2004.
- [12] FRITSCH Milling and Sizing. Fritsch planetary mills classic line. <https://www.youtube.com/watch?v=5Sh0AS3EGGU>.
- [13] McCormick P. G., Miao W. F., Smith P. A. I., Ding J., and Street R. Mechanically alloyed nanocomposite magnets (invited). *Journal of Applied Physics*, 83:6256, 1998.
- [14] Autor desconocido. Bragg law image. http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5.html.
- [15] Germán Antonio Pérez Alcázar and Hernan Dario Colorado Restrepo. *Difracción de Rayos X y el Método Rietveld Teoría y software de refinamiento*. 1 edition, 2011.

- [16] Vitalij Pecharsky and Peter Zavalij. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer, 2005.
- [17] P. Thompson, D.E. Cox, and J.B. Hastings. Rietveld refinement of debye–scherrer synchrotron x-ray data from Al_2O_3 . *Journal of Applied Crystallography*, 20:79–83, 1987.
- [18] G. Caglioti, A. Paoletti, and F.P. Ricci. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nuclear Instruments*, 3:223–228, 1958.
- [19] H. P. Klug and L. E. Alexander. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. *Acta Crystallographica*, 7:868–868, 1954.
- [20] Juan Sebastian Trujillo. Efecto del Ni y el Co en las propiedades magneticas y estructurales de imanes permanentes nano-estructurados de NdFeB. Master’s thesis, Departamento de Física, Universidad del Valle, Cali, Valle, Colombia, 2014.
- [21] Simon Foner. Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. *Review of Scientific Instruments*, 30:548–0, 1959.
- [22] R.F. Egerton. *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*. Springer International Publishing, 2016.
- [23] Unidad de microscopia electrónica. <http://microscopia-electronica-cicc-inc.blogspot.com.co/>, 2 2018.
- [24] Germán Pérez Alcázar and Alberto Bohórquez Gallo. *Espectroscopia Mössbauer*. 1 edition, 1993.
- [25] Alfred X. Trautwein (auth.) Philipp Gülich, Eckhard Bill. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and Applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1 edition, 2011.
- [26] Frank J. Owens. *Physics of Magnetic Nanostructures*. Wiley, 1 edition, 2015.
- [27] Imagej an open platform for scientific image analysis. <https://imagej.net/Welcome>, 1 2018.
- [28] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A Mathematical and Physical Sciences (1934-1990)*, 240:599–642, 05 1948.
- [29] Desheng Xue, Guozhi Chai, Xiling Li, and Xiaolong Fan. Effects of grain size distribution on coercivity and permeability of ferromagnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320:1541–1543, 2008.
- [30] Shandong Li, Benxi Gu, Hong Bi, Zongjun Tian, Guozhi Xie, Yuejin Zhu, and Youwei Du. Role of amorphous grain boundaries in nanocomposite NdFeB permanent magnets. *Journal of Applied Physics*, 92:7514–, 2002.

- [31] Gary J. Long, R. Kulasekere, O.A. Pringle, F. Grandjean, and K.H.J. Buschow. A comparison of the mössbauer effect spectra of $R_2Fe_{14}B$ and $R_2Fe_{14}C$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 117:239–250, 1992.
- [32] Q. Ling, J. M. Cadogan, and J. M. D. Coey. Mössbauer spectra of $Nd_2Fe_{14}B$ and related compounds. *Hyperfine Interactions*, 28:655–658, 02 1986.
- [33] H. Bala, N.M. Trepak, S. Szymura, A.A. Lukin, V.A. Gaudyn, L.A. Isaicheva, G. Pawłowska, and L.A. Ilina. Corrosion protection of Nd–Fe–B type permanent magnets by zinc phosphate surface conversion coatings. *Intermetallics*, 9:0–519, 2001.
- [34] R. Coehoorn, D.B. de Mooij, and C. de Waard. Meltspun permanent magnet materials containing Fe_3B as the main phase. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 80:101–104, 1989.
- [35] Hailing Li, Wei Li, Yongmei Zhang, Dmitry V. Gunderov, and Xiangyi Zhang. Phase evolution, microstructure and magnetic properties of bulk α -Fe/ $Nd_2Fe_{14}B$ nanocomposite magnets prepared by severe plastic deformation and thermal annealing. *Journal of Alloys and Compounds*, 651:434–439, 12 2015.
- [36] L. Pajak, E. Olszewska, S. Pikus, G. Dercz, and J. Rasek. New, experimental powder diffraction data for metastable Fe_3B phase prepared according to icdd standards. *Solid State Phenomena*, 163:173–176, 6 2010.
- [37] Shandong Li, Hong Bi, Guozhi Xie, Wei Zhong, Fengming Zhang, Benxi Gu, Jianrong Zhang, Mu Lu, and Youwei Du. Magnetic hardening effect of Fe_3B alloy by partial substitution of Fe by Nd. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 282:202–205, 2004.