

Caracterización por microscopía electrónica de polvos de YCo_5 molidos mecánicamente

J.T. Elizalde-Galindo, H. Esparza-Ponce, J. Matutes-Aquino y F. Paraguay-Delgado

Abstract

Aleaciones con la fase mayoritaria YCo_5 se obtuvieron por arco eléctrico y se procesaron por molienda mecánica de alta energía en atmósfera de argón entre 0.5 y 8 horas mediante un molino de tipo SPEX 8000. Se estudió el efecto de la molienda mecánica de alta energía en las propiedades magnéticas, la microestructura, la composición química y el grado de orden cristalino de la aleación por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, EDS y microscopía electrónica de transmisión. Con el aumento del tiempo de molienda la estructura cristalina hexagonal (de tipo $CaCu_5$) se transformó progresivamente en el precursor amorfo. El análisis semicuantitativo por EDS reveló la contaminación gradual de la aleación con hierro y oxígeno. Este corrimiento en la composición química llevó a la formación de una fase de tipo $Y_2(Co,Fe)_{17}$ después de un tratamiento térmico entre $600^\circ C$ y $980^\circ C$ (que muestra una estructura romboédrica de tipo Th_2Zn_{17}). Después de una corrección apropiada en la composición química de partida, se formó la fase hexagonal YCo_5 durante tratamientos térmicos a temperaturas superiores a $600^\circ C$. Los patrones de difracción muestran líneas anchas y de baja intensidad revelando la formación de una microestructura fina (el tamaño medio de cristalita, estimado por microscopía electrónica de transmisión, fue de 12 nm). Los polvos nanoestructurados poseen una elevada coercitividad ($H_C = 7.23$ kOe), y remanencia relativa aumentada ($\sigma_r/\sigma_S = 0.75$) debido a las interacciones de intercambio.

Descriptores: Compuestos intermetálicos; materiales nanocristalinos; materiales con alta coercitividad; imanes permanentes.

Introducción

Los materiales nanoestructurados para imanes permanentes, basados en tierras raras (RE) y metales de transición (TM = Fe, Co principalmente), se han convertido en un tema de considerable interés en los últimos años, debido a su elevado valor de campo de anisotropía magnetocristalina, H_a , y su relativamente alta magnetización de saturación, M_s . Ya que estas propiedades son un requisito para desarrollar altas coercitividades. A su vez, la coercitividad inicialmente aumenta con la disminución del tamaño de las partículas magnéticas al pasar de una estructura multidominio a la estructura monodominio. Con la disminución ulterior del tamaño de las partículas magnéticas ocurre una disminución de la coercitividad a causa de los efectos térmicos (superparamagnetismo) [1-4]. Una relación fenomenológica entre H_c y M_s ampliamente usada para materiales reales es

$$iH_c = (2K_1/\mu_0 M_s)\alpha_K - N_{eff}M_s, \quad (1)$$

donde K_1 es la primera constante de anisotropía y α_K y N_{eff} son parámetros que toman en cuenta la reducción del campo magnetocristalino debido a las inhomogeneidades estructurales del material (tamaño de cristalita, fronteras de cristalita, impurezas, fases secundarias, dislocaciones, etc) y el campo desmagnetizante dado por las irregularidades en las cristalitas, respectivamente [1,4-6].

La coercitividad de las aleaciones tipo RE-Co₅ está controlada por la nucleación de dominios inversos que se forman en las inhomogeneidades del material. Para elevar

el campo de nucleación de los dominios inversos es útil hacer revenido a altas temperaturas para disminuir las imperfecciones cristalinas o reducir el tamaño de las cristalitas para restringir el efecto de las inhomogeneidades a una pequeña fracción de volumen de todo el material [7].

Los métodos comúnmente usados para la síntesis de materiales nanoestructurados son el enfriamiento ultrarrápido mediante la técnica de melt-spinning, el aleado mecánico y recientemente la molienda mecánica [4]. Esta última es una variante del aleado mecánico, ya que en lugar de tomar como materia prima los elementos puros, se procesa la aleación ya formada. Esto provoca la formación de una matriz amorfa bien distribuida, lo que favorece la formación de la fase magnética principal. Generalmente, da lugar a mejores resultados que con el aleado mecánico [8,9]. Este método ha sido utilizado con éxito para la obtención de polvos nanocristalinos con alta coercitividad de varios compuestos intermetálicos [9]. Recientemente, mediante esta técnica se han sintetizado los siguientes compuestos nanocristalinos basados en RE-TM: PrCo_5 [10], $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ [11], $\text{Pr}(\text{Co},\text{M})_7$ (M= Zr, Ti) [12, 13]. En todos los casos se reportan elevados valores de coercitividad.

Entre los materiales del tipo RE- Co_5 , que cristalizan en la estructura hexagonal del CaCu_5 , se encuentra el YCo_5 . Éste combina una inducción de saturación y temperatura de Curie similares a las del SmCo_5 y un valor de campo de anisotropía, H_A (154 kOe), que permite potencialmente el desarrollo de elevada coercitividad [14, 7]. Por lo que puede ser considerado dentro de los buenos candidatos para el desarrollo de superimanes. En este trabajo se reporta el efecto de la molienda mecánica de alta

energía en las propiedades magnéticas, la microestructura, la composición química y el grado de orden cristalino de la aleación YCo_5 .

Materiales métodos

Aleaciones de composición nominal YCo_5 fueron preparadas por fusión de un horno de arco eléctrico con atmósfera controlada de argón (99.999%). Como materiales de partida se utilizó Y en polvo (99.9%) y Co en polvo (95.5%). Las aleaciones fueron fundidas varias veces para lograr una homogeneidad adecuada. La molienda mecánica se realizó en atmósfera de argón en un molino de alta energía de tipo SPEX 8000 con un contenedor cilíndrico y bolas de acero. La relación peso-muestra/peso-bolas fue 1/8 y el tiempo de molienda se varió entre 30 minutos y 8 horas. Para los tratamientos térmicos las muestras se envolvieron en láminas de tantalio de alta pureza (99.99%). Éstos se realizaron en alto vacío ($\times 10^{-5}$ Torr) en ampollas cerradas de vidrio *vycor*, a diferentes temperaturas entre 600°C y 980°C. En todos los casos los tratamientos concluyeron con un temple en agua.

Los patrones de difracción fueron medidos en muestras finamente pulverizadas con un paso de 0.05 grados empleando la radiación $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Con este fin se empleó un difractómetro de la firma Siemens, model D5000, con monocromador de grafito. Las observaciones microestructurales y el análisis químico elemental se realizaron en un microscopio electrónico de barrido JEOL, model JSM-5800 LV equipado, con un sistema de microsonda EDS, model DX prime. Aunque EDS no es una técnica apropiada para hacer una buena determinación del contenido de oxígeno en los espectros se detectó su presencia, por lo que se reportan los valores estimados. La microscopía electrónica de transmisión se efectuó en un microscopio Philips,

modelo CD200. Los ciclos de histéresis a temperatura ambiente se midieron en un magnetómetro vibracional comercial de la firma LDJ, modelo 9600. Éste posee un electroimán que genera un campo magnético máximo, H_{max} , de 16.9 kOe ó 20.0 kOe.

Resultados y discusión

La microestructura característica de la aleación recién fundida fue obtenida mediante electrones retrodispersados sobre la superficie pulida y sin atacar (Fig. 1). En la Tabla I están reportados los resultados del análisis global de composición y para cada una de las fases que se observan en la microestructura. Como se aprecia, para la región mayoritaria (color gris claro) la composición es cercana a la nominal del YCo_5 (Y 16.7 % at., Co 83.3% at.) Sin embargo, es interesante notar que para el análisis global efectuado el contenido de Y en rigor excede ligeramente su proporción con respecto a la relación nominal 1:5, lo que puede estar relacionado con que la aleación recién fundida no sea completamente homogénea. La región minoritaria intergranular que aparece como trazos irregulares (de color gris oscuro), presenta una composición cercada a la del compuesto YCo_2 que es una de las fases estables que aparecen reportadas en el diagrama binario Y.Co [15]. Las partículas circulares más oscuras están principalmente constituidas por Y metálico. Como es de esperar, estos presentan una elevada concentración de oxígeno. En la Fig. 2a se muestran el difractograma y el lazo de histéresis de la aleación recién fundida. En el primero, todas las reflexiones principales pertenecen a la fase YCo_5 , lo que confirma que ésta es la fase mayoritaria que se forma desde el fundido, por lo que disponemos de un buen precursor para su procesamiento por molienda mecánica. En tanto, en el lazo de histéresis se observa que la magnetización no alcanza la saturación, ya que inicialmente la muestra se

encuentra en estado de desmagnetización térmica y el campo máximo aplicado de 16.0 kOe no es suficiente para desplazar y eliminar todas las paredes de dominio y saturar el material. Por esta razón las partículas no llegan a ser monodominio, se mantienen las paredes de dominio que pueden invertir la magnetización con un campo aplicado inverso muy pequeño, dando lugar a la reducida coercitividad observada.

En las Figs. 2b, 2c y 2d se muestran los difractogramas y lazos de histéresis ($H_{\text{máx}} = 16 \text{ kOe}$) para muestras molidas durante 30 min., 4h y 8h, respectivamente. Para 30 min. El ancho de las líneas aumenta sensiblemente y su intensidad se reduce (Fig. 2b).

TABLA I. Resultados del análisis elemental semicuantitativo realizado por EDS para el análisis global de composición y las diferentes zonas que se observan en la aleación YCo_5 recién fundida.

Región	Y (% at.)	Co (% at.)	O (% at.)
análisis global	18.3 ± 0.5	75.5 ± 0.5	5.7 ± 0.5
fase mayoritaria	15.9 ± 0.5	79.4 ± 0.5	4.7 ± 0.5
fase intergranular	29.0 ± 0.5	65.8 ± 0.5	5.1 ± 0.5
partículas circulares oscuras	56.4 ± 0.5	4.2 ± 0.5	39.4 ± 0.5

TABLA II. Resultados del análisis elemental semicuantitativo realizado por EDS para polvos de la aleación YCo_5 recién fundida y polvos molidos durante 30 minutos, 4 horas y 8 horas.

Muestra	Y (% at.)	Co (% at.)	Fe (% at.)	O (% at.)
recién fundida	18.3 ± 0.5	75.5 ± 0.5	-	5.7 ± 0.5
30 min. MM	10.6 ± 0.5	82.2 ± 0.5	0.7 ± 0.5	6.5 ± 0.5
4 h MM	11.2 ± 0.5	79.2 ± 0.5	1.7 ± 0.5	7.9 ± 0.5
8 h MM	10.8 ± 0.5	72.5 ± 0.5	4.3 ± 0.5	12.4 ± 0.5

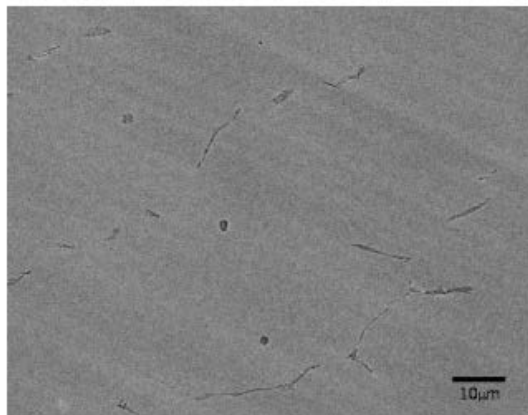


FIGURA 1. Micrografía obtenida por microscopia electrónica de barrido mediante electrones retrodispersados para la aleación YCo₅ recién fundida.

Esto revela la rápida disminución en el tamaño medio de los cristales y la introducción de defectos cristalinos y microtensiones durante la molienda mecánica. En este tiempo de molienda se obtiene un material con cristalitas monodominio con tamaño medio de 13 nm, cuyas direcciones de fácil magnetización se encuentran orientadas aleatoriamente. Un conjunto de estas cristalitas se encontrarán favorablemente orientadas y rotarán con facilidad en la dirección del campo aplicado, dando una mayor magnetización que la muestra recién fundida, para el mismo campo magnético máximo aplicado [7]. Para 4 y 8 horas de molienda el material es prácticamente amorfo desde el punto de vista de los rayos X (Figs. 2c y 2d). En estos dos casos el material se encuentra prácticamente saturado con una magnetización elevada y una menor coercitividad. Este comportamiento se debe al efecto de anisotropía aleatoria a escala atómica que favorece el alineamiento de los momentos magnéticos en la dirección del campo aplicado [5]. En las figs. 2c y 2d, es interesante notar que aproximadamente en $2\theta=44.8^\circ$ se observa una línea ancha de pequeña intensidad que se corresponde con la reflexión más intensa del α -Fe [16]. Es conocido

que los materiales procesados por molienda de alta energía se contaminan con el material de que están hechos el contenedor y las bolas (en nuestro caso con α -Fe) [17]. Como es lógico, la contaminación aumenta con el tiempo de molienda. Ésta es una desventaja inherente al método como tal. El contenido de α -Fe contaminante aparece reportado en la Tabla II. En la misma también aparece el valor estimado para la contaminación con oxígeno que aumenta también con el tiempo de molienda. Por otro lado, la coercitividad ha disminuido de nuevo y la magnetización de saturación ($\frac{3}{4}s = 114 \text{ emu/g}$) alcanza un valor muy elevado a campos relativamente bajos, como resultado de la pérdida de la anisotropía del material, debido a la destrucción del orden cristalino de largo alcance [2].

En la Fig. 3a se presenta la morfología de los polvos que van a ser sometidos al proceso de molienda. Éstos fueron triturados a mano con un mortero de ágata y tamizados con una malla de 177 μm . En las Figs. 3b, c y d, se muestra la morfología que presentan los polvos después de 30 min., 4h y 8h de molienda, respectivamente. Como tendencia, la microestructura es heterogénea y está caracterizada por la formación de aglomerados de forma irregular relativamente grandes (10-20 μm). En apariencia el tamaño de los mismos se reduce con el aumento del tiempo de molienda.

La Fig. 4 muestra el difractograma y el ciclo de histéresis para polvos molidos durante 8 h y tratados térmicamente a 980°C durante 1 min. Resultados similares fueron obtenidos para muestras tratadas a 600°C, 700°C y 800°C. El mismo comportamiento se observó para las muestras molidas durante 4 horas y tratadas a estas temperaturas. En todos los casos se observa la formación de una fase de tipo 2:17 con la estructura romboédrica del $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ [16].

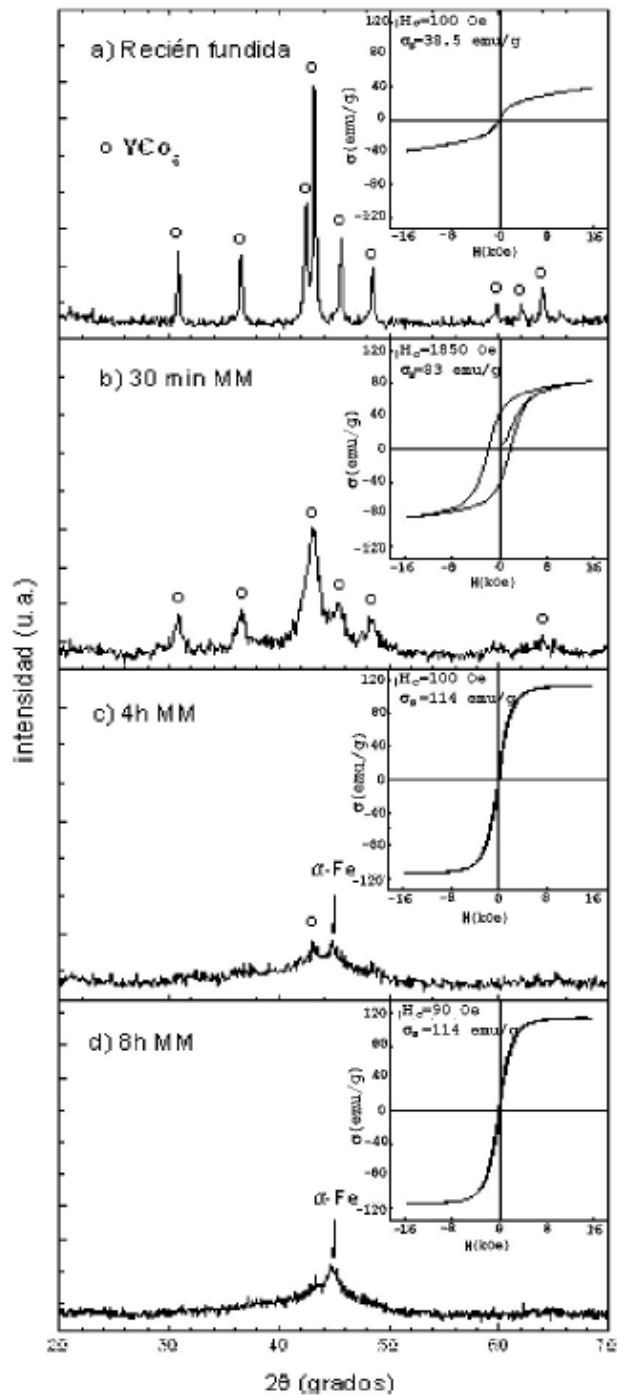


FIGURA 2. Difractogramas obtenidos para la aleación YCo_5 : (a) en estado recién fundido; (b) polvo molido durante 30 minutos; (c) polvo molido durante 4 horas; (d) polvo molido durante 8 horas. Las reflexiones señaladas con un círculo pertenecen a la fase 1:5 mientras que la flecha señala la posición de la línea más intensa para el α -Fe. Los ciclos de histéresis se insertan en la parte superior de cada gráfico.

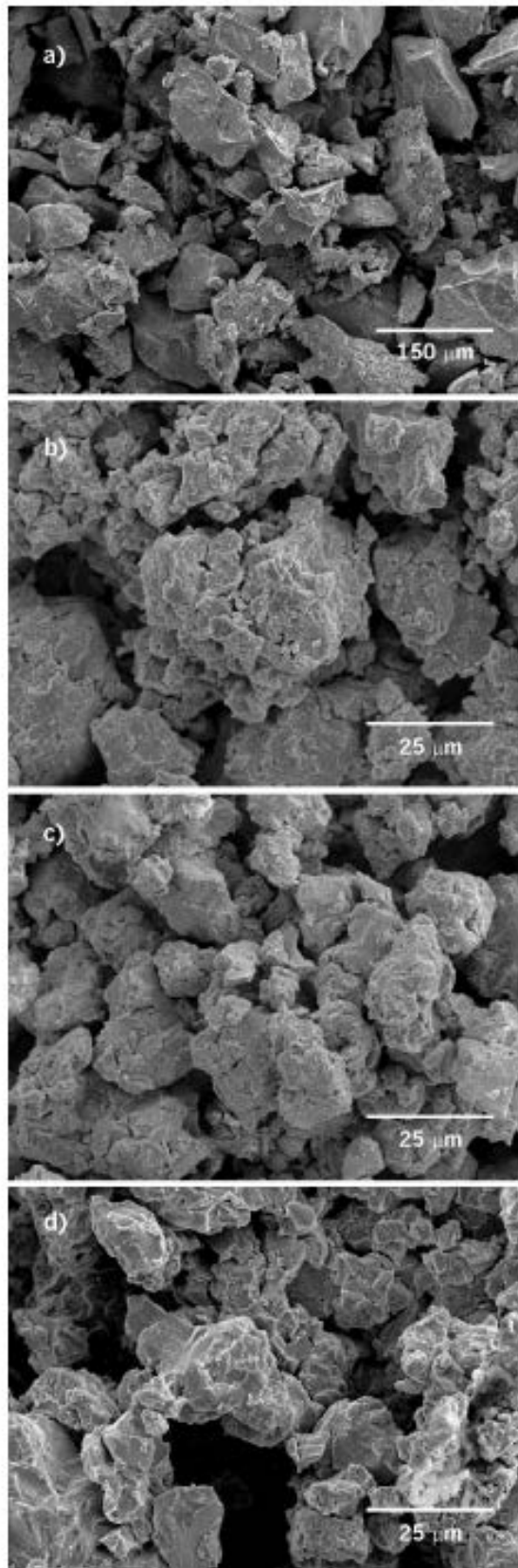


FIGURA 3. Evolución de la morfología para polvos de YCo₅ con el tiempo de molienda mecánica: (a) muestra triturada y tamizada; (b) 30 min. de MM; (c) 4h de MM; (d) 8h de MM.

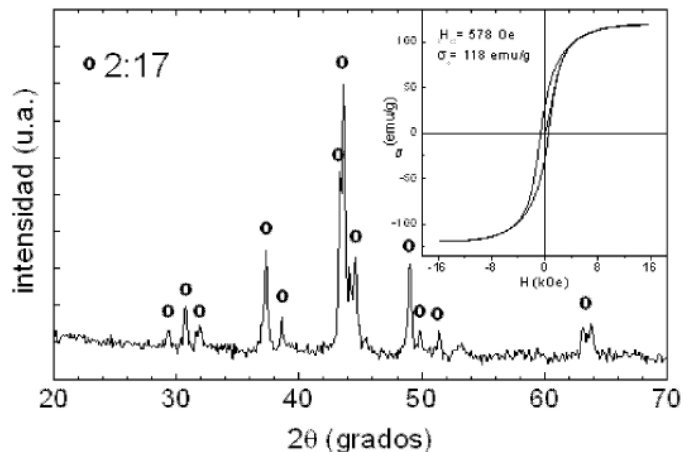


FIGURA 4. Difractograma y lazo de histéresis para polvos de la aleación YCo_5 molidos durante 8 horas y tratados térmicamente a $980^\circ C$ durante 10 minutos. Las reflexiones señaladas pertenecen a una de tipo 2:17 con estructura romboédrica.

Lo anterior es un resultado provocado por el corrimiento de composición química debido a la agregación de α -Fe durante la molienda, ya que éste reacciona rápidamente con el precursor amorfo durante el tratamiento térmico y lleva a la formación de una fase de tipo $Y_2(Co,Fe)_{17}$. Obsérvese en la Tabla II que los polvos molidos durante 4 horas y 8 horas presentan una composición cercana a esta fase (Y 10.5% at., (Co+Fe) 89.5% at.).

El tamaño medio de partícula calculado con la fórmula de Scherrer para el patrón mostrado en la Fig. 4 es de 30 nm. Sin embargo, las muestras presentan una coercitividad bastante pequeña y la magnetización de saturación ($M_s = 118$ emu/g) se alcanza para campos relativamente bajos, ya que la fase Y_2Co_{17} con una ligera sustitución de Co con α -Fe presenta anisotropía planar ($H_A \approx 10$ kOe) [18], por lo que es posible saturar la muestra con el campo aplicado, $H_{m\acute{a}x} = 16:0$ kOe.

Teniendo en cuenta que después de 4 horas de molienda el material es prácticamente amorfo y considerando la cantidad de Fe contaminante que se adiciona,

estimada por EDS, se prepararon aleaciones con la composición corregida $Y_{1.07}Co_5$. Estas aleaciones fueron sometidas a 4 h de molienda y a tratamientos térmicos entre 600 y 900°C. La Fig. 5 muestra el difractograma de polvos tratados a 800°C durante 2.5 minutos y el ciclo de histéresis correspondiente, medido a $H_{m\acute{a}x} = 20$ kOe. En contraste con los resultados presentados anteriormente, en este caso, todas las reflexiones principales se corresponden, tanto por su posición como por su intensidad relativa, con las de la fase hexagonal YCo_5 . Las líneas son anchas como corresponde a la formación de un sistema de partículas finas. El lazo de histéresis no satura, ya que el valor del campo aplicado está por debajo del necesario para saturar el material. Además, esta fase de YCo_5 uniaxial y nanocrystalina, de carácter monodominio, presenta un valor elevado de coercitividad, $iH_c = 7.23$ kOe, lo cual implica un valor mayor del campo aplicado necesario para invertir la magnetización. También se observa un valor de remanencia relativa aumentada $\sigma_r/\sigma_S = 0.75$, debido al acoplamiento entre granos vecinos a través de interacciones de intercambio magnético [7]. En la Fig. 6 se exhibe la micrografía obtenida por microscopía electrónica de transmisión en régimen de campo oscuro. El tamaño medio de grano estimado para la mayor población de partículas fue de 12 nm, aunque se observan algunos aglomerados de partículas de hasta 30 nm en la misma condición de difracción. Este resultado es similar al reportado para el compuesto isoestructural $PrCo_5$ [10].

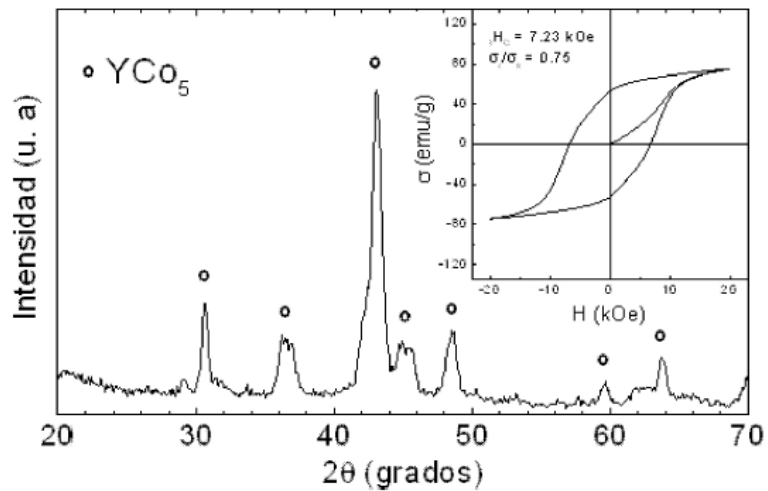


FIGURA 5. Difractograma obtenido para polvos de la aleación $Y_{1.07}Co_5$ molidos 4 h y tratados térmicamente a $800^\circ C$ durante 2.5 min. El lazo de histéresis se inserta en la figura.

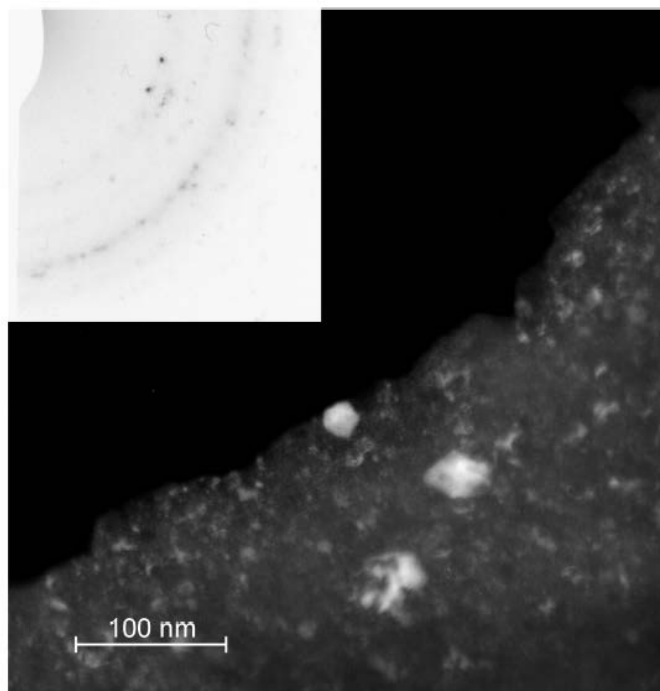


FIGURA 6. Micrografía en campo oscuro obtenida por microscopía electrónica de transmisión para polvos de la aleación $Y_{1.07}Co_5$ molidos 4 h y tratados térmicamente a $800^\circ C$ durante 2.5 min.

Conclusiones

Este trabajo muestra que pueden obtenerse polvos nanocristalinos de composición YCo_5 con elevados valores de coercitividad, utilizando la técnica de molienda mecánica y posteriores tratamientos térmicos seguidos de templado en agua. Las aleaciones recién fundidas de composición YCo_5 son esencialmente monofásicas. La morfología de los polvos molidos muestra como tendencia la formación de aglomerados. El tiempo de molienda mecánica en el cual la aleación de partida alcanza el estado amorfo fue de 4 h. El comportamiento de los lazos de histéresis durante la molienda mecánica reflejan la destrucción del orden cristalino. Durante los tratamientos térmicos arriba de los 600° se forma una fase de tipo $Y_2(Fe,Co)_{17}$, debido a la contaminación con Fe por el desgaste de bolas y el contenedor durante la molienda. El uso de la composición química inicial corregida $Y_{1.07}Co_5$ evita la formación de esa fase y permite la obtención de polvos nanoestructurados de la fase YCo_5 , tamaño medio de cristalita aproximado de 12nm, durante el tratamiento térmico a 800° por 2.5 min de los polvos molidos durante 4 h. Estos polvos nanoestructurados presentan elevadas propiedades magnéticas, $iH_C = 7.23$ kOe y $\sigma_r/\sigma_a = 0.75$ provocadas por el alto campo de anisotropía de la fase YCo_5 y el uniforme tamaño de cristalita nanométrico, de carácter monodominio, desarrollado por la molienda mecánica y el posterior tratamiento térmico.

Agradecimientos

Los autores agradecen a los M. en C. Armando Reyes-Rojas y Enrique Torres-Moye por su apoyo en la medición de los difractogramas. J. L. Sánchez agradece a CONACYT por el apoyo financiero otorgado para realizar su estancia en CIMAV, México (Ref. 010165). J.T. Elizalde Galindo agradece a CIMAV y CONACYT por el

apoyo recibido para realizar sus estudios de posgrado. Este trabajo fue parcialmente financiado por el proyecto CONACYT RG No. G-25422-A.

Referencias

1. G.C. Hadjipanayis, J. Magn. Mater. 200 (1999) 373.
2. B.D. Cullity, Introduction to Magnetic Materials (Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts, 1972).
3. G. Bertotti, Hysteresis in Magnetism, For physicists, Materials Scientists, and Engineers (Academic Press, 1998).
4. O. Gutfleisch, J. Phys. D: Appl. Phys. 33 (2000) R157.
5. R. Skomski, J. Phys.: Condens. Matter, 15 (2003) R841.
6. D. Givord, M.F. Rossignol, Rare Earth Iron Permanent Magnets, Edited by J. M. D. Coey, Clarendon Press-Oxford, (1996).
7. R. Skomski y J.M.D. Coey, Permanent Magnetism, Studies in Condensed Matter Physics, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, (1999).
8. V. Neu y L. Shultz, J. Appl. Phys. 90 (2001) 1540.
9. J.Z.D. Zhang, W. Liu, J.P. Liu y D.J. Sellmyer, J. Phys. D: Appl. Phys. 33 (2000) R217.
10. Z. Chen, X. Meng-Burany y G.C. Hadjipanayis, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 3165.
11. Z. Chen, X. Meng-Burany, H. Okumura y G.C. Hadjipanayis, J. Appl. Phys 87 (2000) 3409.
12. Z. Chen, X. Meng-Burany y G.C. Hadjipanayis, J. Appl. Phys. 87 (2000) 5302.
13. J. Zhang, B. Chen, S. Zhang, Y.Q. Wang y X.F. Duan, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 1418.

<https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/>

14. G. Hoffer y K. Strnat, IEEE Trans. Magn. 2 (1966) 487.

15. T.B. Massalsky (Editor), Binary Alloy Phase Diagrams, second edition, ASM International, vol. 2 (1992) 1259.

16. Powder Diffraction Files, PDF-2, International Centre for Difraccion Data (release 1996).

17. C. Suryanarayana, Progress in Materials Science 46 (2001) 1.

18. A. E. Ray and K. J. Strnat, IEEE Trans. Magn. 8 (1972) 516.

